



HAL
open science

Encapsulation de pigments aluminium par un revêtement polymère pour une application peinture poudre

Nicolas Doreau

► **To cite this version:**

Nicolas Doreau. Encapsulation de pigments aluminium par un revêtement polymère pour une application peinture poudre. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT: . tel-00129354

HAL Id: tel-00129354

<https://theses.hal.science/tel-00129354>

Submitted on 6 Feb 2007

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 : 3044

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **M. DOREAU Nicolas**

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Sujet :

Encapsulation de Pigments Aluminium
par un Revêtement Polymère
pour une Application Peinture Poudre

Soutenue le : 10 Novembre 2005

Après avis de :

Mme E. Bourgeat-Lami
M. J.Y. Chane-Ching

Directeur de Recherche – LCPP, Villeurbanne
Directeur de Recherche – CIRIMAT, Toulouse

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. C. Delmas
Mme V. Héroguez
Mme E. Bourgeat-Lami
M. J.Y. Chane-Ching
M. E. Duguet
M. F. Morvan

Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1
Directeur de Recherche – LCPO, Bordeaux 1
Directeur de Recherche – LCPP, Villeurbanne
Directeur de Recherche – CIRIMAT, Toulouse
Professeur – ICMCB, Bordeaux 1
Responsable Pôle Technique – Toyal Europe, Accous

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier la société TOYAL EUROPE qui, avec le soutien de l'Association Nationale de la Recherche Technologique et le Pôle Environnement Aquitain, a financé ces travaux de thèse. Mes remerciements vont plus particulièrement à Hervé Lelièvre, PDG de la société, pour son implication et son soutien à cette étude.

Je remercie également Jean Etourneau et Claude Delmas, qui se sont succédés à la direction de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour leur disponibilité et leur bienveillance envers l'ensemble des doctorants et l'ensemble de leurs activités scientifiques et extrascientifiques.

Je voudrais saluer d'un grand merci mon directeur de thèse, Etienne Duguet, et mon responsable scientifique au sein de la société, Fabrice Morvan, pour la confiance qu'il m'ont témoigné au cours de ces trois années, pour m'avoir guidé sur les rails de ce travail, pour leur ouverture d'esprit et pour leur bonne humeur. Il était très agréable de travailler avec eux et je ne souhaiterais que continuer.

J'exprime mes sincères remerciements à Elodie Bourgeat-Lami et Jean-Yves Chane-Ching, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leur compétence pour être rapporteurs de ce travail. Je suis sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Je souhaite remercier aussi Valérie Héroguez pour l'intérêt qu'elle a manifesté envers ce travail et sa participation active au jury de thèse.

Je voudrais remercier vivement tous les spécialistes et autres « summités » du monde scientifique qui ont pu faire évoluer cette étude dans le bon sens grâce à leurs nombreux conseils avisés. En premier lieu, Takashi Hoshiya, pour ses connaissances illimitées sur le traitement des pigments aluminium. Francois Lavaud, pour ses compétences polymériques et peinturluriques. Sandrine Payan, pour sa culture corrosioniste qui a été prépondérante. Serge Ravaine, pour sa maîtrise du dépôt de monocouches. Et enfin, Sébastien Vasseur, pour l'étendue de ses connaissances dont il fait profiter les nombreuses personnes qui l'entourent, qu'il continue comme cela ... Je les remercie tous pour leur disponibilité et l'accueil qu'ils m'ont réservé.

J'exprime toute ma gratitude aux personnes qui ont su me former et me faire sentir toute la puissance, les spécificités et surtout les défauts cachés, de leurs techniques de caractérisation. En particulier, mes sincères remerciements à Muriel Alrivie du LCTS, Cathy Denage de l'ICMCB et Elisabeth Sellier du CREMEM, pour les 5142 clichés de Microscopie Electronique à Balayage qui ont servi à cette étude. Merci à Michel Schappacher et Baptiste Guillemet du LCPO pour la chromatographie d'exclusion stérique. Un merci bien spécial à Lydia Raison et Jean-Louis Bobet de l'ICMCB pour la granulométrie. Et enfin, que Didier Cambot de la société Toyal Europe trouve dans ces mots toute la sympathie que je lui porte. Aussi bien pour le temps qu'il a passé à me faire partager la grande diversité de ses connaissances techniques et empiristes sur les pigments aluminium et leurs caractérisations, que pour toutes les autres discussions passionnantes qu'il a bien voulu partager.

Je souhaite remercier très chaleureusement mes stagiaires préférés Cécile Girardot et Julien Pinaud pour leur gentillesse, leur bonne volonté, leur enthousiasme à la paillasse et surtout pour

m'avoir supporté. Je leur souhaite de finaliser leur formation dans les meilleures conditions possibles et que le futur leur réserve plein de succès.

Toute ma reconnaissance va également à l'ensemble du personnel de la société Toyal Europe. En particulier à l'équipe R&D, et notamment Francois Lavaud, Didier Cambot, Francois Salanouve et Mohamed Loubane, et le service Contrôle, qui m'ont accueilli, par intermittence, et toujours très chaleureusement. Je les remercie pour leur disponibilité et pour tous les services rendus.

J'aimerais aussi tirer ma révérence à l'ensemble du Groupe Matériaux Hybrides de l'ICMCB, et en particulier à Mona Tréguer, Marie Hélène Delville, Guy Campet, Lydia Raison, Anne Le Nestour, Iyad Saadeddin, Hyun Jung, Stéphane Mornet, Isabelle Litas, Mathieu Quintin, Sandrine Duluard, Sébastien Vasseur, Adeline Perro, Thomas Delclos et Roland Benoît, et aussi Josik Portier, Bertrand Héroult, Jean-Francois Lahitte, Cécile Girardot, Julien Pinaud, Charlotte, Christina, Pierre-Vincent et Maëlle. Qu'ils trouvent ici toute ma sympathie et un grand merci à Anne et Hyun pour m'avoir supporté (... je comprends que c'est dur !) dans ce bureau si chaleureux, et à tous pour m'avoir fait tant rigolé et pour avoir écouté si longtemps toutes les inepties qui sortent malencontreusement de mon organe buccal.

Je ne saurais oublier toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ces trois années et qui ont contribué à en faire des moments inoubliables, et des années si formatrices et enrichissantes.

A commencer par l'ensemble des chercheurs et du personnel de l'ICMCB.

En particulier Alain, François, Graziella, Manuel, Jean-Marc, le Toulou, Fabienne, Marie-France, Christine, Gérard, Sandrine, Olivier, Cathy, Jacques et l'ensemble du service infrastructure, Eric, Stan, Olive, Titi, Loïc ... Qu'ils restent tous des boulistes dans leur cœur !

Sans oublier de grands regrets de quitter (mais peut-être pas tout de suite... qui sait ?) les meilleurs doctorants et post-doctorants de l'univers, Hélène, les Nicos, Carine, Vincent, Christophe, Inhar, Christine, José, Cécile, Florent, Yohann, Cédric, Astrid, Magali, Sandy, Fred, Myriam, Sam, Cathel, Gégé, Laetitia, Jean, Sabine, Denis, Glenn, Maxime...

Un grand merci tout spécial à tous les bénévoles de l'ASDEPIC (« Longue Vie à l'ASDEPIC ») ;

Et aussi à Isa, Marc, Cédric, Nat' (la « Mère » des Michels) ;

Et aux différentes équipes qui se sont succédées à l'ADOC et au BDE de l'ENSCP.

Une spéciale dédicace au Bureau de l'AICPB, Gérard, Yves, Tof, Luc, Mathieu, Xavier, Laurent, Cédric, Alx, Chech' et surtout Isabelle, pour supporter tous ces mecs ;

Sans oublier Aurélie, Vincent, Gwen, Bernard, Chantale, Guy, Colash, Taillac' et Sandrine pour leur gentillesse sans faille (comme Guy Defaye ... l'homme sans faille).

Une pensée émue aux partenaires des Quiz du Frog et du Tititwister ;

A l'équipe de foot du CAES, Ahmed, les Stéphanes, Rénal, Patrick, Manu, Sam, Etienne, les Nicos, Benj', Olive, les Cédrics, Seb, Gégé, Thomas, Marc, Bertrand, Loïc, Tariq, FX, ... et tous les autres ;

Aux acolytes de l'Austin ;

A Paulo, qui fait les plus merveilleuses pizzas du monde, et qui font tenir toute une nuit ;

A mon baby-sitté préféré, Matéo ;

A M. et Mme Bonnemazou de l'Auberge Cavalière d'Accous (c'est loin, mais c'est divin !!!) ;

Aux loueurs de Canoe et de Kayak en mer ;

Aux fabricants de palets ;

Aux basketteurs professionnels de la X Team ;

Aux fans toujours plus nombreux de la Michel attitude...

Et enfin que...

Les fantastiques Bretons voyageurs, Marie-Françoise (merci Maman), Seb, Vanessa, Davy (El Paletor), Sandra, Guillaume, Marianne, Mickael, Gaetan, Novine, Mona (la tout' petite), Sylvain, Bénédicte, Noëlle, Pierre, Alix, Mari ;

Les pros du camping, de la visite urbaine et du voyage à pas cher, Pti Mat, Tof', Seb, Lolove, Lologue, Cathy et Sophie ;

Les participants aux WEZD, Alx (Alfred), Kaka (Christine), Cédric (Pierre-Cyril), Lucie (Géraldine), Marco (Jean-Marc), Steph' (Régine) et Bapt' (José)

Et la petite Lili

...Soient tous assurés de ma profonde reconnaissance, pour tous ces bons ou moins bons moments, ces rigolades et leur grande amitié.

Avant de finir quelques miaouseries à Michel Blanco et Michel Noirot et l'ensemble des Michels.

*Et pour conclure, je dirais à tous ceux que j'ai oublié que j'essaierais de réparer cet oubli un jour !
Merci à tous.*

Sommaire

Sommaire	<i>i</i>
Contexte de l'Etude	1
Introduction	2
Chapitre I : Des pigments aluminium à la métallisation des peintures poudres	9
I. Généralités sur les pigments	9
I.1. Les différents types de pigments	9
I.2. Les pigments aluminium	10
I.2.a. La morphologie des pigments aluminium	13
I.2.b. Des pigments aux propriétés optiques des films de peinture	14
I.2.c. Considérations générales vis-à-vis des revêtements métallisés	15
II. Marchés actuels et en émergence	16
II.1. Des peintures solvantées aux peintures « vertes »	16
II.1.a. Aspects environnementaux et réglementaires	16
II.1.b. Aspects sanitaires et coûts pour l'entreprise	18
II.1.c. Les nouveaux types de peintures	19
II.1.d. Adaptation à ces nouveaux marchés	20
II.2. Les peintures poudres	21
II.2.a. Les différents types de peinture poudre	21
II.2.b. L'application	23
II.3. Spécificités liées à l'utilisation des pigments aluminium dans les peintures poudres	24
II.3.a. Incidences liées au mélange	24
II.3.b. Incidences liées à l'application	24
III. Utilisation des pigments aluminium dans les peintures poudres	25
III.1. Les procédés de mélange	26
III.2. Modifications des propriétés des pigments aluminium	27
IV. Traitements des pigments aluminium adaptés pour les peintures poudres	28
IV.1. L'encapsulation par la silice	28
IV.2. L'encapsulation par un polymère organique	28
IV.2.a. Procédés par mélange	28
IV.2.b. Traitements spécifiques	29
IV.2.c. Polymérisation en dispersion	29
IV.2.d. Adsorption de composés réactionnels	30
IV.2.e. Polymérisation en solution	31
IV.2.f. Polymérisation en milieu hétérogène	33
V. Résumé et conclusions	35
Chapitre II : Inhibition de la corrosion des pigments aluminium par les ions persulfate	43
I. Rappels généraux sur les phénomènes d'oxydation et de corrosion de l'aluminium et en particulier dans l'eau	43
I.1. La corrosion	43
I.2. La corrosion en milieu aqueux	44
I.3. Le comportement de l'aluminium en milieu aqueux	44
I.3.a. Formation de la couche de passivation	45

I.3.b.	Stabilité de la couche de passivation dans l'eau	46
I.3.c.	Mécanisme de la piqûration	48
I.4.	Traitements de surface pour les pigments aluminium	49
I.4.a.	Traitements par adsorption	49
I.4.b.	Traitements par passivation ou oxydation ménagée	50
I.4.c.	Traitements par encapsulation	50
II.	Traitement des pigments aluminium par les ions persulfate	50
II.1.	Identification des espèces mises en jeu	52
II.1.a.	Décomposition des ions persulfate dans l'eau	52
II.1.b.	Couples redox	53
II.1.c.	Mise en œuvre des premiers tests de gassing	54
II.2.	Influence de la nature du persulfate	56
II.3.	Influence du rapport $R = m_{\text{persulfate de potassium}} / m_{\text{aluminium}}$	58
II.3.a.	Evolution du dégazage en fonction de R	58
II.3.b.	Evolution du pH en fonction de R	59
II.3.c.	Evolutions de la morphologie des particules	61
II.4.	Influence de la concentration en aluminium et du rapport $R' = m_{\text{persulfate de potassium}} / S_{\text{aluminium développée}}$	64
II.5.	Influence du pH initial de la solution	68
II.6.	Influence de la température	68
II.6.a.	Evolution du pH en fonction de la température	68
II.6.b.	Evolution de la morphologie des particules	69
II.6.c.	Evolution de la concentration en fonction de la température	71
III.	Proposition d'un mécanisme	72
III.1.	En l'absence de persulfate	72
III.2.	Cas des faibles quantités de persulfate ($R < 0,5\%$)	72
III.3.	Cas des quantités intermédiaires (R proche de 1%)	73
III.4.	Cas des grandes quantités de persulfate ($R \gg 1\%$)	74
III.4.a.	Interprétation des courbes de pH	74
III.4.b.	Interprétation des courbes de gassing	75
III.5.	Bilan	76
IV.	Conclusion	78

Chapitre III : De la polymérisation en émulsion à l'encapsulation de pigments aluminium _____ **83**

I.	Rappels bibliographiques	84
I.1.	La polymérisation en émulsion et la production de latexes	84
I.2.	L'application de la polymérisation en émulsion à l'encapsulation	86
I.2.a.	Les différentes stratégies pour améliorer l'encapsulation	87
I.2.b.	Bilan	90
I.3.	Application à l'encapsulation de pigments aluminium	90
I.3.a.	Importance de la taille	90
I.3.b.	Opportunité d'effectuer un traitement de surface	91
I.3.c.	Considérations vis-à-vis de l'acide gras et du white spirit contenu dans la pâte	91
I.3.d.	Considérations vis-à-vis des propriétés optiques	92
I.3.e.	Considérations vis-à-vis de l'encapsulation	92
II.	Préparation des pigments avant dispersion	92
II.1.	Techniques de préparation	93
II.1.a.	Séchage complet des pigments	93
II.1.b.	La substitution de solvant	93
II.1.c.	La substitution de solvant et la préparation pour la polymérisation en émulsion	94
II.1.d.	Séchage de la pâte substituée	94
II.2.	Méthodes de caractérisation des préparations	94
II.2.a.	Mesures colorimétriques après application en formulation de contrôle	94
II.2.b.	Détermination de la répartition granulométrique	95
II.3.	Validation de la méthode de préparation	96
II.4.	Conclusions	101

III.	Description du procédé d'encapsulation	101
III.1.	Dispositif de synthèse	101
III.2.	Procédé initial	101
III.3.	Considérations générales vis-à-vis des réactifs	102
III.3.a.	Le tensioactif	102
III.3.b.	L'amorceur	103
III.3.c.	Le monomère	103
III.4.	Premières encapsulations	105
III.4.a.	Préparation de la dispersion	105
III.4.b.	Observations et interprétations	107
III.4.c.	Modifications du protocole	110
IV.	Caractérisation des pigments encapsulés	111
IV.1.	Détermination des taux de conversion et des rendements	111
IV.2.	Caractérisation de la morphologie et de la texture de la surface	113
IV.3.	Caractérisation de l'agglomération	113
IV.3.a.	Analyses granulométriques	113
IV.3.b.	Analyses colorimétriques	114
IV.3.c.	Microscopie Electronique	114
IV.4.	Caractérisation de la résistance chimique	115
V.	Influence de certains facteurs sur les conditions d'encapsulation	116
V.1.	Optimisation des conditions de dispersion	116
V.2.	Etude des taux de conversion du monomère	116
V.2.a.	Influence de la quantité d'amorceur	117
V.2.b.	Influence de la nature du monomère	117
V.2.c.	Influence des ajouts complémentaires de persulfate	117
V.2.d.	Influence des ajouts d'AIBN	119
V.2.e.	Influence de la température	119
V.2.f.	Bilan	120
V.3.	Etude de l'agglomération	120
V.3.a.	Cas des systèmes sans réticulant	120
V.3.b.	Cas des systèmes avec réticulant	122
V.3.c.	Bilan	122
V.4.	Etude de la morphologie du film polymère	122
V.4.a.	Influence de la nature des monomères	123
V.4.b.	Stratégies visant à augmenter la quantité de polymère formé	123
V.4.c.	Stratégies visant à augmenter la miscibilité entre polymères	127
V.4.d.	Combinaison des différentes stratégies	129
V.4.e.	Bilan	130
V.5.	Etude de la résistance chimique	130
V.5.a.	Influence de la quantité de persulfate utilisée	130
V.5.b.	Influence du recouvrement par le polymère	131
V.6.	Mécanisme de formation de la couche polymère	132
V.6.a.	Processus de nucléation	132
V.6.b.	Croissance de la couche polymère	133
V.6.c.	Interprétation	136
V.6.d.	Proposition d'un nouveau mode opératoire	139
VI.	Application des pigments encapsulés en formulation peinture poudre	140
VII.	Conclusion	141
	<i>Bilan et perspectives</i>	<i>149</i>
	<i>Annexe 1 : Références Bibliographiques</i>	<i>157</i>
	<i>Annexe 2 : Liste des Figures</i>	<i>163</i>
	<i>Annexe 3 : Liste des Tableaux</i>	<i>169</i>

Contexte de l'Etude

La société **TOYAL EUROPE** est une PME de 145 personnes qui dégagait un chiffre d'affaires de 25,3 millions d'euros en 2004. Elle est spécialisée dans la production de poudres et de pâtes d'aluminium. Les poudres sont destinées à des applications énergétiques comme les boosters de fusées tandis que les pigments sont utilisés dans certaines applications peinture et encre, et notamment pour les revêtements automobiles. Le site de production est basé dans la vallée d'Aspe (64 - Accous), à deux pas du Parc National des Pyrénées, et est traversé par le gave d'Aspe (*cf.* photo ci-contre).



Consciente de l'importance de l'innovation pour se développer et intégrer de nouveaux marchés, elle a une politique active de **recherche et de développement**. Située dans un environnement privilégié, elle cherche notamment à développer des produits en adéquation avec les nouveaux types de peintures plus respectueuses de l'environnement : les peintures à l'eau et les peintures en poudre. Dans ce cadre, depuis plusieurs années, elle établit des collaborations avec des centres de recherche en Région Aquitaine. La plus étroite est développée avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) qui développe de nombreuses compétences dans le domaine des matériaux. Les travaux réalisés lors d'un premier contrat CIFRE avaient permis de développer un traitement spécifique pour les peintures à l'eau. En s'appuyant sur un brevet déposé en collaboration entre la société, le CNRS et l'Université Bordeaux 1, le procédé a été transféré jusqu'à la phase industrielle. Fort de cette expérience, une deuxième **convention CIFRE** a été établie entre ces deux organismes afin de développer un produit spécifique aux peintures en poudre. Pour cela, nous avons reçu le soutien financier de la Communauté Européenne par l'intermédiaire du Pôle Environnement Aquitain (PEA).

Introduction

Sur le marché des peintures métallisées, l'avantage écologique des peintures en poudre, sans solvant, est actuellement contré par son manque de compatibilité avec les pigments métalliques, et en particulier les pigments aluminium. Pour y remédier des traitements de surface à base de polymère sont une voie privilégiée et déjà éprouvée par les professionnels de la peinture. Seulement, la plupart de ces traitements emploient des solvants. Une approche originale, initiée lors des travaux de collaboration précédents entre la société TOYAL EUROPE et l'ICMCB, consiste alors à réaliser cet enrobage en milieu aqueux, par une technique dérivée de la polymérisation en émulsion. Une approche originale, car ce milieu n'est traditionnellement pas employé par les utilisateurs d'aluminium. Il présente en effet le risque de corroder l'aluminium et donc de limiter les performances optiques et en particulier réfléchissantes des objets traités. L'enjeu est alors double de **développer un procédé de traitement plus propre pour une application propre.**

Dans ce manuscrit, nous présentons les résultats acquis au cours de cette étude sur le développement d'un nouveau procédé d'encapsulation de particules d'aluminium.

Une première partie présentera de manière détaillée les matériaux pigmentaires dont il est fait objet. Nous préciserons ensuite le **contexte technique et industriel** qui conduit au développement actuel des peintures poudres, ce qui nous amènera à montrer dans quelle mesure de nouveaux pigments doivent être développés. Ce constat nous amènera à décrire les différents types de traitement qui ont déjà été développés, voire industrialisés. Nous concluons ensuite sur l'originalité du procédé que nous avons choisi de développer en milieu aqueux. Nous rappellerons alors les conditions nécessaires à mettre en oeuvre pour obtenir des effets optiques optimaux et définir les paramètres critiques qui sont en jeu dans ce procédé, et qui seront donc étudiés par la suite.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à la problématique de la **stabilité des particules** d'aluminium dans l'eau à température de polymérisation. Un des principaux avantages du procédé retenu réside en effet dans l'utilisation d'un seul et même composé permettant d'inhiber temporairement la corrosion de l'aluminium et d'amorcer la polymérisation : il s'agit d'ions persulfate. Cette interaction inhibitrice n'étant pas décrite dans la littérature, un des points essentiels de l'étude a consisté à comprendre les phénomènes mis en jeu suivant les différents paramètres physico-chimiques du procédé, notamment la température, le pH et les concentrations des deux composés. A partir de là, des conditions optimales ont été trouvées pour un

grade donné. Ensuite, une étude a été effectuée sur différents grades pour tenter de définir une loi de comportement plus générale. Ces différents éléments ont alors permis de proposer un mécanisme global d'interaction entre les pigments aluminium et les ions persulfate dépendant essentiellement du rapport de concentration entre ions persulfate et aluminium.

Dans une troisième partie, nous considérerons plus précisément **l'étape de polymérisation**. S'appuyant sur la connaissance des procédés de polymérisation en émulsion appliqués à l'encapsulation, une stratégie spécifique a été développée pour l'enrobage des pigments aluminium. Il s'agit en particulier de déterminer les conditions adéquates pour recouvrir les pigments d'un film polymère uniforme tout en conservant des propriétés optiques optimales. Pour cela, la spécificité morphologique de ces paillettes doit être conservée. C'est pourquoi, les critères d'agglomération des pigments ont été étudiés et les paramètres influents déterminés. De plus, les rendements de l'encapsulation et l'uniformité du film polymère ont aussi été appréhendés dans le but de déterminer des conditions optimales pour encapsuler chaque particule isolément et complètement. L'étude des facteurs déterminants pour ces différents paramètres nous a permis en outre de proposer un mécanisme de formation de la couche polymère en surface des pigments, qui nous a conduit à définir une stratégie finale qui nous semble prometteuse. D'autre part, des caractérisations en formulation peinture poudre ont été effectuées pour valider le système proposé et pouvoir le comparer avec les produits existants.

Enfin, pour conclure, nous ferons un bilan des divers résultats établis et nous présenterons des pistes de travail qui permettraient de compléter cette étude. Nous insisterons notamment sur les éléments qui nous semblent essentiels de connaître ou de vérifier afin d'envisager une future application industrielle.

Chapitre I :

Des pigments aluminium

à la métallisation

des peintures poudres

Chapitre I : Des pigments aluminium à la métallisation des peintures poudres

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter les principaux aspects techniques liés à l'utilisation des pigments aluminium sur les marchés de la peinture industrielle. Nous resituerons donc tout d'abord les pigments aluminium parmi les matériaux pigmentaires en général, puis nous préciserons leur mode de production et leurs principales propriétés qui conditionnent les utilisations qui en sont faites dans les peintures.

Dans le cadre de notre étude, nous intégrerons la problématique des peintures en poudre vis-à-vis des considérations environnementales actuelles. Pour bien comprendre les spécificités liées à l'utilisation de peintures métallisées en poudre, nous reviendrons sur les interactions importantes entre ces matériaux et les procédés qui sont employés pour les fabriquer et les appliquer. Enfin nous présenterons les diverses évolutions techniques qui ont permis de développer les pigments aluminium utilisés jusqu'à maintenant. Nous nous baserons alors sur leurs limites pour conclure sur la stratégie adoptée afin de développer une solution qui nous paraît adaptée.

I. GENERALITES SUR LES PIGMENTS

I.1. LES DIFFERENTS TYPES DE PIGMENTS ⁽¹⁾

Trois types de pigments peuvent être distingués suivant la nature de leur interaction avec la lumière visible (cf. Tableau 1).

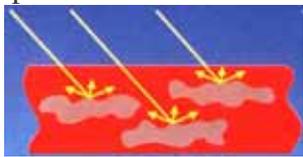
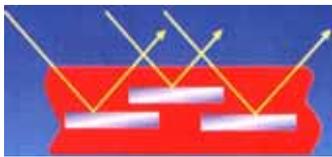
Type	Pigments absorbants/diffusants	Pigments réfléchissants	Pigments à interférences
Principe	Absorption dans un ou plusieurs domaines du spectre ou diffusion. 	Réflexion de la lumière (effet miroir). 	Réflexions et transmissions multiples par les couches du matériau. 
Effet	Coloré ou incolore.	Métallique.	Multicolore (variation avec l'angle d'observation).
Matériaux	Oxydes.	Métaux.	Composés multicouches.
Exemples	- Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ - TiO ₂ , Al ₂ O ₃	Aluminium, cuivre, zinc, or, argent	Substrats (mica, silice, alumine) recouverts de couches d'oxydes d'indice de réfraction élevé.

Tableau 1 : Les différents types de pigments et leurs interactions avec la lumière.

Suivant leur composition, les pigments peuvent combiner une ou plusieurs de ces propriétés. Ainsi, la plupart des oxydes sont avant tout des pigments absorbants comme les pigments rouges d'oxyde de fer (Fe_2O_3). Les particules lamellaires métalliques ont un fort pouvoir réfléchissant et peuvent néanmoins absorber une partie du spectre à l'image des paillettes de cuivre qui réfléchissent avec une coloration tendant vers le rouge ou les paillettes d'or vers le jaune. Ensuite, la combinaison de couches d'oxydes déposées sur des substrats fins, transparents ou métalliques, permet d'obtenir une gamme variée d'effets d'interférences. Enfin, le traitement d'un pigment à interférences par une couche colorante, suffisamment fine pour ne pas couvrir l'effet d'interférences, permet d'obtenir un effet bicolore⁽¹⁾. D'une manière générale, pour obtenir des effets complexes et suivant la coloration et l'éclat souhaités, plusieurs stratégies peuvent être adoptées : soit différents types de pigments peuvent être combinés au moment de la formulation (par exemple l'emploi de pigments aluminium et de pigments rouge pour obtenir un rouge métallisé), soit un seul peut être utilisé, après traitement d'un pigment initial (par exemple le dépôt de pigments rouge en surface de pigments aluminium pour obtenir aussi un rouge métallisé).

I.2. LES PIGMENTS ALUMINIUM ⁽²⁾

Pour en revenir aux pigments métalliques, un bref historique nous permettra de mieux comprendre pourquoi les pigments aluminium sont principalement utilisés aujourd'hui pour obtenir ces effets métalliques.

Depuis le temps des pharaons, des feuillets d'or produits par laminage du métal massif sont utilisés pour recouvrir d'autres matériaux « plus ternes ». Cette méthode est encore employée pour les ornements extérieurs et notamment pour la rénovation de monuments historiques. Cependant ce matériau laminé est difficile à manipuler. L'utilisation de fines particules du même métal dans un liant adapté permet d'obtenir un effet comparable tout en facilitant nettement la phase d'application. C'est cette découverte qui fût à l'origine du développement de l'emploi de paillettes.

Le coût trop élevé de l'or favorisa l'apparition et le développement d'autres poudres métalliques « nobles » présentes à l'état naturel tels que l'argent ou le cuivre. L'aluminium n'est apparu qu'au XIX^{ème} siècle avec la mise au point des traitements de la bauxite : l'oxyde d'aluminium, qui en représente 40 à 50 % en poids⁽³⁾, est extrait puis réduit par voie électrochimique pour produire de l'aluminium. Ce matériau est alors entré en concurrence avec l'argent pour ses propriétés réfléchissantes. Son essor a ensuite été étroitement lié au développement de procédés d'atomisation (*cf.* Figure 1). Et ce n'est qu'à partir de ce moment que les pigments aluminium tels qu'on les connaît actuellement sont apparus.

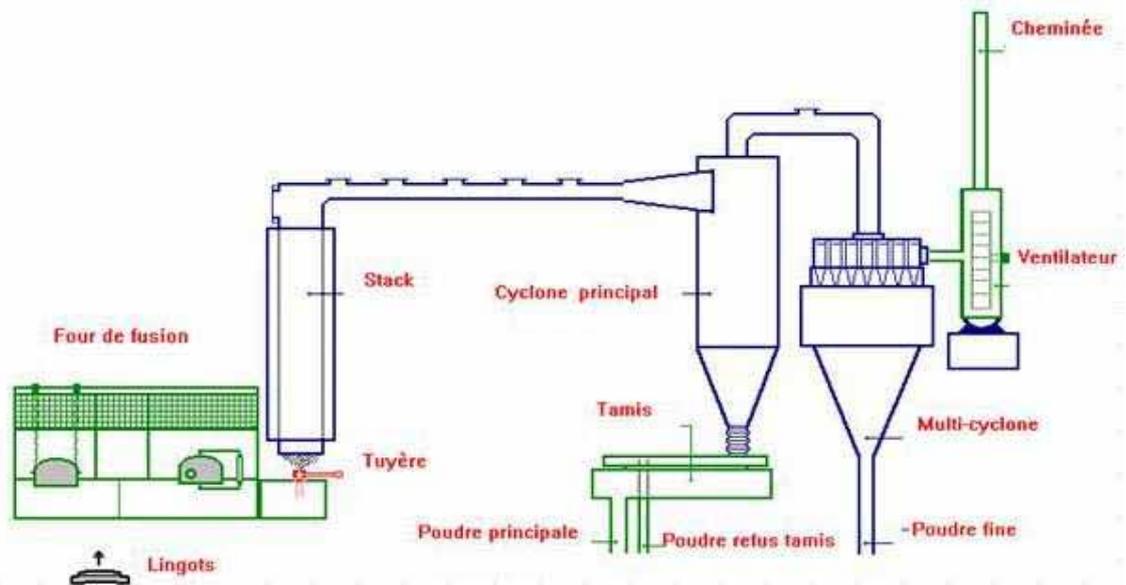


Figure 1 : Représentation schématique d'une chaîne de production de poudres d'aluminium. (Source : Toyal Europe)

Le procédé majoritairement employé par les producteurs de pigments aluminium se base sur celui de Hall, breveté pour sa première variante en 1926⁽⁴⁾, et qui n'a pas vraiment évolué depuis. Il repose sur la déformation plastique subie par la poudre d'aluminium dans un broyeur à billes (cf. Figure 2). Le broyeur entraîne les billes qui, en retombant, viennent aplatir les particules aluminium jusqu'à former des particules de très faible épaisseur. La mise en œuvre de ce procédé repose sur l'utilisation de trois composants :

- la **poudre d'aluminium** qui est broyée,
- un **solvant**, généralement du white spirit, permettant d'éviter les phénomènes d'oxydation par l'air et l'humidité ambiante, et ainsi de limiter les risques d'explosion dûs à l'oxydation brutale et incontrôlée des paillettes. Il présente en outre un point flash suffisamment élevé pour ne pas s'enflammer spontanément sous l'effet de la chaleur produite lors du broyage.
- un **agent lubrifiant**, pour éviter le soudage à froid des particules d'aluminium. Il vient s'adsorber en surface des pigments pour former une couche lubrifiante et protectrice contre l'oxydation. Il s'agit habituellement d'acides gras, et plus spécifiquement d'acide oléique ou stéarique.

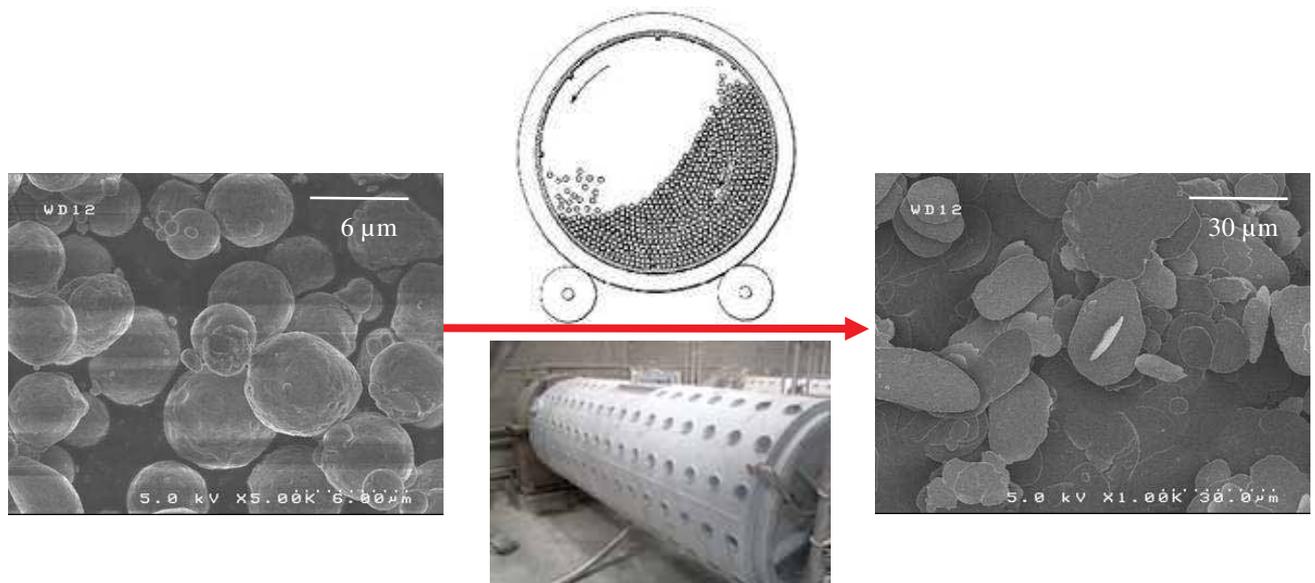


Figure 2 : Représentation d'un broyeur à billes (au centre) utilisé pour passer d'une poudre d'aluminium (cliché MEB de gauche) à des pigments aluminium (cliché MEB de droite).

Comme nous le verrons par la suite, les propriétés optiques du grade élaboré dépendent fortement de la morphologie des particules produites. Cette morphologie est en grande partie liée au contrôle de la répartition granulométrique de la poudre de départ et à celui des conditions de broyage : vitesse de rotation, durée du broyage, diamètre et quantité de billes. Ainsi, un temps de broyage trop long peut conduire à « casser » les particules devenues trop fines et à créer des particules de plus petit diamètre modifiant la répartition granulométrique et les propriétés optiques résultantes.

Après broyage (*cf.* Figure 3), la coupe granulométrique correspondant au grade produit est sélectionnée par tamisage en milieu solvanté et l'excès de solvant présent est éliminé par filtration. Une pâte épaisse est alors obtenue (environ 20% en masse de matière volatile) : le gâteau. Ce gâteau est ensuite débattu, puis homogénéisé par malaxage, enfin son taux de solide et sa couleur sont ajustés selon les spécifications du grade désiré. Le white spirit peut aussi être échangé par un autre solvant suivant l'application désirée, comme pour des applications en milieu aqueux pour lesquelles des solvants miscibles avec l'eau sont préférés. En outre, pour ce type de peintures, les pigments doivent généralement être traités par divers additifs. Ainsi, pour limiter les réactions d'oxydation de l'aluminium, des agents anti-corrosion sont utilisés. Et pour améliorer la compatibilité de surface avec la peinture aqueuse, des tensioactifs spécifiques sont employés.

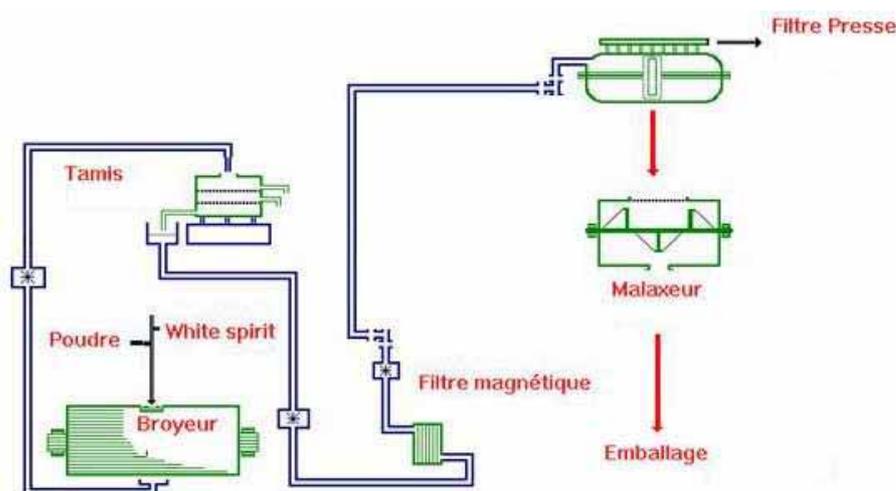


Figure 3 : Représentation schématique d'une ligne de production de pâte d'aluminium (début de ligne en bas à gauche – flux de produit en trait bleu). (Source : Toyal Europe)

I.2.a. La morphologie des pigments aluminium

Les pigments aluminium ont une forme spécifique qui est à l'origine de leurs autres dénominations sous forme de paillettes (« petite lamelle d'une matière brillante utilisée pour orner certaines étoffes »⁽⁵⁾), ou en anglais *lamellar pigments* ou *flakes*. Leur plus grande dimension varie ainsi de 0,5 à 200 microns. Ils sont caractérisés par un facteur de forme compris entre 1/10 et 1/200, qui correspond au rapport entre l'épaisseur et le diamètre moyen des particules, soit une épaisseur variant de 0,1 à 2 micromètres.

Si les premiers pigments élaborés en 1930 avaient des formes irrégulières à l'image de *corn flakes*, la maîtrise des conditions de broyage permet actuellement de contrôler leur morphologie (cf. Figure 4) :

- **régularité et homogénéité de l'épaisseur** : ainsi les grades les plus épais peuvent être utilisés dans des procédés d'application où ils sont soumis à de fortes contraintes mécaniques susceptibles de les déformer s'ils sont trop fins (problèmes de circulation des peintures) ;
- **régularité des contours** : certains grades dits lenticulaires ou sphériques possèdent un périmètre régulier ce qui les distingue des grades lamellaires qui possèdent des contours plus ou moins déchiquetés.

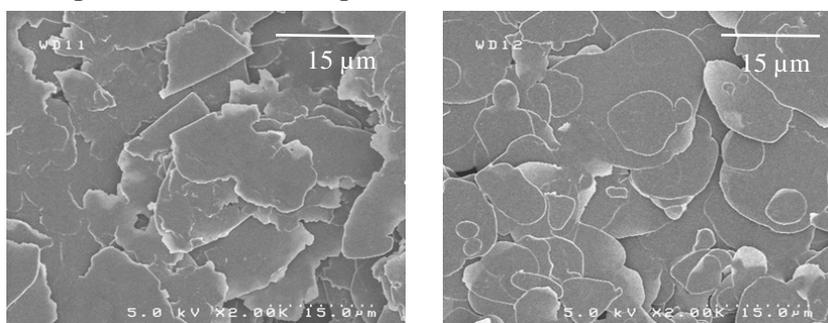


Figure 4 : Observations MEB de pigments de différentes morphologies. A gauche : pigments lamellaires (grade 8161). A droite : pigments lenticulaires (grade F795).

I.2.b. Des pigments aux propriétés optiques des films de peinture^(2,6,7)

Les propriétés réfléchissantes des paillettes d'aluminium confèrent aux peintures une coloration argentée. En réalité, après application, la morphologie spécifique des particules conditionne leur orientation dans le film, parallèlement au substrat. Un effet coopératif est ainsi obtenu entre toutes les paillettes qui réfléchissent la lumière dans la même direction (cf. Figure 5).

Deux types de pigments sont alors usuellement distingués : les pigments non-pelliculants (*non leafing*) qui se répartissent de manière homogène dans toute l'épaisseur de la couche de peinture après séchage, et les pigments pelliculants (*leafing*) qui se placent à l'extrême surface du film formé. Les premiers peuvent être utilisés en présence de pigments colorés afin d'obtenir par effet de réflexion et d'absorption une coloration métallisée, alors que les seconds conduisent par recouvrement entre les pigments à un effet très réfléchissant qui rend inefficace (et donc superflu) l'utilisation de pigments colorés. Cette différence de comportement, encore mal expliquée, est liée à la nature de l'acide gras utilisé durant le broyage et à la formulation de la peinture⁽⁷⁾.

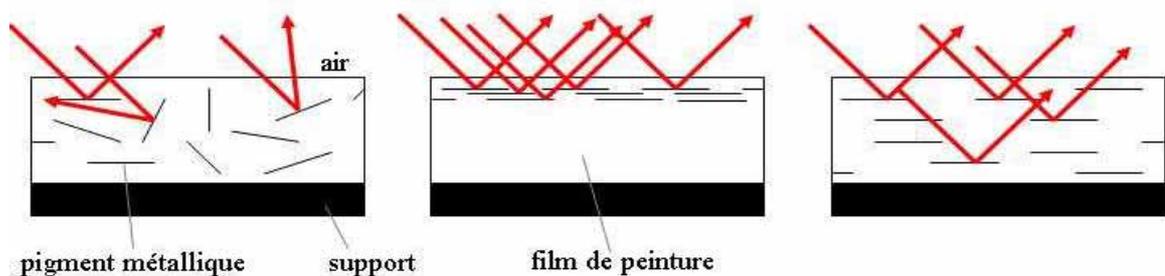


Figure 5 : Réflexion de la lumière par les pigments dans un film de peinture. A gauche : des pigments désordonnés. Au centre : un grade pelliculant. A droite : un grade non pelliculant.

Pour évaluer et caractériser précisément les propriétés optiques d'un tel film de peinture, quelques notions techniques doivent être expliquées.

- L'une des propriétés optiques essentielles des peintures métallisées est l'apparition d'un effet double caractérisé par une brillance accrue dans la direction proche de la spéculaire (direction de réflexion) et un assombrissement lorsqu'on s'éloigne de cet angle. Cet effet caractéristique des pigments réfléchissants s'appelle **effet flop**, ou effet « deux tons », et permet de les distinguer des pigments ordinaires qui ne font que diffuser la lumière dans toutes les directions avec une intensité « équivalente ». En effet, des pigments qui se placent, de façon idéale, parallèlement au substrat réfléchiront toute la lumière reçue dans une seule et même direction. Cette tendance à réfléchir la lumière dans la direction de la spéculaire augmente avec la taille des pigments et avec la régularité de leur surface, puisqu'on limite alors les phénomènes de diffusion par les bords et les rugosités de surface des paillettes⁽⁷⁾. Cependant son efficacité est essentiellement conditionnée par le bon placement des pigments dans le film de peinture, puisque des particules orientées dans toutes les directions réfléchiront la lumière dans toutes les directions.
- En l'absence de colorant ou de pigment coloré complémentaire, un film contenant uniquement des paillettes d'aluminium ne possède pas de couleur : on parle d'**achromatisme**. La luminosité passe alors du gris brillant avec des particules de

grande taille à un aspect plus gris sombre avec des plus petites, celles-ci augmentant les phénomènes de diffusion par les contours.

- La capacité du grade à recouvrir le support est alors caractérisée en terme de **pouvoir couvrant**.
- En outre, le pouvoir dégradant des pigments aluminium sur la coloration liée à la présence de particules colorantes peut être évaluée en terme de **force teintante**, qui augmente quand le diamètre des pigments diminue. Ainsi pour un film bleu métallisé, à même concentration en aluminium, la coloration sera plus bleue pour des gros pigments aluminium et plus métallisée pour des grades plus fins.

Ces diverses propriétés optiques et leur variation en fonction de la granulométrie du grade utilisé sont répertoriées dans le graphique ci-dessous.

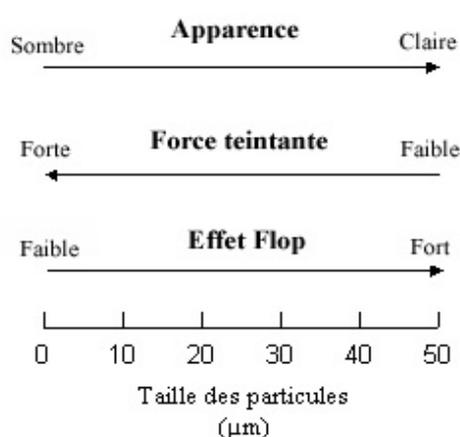


Figure 6 : Variation des principales caractéristiques optiques des pigments aluminium en fonction de leur granulométrie.

I.2.c. Considérations générales vis-à-vis des revêtements métallisés

Les effets et propriétés décrits précédemment ne sont que généraux et ne tiennent pas compte des interactions entre les pigments et le milieu de formulation qui dépendent des propriétés physico-chimiques des deux composants (teneur en solvant, volatilité du solvant, pH, viscosité, etc.) et des paramètres d'application.

De plus, les revêtements ne consistent pas, en général, en l'application d'une seule couche de peinture pour obtenir un bon effet esthétique. A l'image des revêtements pour l'automobile, plusieurs couches ou traitements successifs doivent être appliqués (cf. Figure 7). Ainsi, un traitement de conversion préalable à l'application de toute couche de peinture est souvent nécessaire sur les substrats métalliques, de manière à protéger le métal de la corrosion et à améliorer l'adhésion de la première couche déposée. Les couches suivantes permettent d'obtenir une surface parfaitement régulière, et la couche colorée est appliquée en dernier. Dans le cas où elle contient des pigments susceptibles d'être corrodés comme les pigments aluminium, elle pourra éventuellement être recouverte d'une couche de vernis.

En effet, la peinture est exposée à des conditions extérieures agressives (poussières, pluie ou humidité, pluies acides, rayures et chocs, rayonnement UV, etc.). La tenue de la couleur, et d'un bon aspect esthétique en général, face à ces agressions est très important, surtout dans le milieu

automobile où tous les revêtements doivent répondre à des spécifications très strictes. Ainsi, outre la résistance à la corrosion du substrat, celle des pigments doit aussi être assurée, et notamment celle des pigments métalliques. L'enrobage dans le film de peinture et l'application d'une couche de vernis est souvent suffisante, mais un traitement de surface spécifique peut être préalablement appliqué aux pigments notamment pour une application en peinture *waterborne*, corrosive vis-à-vis de l'aluminium ($\text{pH} > 8$). Ce traitement doit ainsi être évalué par toute une gamme de tests, et notamment les tests de vieillissement et de durabilité.

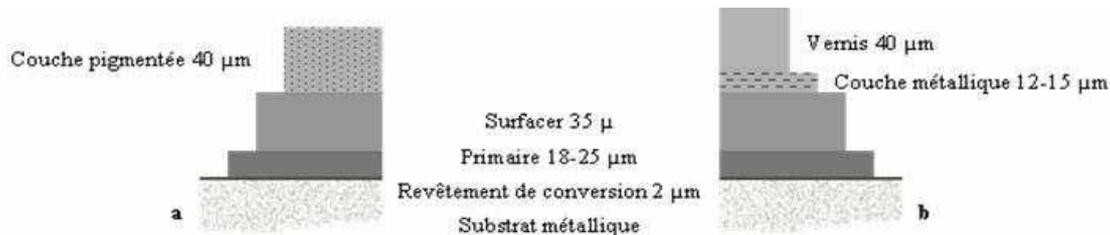


Figure 7 : Structure d'une peinture unie (à gauche) ou d'une peinture métallisée (à droite) pour l'automobile.

II. MARCHES ACTUELS ET EN EMERGENCE

Après avoir passé en revue ces différents aspects propres aux pigments aluminium, nous allons nous resituer dans le contexte actuel de la peinture, qui en demeure la principale utilisation.

II.1. DES PEINTURES SOLVANTEES AUX PEINTURES « VERTES »

Depuis la naissance du procédé Hall et le début de l'essor de la production industrielle de pigments aluminium, les applications visées étaient essentiellement l'emploi dans des peintures et vernis à base solvant. La peinture est un mélange de particules solides finement prédispersées dans un liant, généralement un polymère synthétique, dispersé ou dilué dans un liquide. Lorsqu'elle est appliquée sur un substrat, le liquide s'évapore, ce qui entraîne l'interpénétration des chaînes polymères, créant de plus en plus d'interactions entre elles et piégeant les charges intégrées dans la formulation initiale (pigments et autres additifs). Les pâtes d'aluminium ne nécessitent pas de traitement supplémentaire pour leur mise en œuvre dans ce type de formulations, car le white spirit, généralement contenu dans ces pâtes s'évapore avec les autres solvants, et les acides gras facilitent leur dispersion.

II.1.a. Aspects environnementaux et réglementaires

Cependant, depuis les années 1960, il a été identifié que les préjudices sur la santé et l'environnement liés à des activités industrielles locales ont des répercussions sur des zones géographiques très étendues. Depuis, les usines de production sont de plus en plus contrôlées et soumises à des législations strictes. Les conséquences des rejets atmosphériques ont déjà été largement divulguées comme l'augmentation de l'effet de serre avec la production de CO_2 et le rejet de particules ou la formation de pluies acides à cause des rejets de composés soufrés. Des composés sont alors régulièrement soumis à des normes limitant leur utilisation ou leur émission. Ainsi depuis 1991 et l'établissement d'un « 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 (COV) ou leurs flux transfrontaliers »⁽⁸⁾ (cf. Figure 8), ces composés sont « indésirables » ou du moins très surveillés.

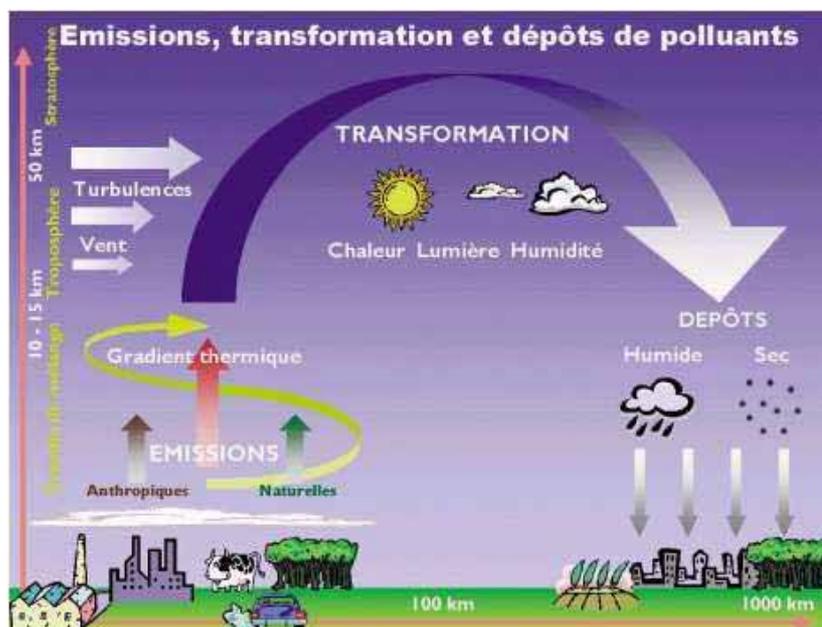
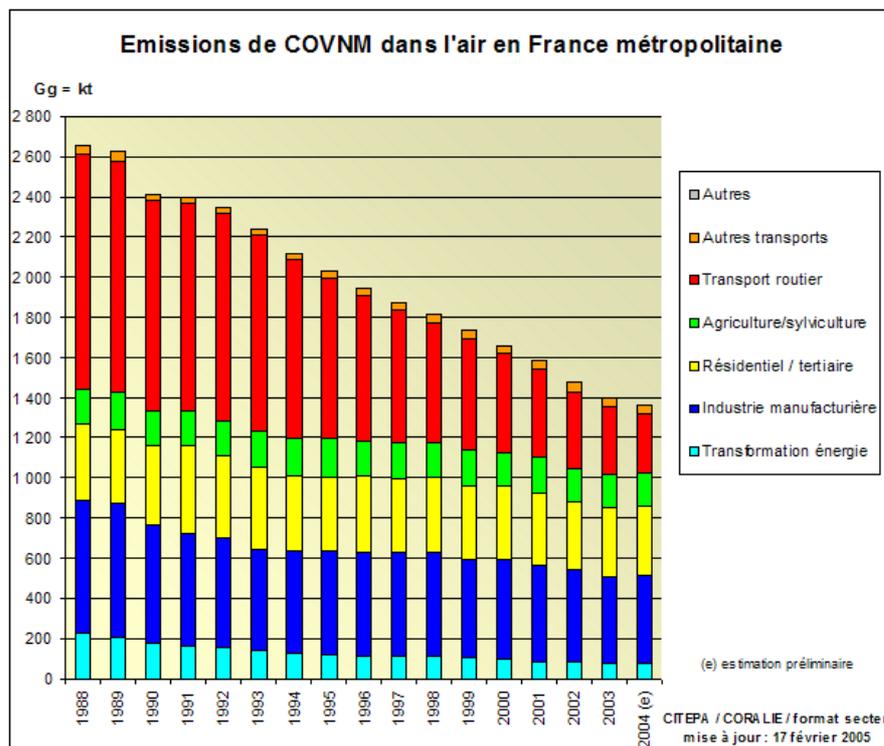


Figure 8 : Schéma de principe de formation des polluants et de leurs retombées. (Source : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA))

Les composés organiques volatils (COV) interviennent en effet dans la formation des brouillards formés aux alentours des sites d'activités et en particulier au dessus des villes en été. Ces composés, de la même manière que les oxydes d'azote, sont détériorés dans la troposphère et conduisent à la formation d'ozone, néfaste à trop basse altitude pour la santé humaine et les végétaux. Ils sont issus en grande partie de la combustion incomplète des carburants par les véhicules (25 à 35% des émissions), mais résultent aussi pour une grosse part de l'activité de quelques secteurs industriels, et en premier lieu de celle des revêtements de surface comme les peintures et vernis (cf. Figure 9).

L'activité industrielle dans sa globalité se trouve alors en ligne de mire des décisions prises par les législateurs. En France, l'arrêté du 2 Février 1998 et les directives européennes « solvants » du 11 Mars 1999⁽⁹⁾ établissent des règles ou des comportements à suivre suivant le type d'installation. Des composés sont interdits comme les composés CMR (= cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction), des valeurs limites d'émission sont imposées pour d'autres comme les COV utilisés dans les peintures et vernis⁽¹⁰⁾. Et la mise en place d'un plan de gestion des solvants ou d'un schéma de maîtrise des émissions est demandée afin de garantir leur contrôle et les limiter. Ces mesures devaient permettre de réduire les émissions de 25% avant 2005 et de 50% avant 2007⁽⁹⁾.



L'utilisation de solvants en 2000 (total = 612 kT)

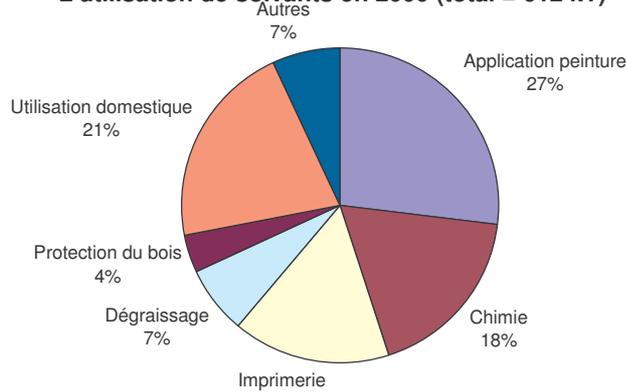


Figure 9 : Les différentes sources d'émission de COV en France (Sources : CITEPA(11) – European Solvents Industry Group – <http://www.esig.info/docs/16-4-frenv.pdf> – visité le 20/12/2004).

II.1.b. Aspects sanitaires et coûts pour l'entreprise

En outre, il est aussi connu que les solvants tels que ceux utilisés dans les peintures, sont des substances nocives pour l'organisme des opérateurs et des applicateurs dans les quantités où ils sont employés⁽⁹⁾. Leur action dégraissante altère les couches protectrices de la peau, l'exposant aux agressions extérieures (substances chimiques, bactéries et champignons, ...), sources d'irritations et de rougeurs. De plus, la pénétration dans le corps, par la peau ou par les voies respiratoires, a des effets au moins aussi nocifs à plus ou moins long terme. Ces produits font d'ailleurs régulièrement l'objet de limitations de plus en plus strictes, ou de reclassements parmi les produits interdits.

Enfin, à l'heure où la maîtrise des procédés est de mise, la maîtrise des déchets l'est aussi. Ainsi la destruction des résidus de production contenant des solvants, qui doivent être incinérés dans des conditions réglementées ou bien séchés avant stockage, tout en contrôlant les émissions

produites, représentent encore un coût supplémentaire. Ces directives contraignent les industriels de la peinture, et en particulier les producteurs et applicateurs de peintures solvantées à envisager une hausse croissante de leurs coûts de production ou bien à changer de gamme de produits.

II.1.c. Les nouveaux types de peintures

Sur le marché de la peinture, si d'autres types de peintures, comme des peintures à l'eau, existaient déjà, leur développement n'était pas favorisé compte tenu de la facilité d'utiliser les solvants. Mais la pression imposée par ces nouvelles réglementations a contraint les fabricants à développer de nouveaux types de produits⁽¹²⁾ comme :

- les **peintures à l'eau**, où la base est constituée de liants solubles dans l'eau, ou de systèmes colloïdaux ou de dispersions aqueuses de polymère et des quantités variables de co-solvants suivant les systèmes ;
- les **peintures à haut extrait sec**, qui sont composées de très faibles quantités de solvant ou de co-solvant (entre 20 et 30%) ;
- les **peintures poudres**, qui ne contiennent aucun solvant.

Pour pouvoir comparer ces différents types de peintures, il faut considérer les aspects techniques (en terme de spécificité d'installations), de coût énergétique (élimination du solvant et/ou formation du film de peinture), de quantité de produit (obtention d'un film homogène), de coût de composition (additifs spécifiques), et enfin d'impact environnemental notamment sur la présence de co-solvants résiduels.

Pour les différencier rapidement, les peintures à haut extrait sec, n'ont pas permis d'avancée technologique rapide. Elles sont donc un peu délaissées au profit des deux autres produits.

Les peintures à l'eau (*waterborne*) semblent avantageées, car elles peuvent être appliquées à partir des installations déjà utilisées pour les peintures solvantées. De plus, une faible quantité de peinture est nécessaire pour former un film homogène avec des propriétés optiques et de résistance chimique et physique équivalentes aux références solvantées. Cependant, la composition résiduelle en co-solvant est encore importante et des additifs très spécifiques et chers sont utilisés notamment pour stabiliser charges et pigments dans la formulation. Enfin, le coût d'évaporation de l'eau est important en temps et en énergie.

A coté de cela, les peintures poudres présentent l'avantage d'être sans solvant et 100% applicables, au sens où toute la poudre peut être appliquée, sans production de déchets. Par contre, une quantité supérieure de produit est nécessaire pour former un film de peinture homogène. Les appareils d'application de la poudre sont très spécifiques et l'apport énergétique pour liquéfier la poudre et former un film uniforme doit aussi être très important. Ces trois facteurs sont donc à l'origine de coûts élevés d'investissement et de production.

Face à ces différents produits, et aux vues de leurs différents avantages et inconvénients, l'évolution du marché dans les années à venir semble être équilibrée, l'avantage étant porté vers les peintures à réticulation et/ou séchage rapide par irradiation (infrarouge ou ultraviolet) (*cf.* Figure 10). Ces systèmes étant actuellement développés à la fois dans les formulations *waterborne* et en poudre, ils vont participer à l'essor du marché des peintures poudres (*cf.* Figure 11).

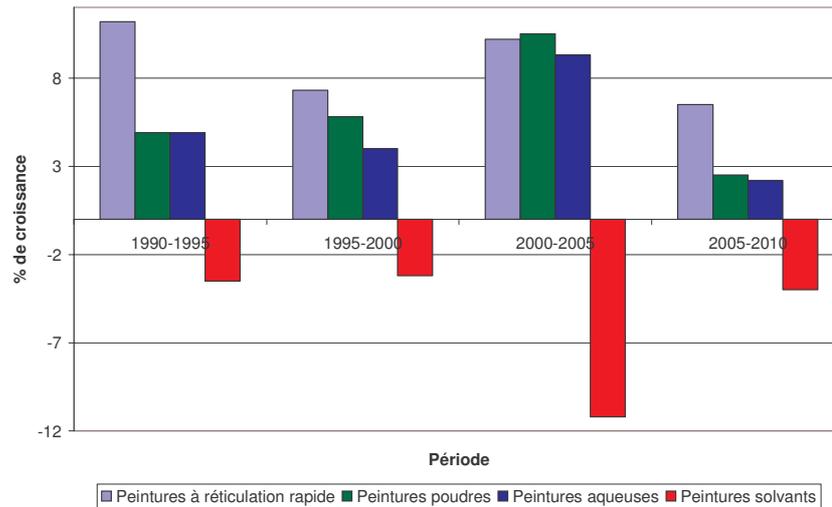


Figure 10 : Evolution comparée du marché européen des différents types de peinture depuis 1990 et estimation jusqu'en 2010. (Source : Brochure du Conseil Européen de l'industrie des peintures, des encres d'imprimeries et des couleurs d'arts).



Figure 11 : Evolution du marché mondial des peintures poudres de 1998 à 2003 et perspectives jusqu'en 2008. (Source : Brochure du Conseil Européen de l'industrie des peintures, des encres d'imprimeries et des couleurs d'arts).

II.1.d. Adaptation à ces nouveaux marchés

Avec l'essor croissant de ces nouveaux types de peinture, beaucoup de traitements ont été développés pour compatibiliser les paillettes d'aluminium aux diverses formulations, ce qui n'était pas nécessaire avec les peintures solvantées traditionnelles. En ce qui concerne les grades pour formulations *waterborne*, les paillettes doivent être protégées contre l'oxydation par l'eau tout en restant dispersables dans la formulation. Pour cela, de nombreux traitements de surface ont été mis au point, dont un grand nombre a été répertorié dans la thèse de Morvan⁽⁷⁾. Ils mettent en œuvre des procédés d'oxydation contrôlée, de précipitation d'oxydes, d'adsorption de molécules ou de formation d'une couche polymère en surface. Même si tous ces traitements de surface n'ont pas été jusqu'au stade industriel, tous les grands producteurs de pigments ont développé des grades *waterborne* spécifiques susceptibles de donner des effets métalliques variables et suffisamment intenses, avec l'objectif d'avoir les mêmes propriétés colorimétriques que les grades en phase solvant.

Avec des traitements de surface spécifiques (*cf.* paragraphes suivants), ils ont aussi pu mettre au point des pigments spécifiques pour les peintures poudres, cependant le transfert à l'échelle industrielle en est plus limité car il nécessite de nouvelles installations d'application de peinture. Il semble donc qu'il y ait encore un frein au développement du marché de la peinture poudre métallique, notamment pour les grades à haut rendu optique, ce que nous allons identifier dans la suite.

II.2. LES PEINTURES POUDRES ^(13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23)

Nous allons maintenant présenter plus précisément les technologies et produits liés aux peintures en poudre.

II.2.a. Les différents types de peinture poudre

Il existe deux types de peintures poudres : les **poudres thermoplastiques** et les **poudres thermodurcissables**. Les premières se fluidifient au contact d'un support porté à haute température et pour cela sont déposées en lit fluidisé. De par ce procédé d'application, elles possèdent l'inconvénient majeur de conduire à la formation de films de grande épaisseur (> 250 μm). Les poudres thermodurcissables ont quant à elles l'avantage de pouvoir former des films de peinture d'épaisseur bien inférieure (10 à 100 μm) par dépôt électrostatique. Ce dépôt peut être effectué au pistolet ou bien encore par des systèmes de pulvérisation centrifuge (bols ou disques) à grande vitesse d'exécution.

Les poudres thermodurcissables sont composées de résines, constituant la base de la formulation comme dans toutes les autres peintures. En couplant un liant et un durcisseur (*cf.* Tableau 2), le système de résine employé conduit à la formation d'un film de peinture avec des propriétés ajustables. Les autres composés (pigments, charges et additifs : agents de désaération, agents rhéologiques fluidifiants, etc.) y sont alors mélangés. La méthode de production la plus couramment utilisée se divise en plusieurs étapes consistant à mélanger intimement les différents composés par extrusion, puis à former une poudre par concassage puis micronisation (*cf.* procédé de fabrication Figure 12).

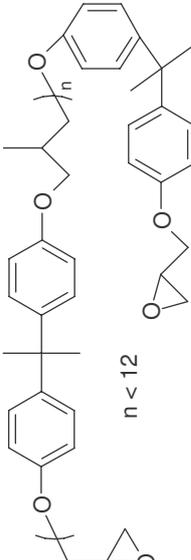
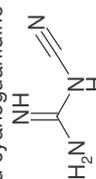
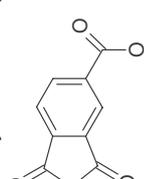
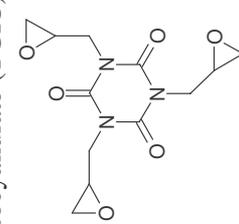
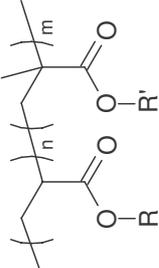
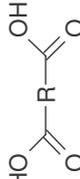
Système	Prépolymères	Durcisseur	Propriétés	Applications
Epoxy-amine	<p>Oligomères époxytéchéliques</p> <p>Ex : éther de diglycidyle du bisphénol A (DGEBA)</p>  <p>n < 12</p>	<p>Composés aminés</p> <p>Ex : Dicyandiamide ou cyanoguanidine</p>  <p>Anhydrides d'acides</p> <p>Ex : anhydride trimellitique</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonne résistance chimique - Très bonne résistance mécanique - Bon étalement et bonne adhérence - Mauvaise tenue extérieure (résistance aux intempéries, à la chaleur et à la lumière UV notamment) 	<ul style="list-style-type: none"> - Revêtements anti-corrosion - Revêtement isolants - Machines et outils
Epoxy-polyester	<p>Oligomères polyesters branchés hydroxytéchéliques obtenus par polycondensation d'acide et d'alcools de fonctionnalité moyenne supérieure à 2</p>	<p>Triglycidyl isocyanurate (TGIC)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne tenue extérieure (à haute proportion de polyester) - Moins bon étalement 	<ul style="list-style-type: none"> - Revêtements anti-corrosion et primaire pour l'automobile - Usage extérieur - Décoration intérieure - <i>Coil coating</i> (application à haute vitesse)
Acrylique	<p>Acrylates et méthacrylates</p>  <p>R et R' chaînes en C1 à C8</p>	<p>Acides dicarboxyliques</p>  <p>R chaîne contenant 10 à 20 atomes de C</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne résistance chimique - Bonne tenue extérieure - Faible coût - Mauvaise résistance mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Vernis (automobile notamment) - <i>Coil-coating</i> - Décoration intérieure

Tableau 2 : Exemples de systèmes de poudre usuels. (Source : *Misev(16)*).

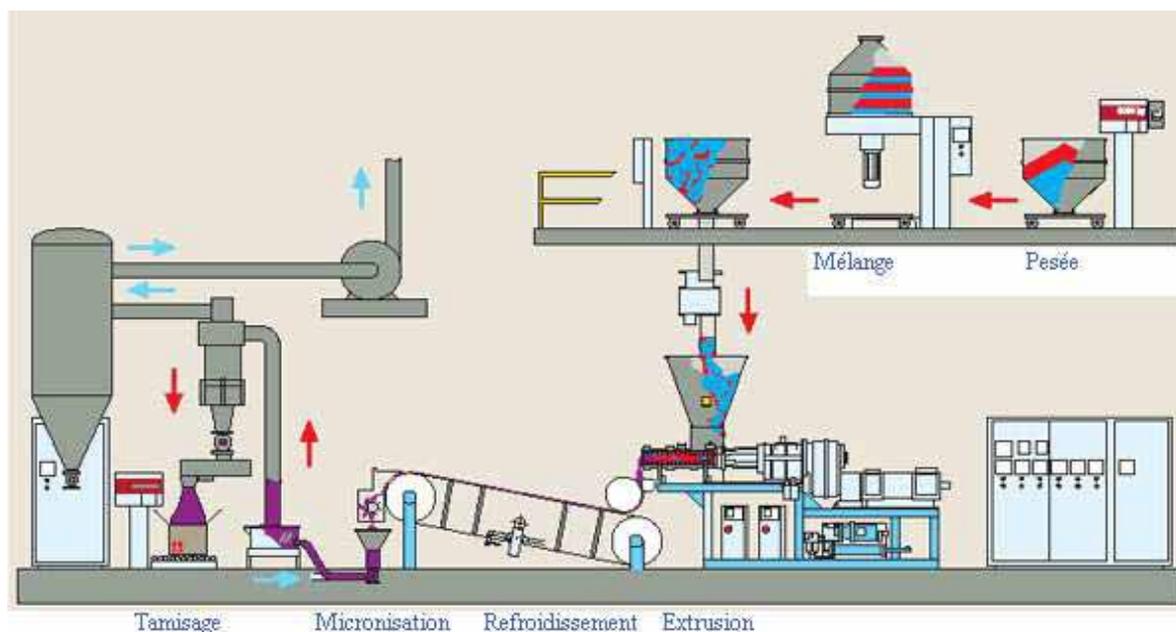


Figure 12 : Etapes successives de la production de peinture en poudre. (Source : Freilacke – <http://www.freilacke.de/index.html?url=/deutsch/content/produkte/pulverlacke/herstellung.htm> – visité le 05/01/2005)

II.2.b. L'application

L'application de la poudre s'effectue aussi en plusieurs étapes. Elle est tout d'abord chargée et pulvérisée dans des conditions spécifiques à l'application électrostatique, pour recouvrir un objet mis à la terre. La poudre qui n'est pas déposée sur le support est récupérée dans la chambre de projection de façon à être réinjectée dans le système d'alimentation. De cette manière, des taux de transfert bien supérieurs à ceux des peintures liquides sont obtenus (plus de 98%) et idéalement aucun rebus n'est produit. Le passage au four, suivant un programme de cuisson spécifique, permet d'abord la fusion, puis le durcissement de la résine pour former un film homogène. Un dépôt assez épais doit être effectué pour obtenir un film d'épaisseur bien moins importante au final, après élimination de l'air contenu entre les grains de poudre. Le film de peinture alors formé est obtenu en une seule couche et avec une meilleure régularité que les peintures liquides, car l'absence de solvant évite les coulures (cf. Figure 13). Cependant certains problèmes liés à la formation d'agglomérats lors du stockage avec les poudres les plus fines limitent encore actuellement son utilisation. L'hétérogénéité du film, et typiquement, l'apparition d'un effet peau d'orange, n'est pas acceptable pour certaines applications comme l'automobile où des revêtements de faible épaisseur sont effectués, à l'image de ceux obtenus avec les peintures solvantées.

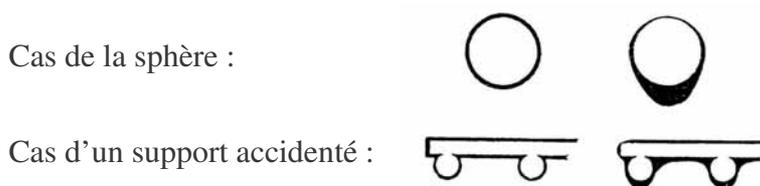


Figure 13 : Incidence du type de peinture sur la régularité du film de peinture par application de peinture poudre (à gauche) et de peinture liquide (à droite). (Source : GOTS n°720(24))

II.3. SPECIFICITES LIEES A L'UTILISATION DES PIGMENTS ALUMINIUM DANS LES PEINTURES POUDRES^(15,25,26)

Sous l'éclairage de ces considérations générales sur la production et l'application spécifiques aux peintures poudres, nous pouvons regarder plus en détails les différents facteurs qui vont avoir une incidence sur l'utilisation de pigments aluminium.

II.3.a. Incidences liées au mélange

Depuis de nombreuses années, divers procédés ont été brevetés afin de mélanger les pigments métalliques et les résines thermodurcissables. Le « compoundage » par fusion, selon le principe de l'extrusion à chaud est le premier employé, ne différenciant pas les pigments métalliques des autres types de pigments. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les pigments sont intégrés à la résine dès les premières étapes de mélange. Malheureusement, le mélange mécanique intensif des différents composants entraîne une déformation irréversible des paillettes. De plus, le mélange obtenu est réduit à l'état de poudre par micronisation^(15,22). Durant cette opération, les pigments métalliques subissent encore plus de contraintes mécaniques et sont fragmentés ou réduits jusqu'à de très petites tailles^(27,28). Ces processus de transformation modifient donc radicalement l'effet optique attendu à partir du grade initial entraînant une perte d'éclat liée à l'irrégularité de la surface métallique réfléchissante et à une limitation de l'effet flop par diminution de la taille des particules (jusqu'à moins de 1 μm).

II.3.b. Incidences liées à l'application^(14,29,30,31,32,33,24,16)

L'application des peintures poudres thermodurcissables est effectuée par pulvérisation électrostatique. Pour cela, les particules à pulvériser sont chargées par accumulation de charges en surface. Elles se dirigent dans le champ électrique formé avec le support mis à la terre. On distingue, deux types de chargement :

- par effet corona : une électrode à haute tension (30 à 120 kV – en général autour de 100 kV) ionise les molécules d'oxygène de l'air à proximité de l'électrode. La poudre entraînée dans le courant de pulvérisation par de l'air sous pression traverse la zone de charge. Il se produit alors un effet de bombardement de la surface des particules. Le potentiel de l'électrode fixe la valeur du champ électrique.
- ou par effet tribostatique : le frottement de la poudre sur les parois isolantes de l'élément de projection (en Téflon généralement) permet de charger les particules. Le champ électrique est alors créé entre la poudre et la pièce mise à la terre. Cependant ce procédé de charge n'est quasiment pas utilisé avec les pigments métalliques car il est difficile à mettre en œuvre et le frottement des particules sur le corps du pulvérisateur induit encore une déformation des paillettes.

II.3.b.i. Influence de la charge et du champ électrique

La charge électrique que peut accumuler une particule dépend de sa conductivité. Une particule isolante va pouvoir accumuler une grande quantité de charges tandis qu'une particule conductrice va avoir tendance à les évacuer. Or c'est la charge portée par la particule qui conditionne le succès ou non de son transfert sur le support à recouvrir. Ainsi, la différence de charge entre les particules de résine et les pigments implique un taux de transfert plus faible pour

les pigments métalliques plus conducteurs, ce qui influe sur la concentration en pigments aluminium dans la peinture appliquée. Parallèlement, en présence d'un champ électrique, le taux de transfert sera d'autant plus fort que le champ est fort, imposant à toutes les particules, même les moins chargées, de se déplacer vers le support. Par contre, ce champ fort aura aussi tendance à faciliter les mouvements de charge d'une particule à l'autre et ainsi à créer des arcs électriques en présence de particules suffisamment conductrices. C'est pourquoi, lors de l'application des formulations à base de pigments métalliques, des tensions assez basses allant de 30 à 60 kV, seront utilisées afin de limiter les risques de court-circuit et d'explosion⁽⁶⁾.

II.3.b.ii. Recyclage de la poudre

Les particules qui ne sont pas déposées peuvent être recyclées par réinjection dans le système qui alimente le pulvérisateur. Cependant cet avantage n'est pas conservé pour les poudres rendues hétérogènes du fait de l'application de constituants possédant des propriétés différentes. C'est notamment le cas entre les particules de résine et les paillettes métalliques. Ces dernières ne sont donc pas appliquées en même proportion que les premières. D'autre part, les pigments aluminium, plus denses que les polymères et les autres produits organiques utilisés, subissent une séparation gravitationnelle lors du chemin parcouru jusqu'à l'objet. Les pigments s'accumulent donc dans le produit de recyclage et les proportions du mélange initial ne sont plus respectées. Le produit récupéré, contenant des pigments en trop grande proportion, va provoquer une évolution de la pigmentation de la peinture durant le processus de dépôt si elle est recyclée en l'état. Or la dérive dans la coloration et la teinte du produit peint n'est pas acceptable pour le client. La mise en place d'un système de contrôle de la proportion pigment métallique / résine induit alors un surcoût qui n'est pas non plus acceptable pour l'applicateur.

III. UTILISATION DES PIGMENTS ALUMINIUM DANS LES PEINTURES POUDRES

L'effet métallique obtenu à partir de pigments d'aluminium dans un revêtement est lié à leur bonne orientation et à l'uniformité de leur répartition dans le film. Durant l'application des peintures poudres, les paramètres à maximiser sont donc :

- un **taux de transfert effectif élevé** des pigments tout en conservant une répartition homogène, seule garantie d'une coloration uniforme ;
- la **possibilité de recycler la poudre** en conservant une coloration constante dans le temps, qui conditionne un taux de transfert global élevé, synonyme d'économie de temps et de produit.

L'obtention d'une poudre homogène durant toute l'application est donc recherchée. Ces améliorations peuvent passer par deux voies complémentaires :

- un **perfectionnement des procédés de mélange** des pigments et de la résine afin que la formulation soit parfaitement homogène, par intégration des pigments à la résine,
- le **développement de systèmes résine/pigment compatibles** de manière à ce qu'ils se mélangent mieux et/ou que les différences de propriétés de conductivité et de densité soient minimisées.

III.1. LES PROCEDES DE MELANGE

Les procédés développés, à partir de ces considérations, diffèrent de l'extrusion dans le sens où les pigments sont intégrés à la peinture poudre déjà préparée, évitant l'étape de déformation. Bon nombre de techniques ont donc été envisagées : le **post-mélange** (*post-blending*^(28,34)), le **malaxage abrasif** à sec⁽³⁴⁾, le **mélange à froid et polissage**^(35,36) à la brosse, ou encore l'**ajout de solvant** en faible quantité⁽²⁷⁾. Dans ces différents cas, une action mécanique intense est effectuée qui détruit les pigments jusqu'à des tailles le plus souvent inférieures à 2 µm. De plus, l'adhésion entre pigments et résine n'est pas maîtrisée^(28,34,37). Enfin, l'effet visuel résultant lors de l'application d'une formulation contenant ces pigments se traduit par l'apparition d'un effet mat et d'un rendu grisâtre, lié à la faible taille et aux déformations subies par les pigments. Des effets métalliques intenses n'ont donc jamais pu être obtenus avec ces techniques ou bien sont inapplicables pour de la production à grande échelle.

Les procédés réellement transposables à l'échelle industrielle ont été développés par la suite et ne sont utilisés avec les peintures poudres thermodurcissables que depuis quelques années avec l'essor conjugué du marché des peintures poudres et des peintures métallisées. Tout d'abord, une version améliorée du mélange à sec évoqué ci-dessus (*dry-blending*^(38,26)) consiste en l'ajout des pigments en fin de fabrication de la poudre. Ce mélange est effectué dans des mélangeurs, malaxeurs ou agitateurs (*tumble mixers, shaking mixers, drum hoop mixers*) mais sans rechercher à réduire la taille des pigments, contrairement aux premiers procédés. Une poudre homogène est alors obtenue mais il s'agit simplement d'un mélange intime sans interactions fortes entre les deux types de particules se différenciant nettement par leur énergie de surface et leur taille. Cette caractéristique engendre par conséquent des phénomènes de séparation se manifestant dès le stockage et lors de l'application. Elles sont liées à :

- la **différence de densité** entre particules,
- la **différence de forme** entre poudres sphériques de résine et paillettes plates d'aluminium, et
- la **différence de conductivité** qui résulte en une différence de charge lors de l'application.

Dès lors, l'effet optique recherché peut être obtenu, du fait de la non-altération des pigments lors de ce mélange « en douceur », mais il reste toujours amoindri. Le transfert limité des pigments se traduit par une opacification de la teinte métallique escomptée et surtout un manque de répétabilité. Un second procédé de plus en plus répandu est le *bonding*^(38,26), c'est-à-dire l'adhésion des pigments à la surface des grains de poudre. Cet effet est obtenu par un procédé thermique spécial où une interaction résine-pigment stable s'établit par chauffage de la poudre au-delà de la température de ramollissement de la résine. Cette élévation de température provoque, sous agitation, l'accrochage de la poudre en surface du pigment et son encapsulation partielle. Ce procédé n'a pu se développer qu'avec les progrès et l'essor des connaissances dans le domaine des formulations de poudres. Il s'avère aussi plus coûteux, parce qu'il doit être spécifique, en terme de durée et de température de traitement, à chaque type de mélange résine-pigment pour être efficace. Cependant, la bonne

homogénéité de la formulation et l'absence de destruction ou de fragmentation des pigments en fait à l'heure actuelle, le procédé le mieux adapté aux peintures métallisées en poudre^(26,38,6).

III.2. MODIFICATIONS DES PROPRIETES DES PIGMENTS ALUMINIUM

Parallèlement à ces études, les propriétés des pigments eux-mêmes peuvent être modifiées. Il s'avère qu'un certain nombre de traitements de surface permettent de les rendre plus compatibles à l'application au sein de formulations de peinture poudres. Les principaux sont l'enrobage par la silice ou un polymère organique^(6,39,37,40). Le matériau déposé en surface agit alors comme un isolant électrique vis-à-vis de chaque pigment. Cette propriété induit de nombreux avantages.

En **diminuant la conductivité** en surface, l'accumulation de charges est facilitée, ce qui induit à la fois, la possibilité de travailler à des tensions plus faibles de manière à diminuer les risques d'explosion et, dans le même temps, d'augmenter le taux de transfert. Des dépôts homogènes et continus dans le temps peuvent alors être envisagés et l'application de couches plus minces s'en trouve facilitée, un dépôt homogène nécessitant moins de poudre. Parallèlement, la couche supplémentaire confère au système une **diminution de sa densité apparente**, de 2,7 pour l'aluminium pur, à 2,3-2,4 pour un revêtement en polymère acrylique (type PCF[®] de Toyal America ou PCZ[®] de Toyo Aluminium) et donc une diminution de la séparation par gravité notamment lors du transport et du stockage. Le pigment est aussi **protégé contre la corrosion** et les éléments agressifs extérieurs comme les acides ou les bases, et plus particulièrement contre l'action corrosive bien connue de l'eau lorsqu'elle arrive au contact de l'aluminium. Dans ce but, la silice et les résines acryliques ont été souvent utilisées. La barrière formée par la couche extérieure confère donc aux pigments une résistance accrue. Le polymère, résistant tant aux acides qu'aux bases, est cependant préféré à la silice nettement moins résistante aux bases, car sa porosité ne fait que retarder temporairement l'effet de la corrosion. Une bonne compatibilité avec tous les types de résines usuelles est obtenue au prix d'un traitement de surface hydrophobe nécessaire dans le cas de la silice. Au contraire du polymère, la silice peut aussi engendrer une baisse de l'effet optique désiré qui se caractérise par une perte de brillance^(37,6). Le coût apparemment moins élevé du traitement silice se ressent donc au détriment de la résistance chimique et des rendus optiques à l'avantage des procédés d'enrobage à base de polymères.

Dans tous les cas, ce travail en amont sur les propriétés de surface des pigments permet d'employer des pigments de taille habituelle et donc d'améliorer sensiblement le rendu optique final. La combinaison de ces nouveaux produits avec les procédés de mélange les plus récents n'est pas étrangère au développement des peintures métallisées en poudre. Le facteur limitant est alors lié à l'augmentation importante des coûts imposés par l'emploi combiné de ces techniques de mélange et du traitement des pigments. Dès lors, seuls les produits à forte valeur ajoutée, c'est-à-dire à très haut rendu optique, peuvent supporter un tel coût. On comprend ainsi que la généralisation de l'emploi de pigments métalliques dans les peintures poudres reste donc liée au développement d'un ensemble [procédé de mélange + formulation poudre + pigment aluminium] optimal, même si nous nous arrêterons dans notre travail au seul cas des pigments.

IV. TRAITEMENTS DES PIGMENTS ALUMINIUM ADAPTES POUR LES PEINTURES POUDRES

Après avoir remarqué les différents avantages liés aux traitements de surface qui peuvent être effectués sur les pigments métalliques, nous allons maintenant passer en revue les différentes techniques pour les mettre en œuvre, afin d'identifier les paramètres critiques et/ou nécessaires dans le cadre de notre étude. Les principaux développements dans ce domaine ont été mis au point dans l'optique d'une utilisation des pigments aluminium en formulation aqueuse et notamment pour lutter contre la corrosion des pigments. Pour cela, deux principes de protection sont utilisés : d'une part l'adsorption d'inhibiteurs de corrosion en surface des pigments (tels les borates, phosphates, vanadates et surtout les chromates), et d'autre part, l'encapsulation dans une couche qui sert de barrière protectrice (constituée de polymères, d'oxydes métalliques ou de silice). Dans le cadre de notre étude, la présence d'inhibiteurs de corrosion n'est pas nécessaire *a priori*, mais elle peut s'avérer utile si on est amené à effectuer le traitement des pigments en milieu aqueux. Nous décrirons donc dans la suite les deux principaux types d'encapsulation qui sont industrialisés.

IV.1. L'ENCAPSULATION PAR LA SILICE

L'encapsulation de matériaux inorganiques et même de pigments aluminium, n'est pas récente, puisque Iler⁽⁴¹⁾ revendique dès 1959 la possibilité d'encapsuler des particules, et en particulier de pigment aluminium, d'une couche de silice hydratée. Seulement les conditions opératoires dénaturent la surface métallique. Le mélange des pigments dans une solution aqueuse de silice active à pH supérieur à 9 et à 95°C, n'est pas compatible avec la conservation d'un éclat métallique intense.

Plus récemment, la société Eckart a développé un procédé de dépôt d'une couche de silice de 20 à 30 nm en surface des pigments par voie sol-gel^(42,43). Ces pigments bénéficient de toutes les propriétés optiques initiales des pigments aluminium. La silice est alors déposée en une couche régulière et surtout dans des conditions douces par polycondensation de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un solvant alcoolique et en présence d'eau et d'un catalyseur basique. Ces pigments sont ensuite traités par un agent de surface (polymères, acide carboxyliques ou silanes). Il permet de rendre la surface compatible avec les formulations aqueuses. Le produit obtenu a été commercialisé sous le nom HYDROLAN[®]. D'autre part, il semblerait que ces mêmes produits ou leurs dérivés soient vendus pour les formulations de peintures poudres sous le nom PCR[®].

IV.2. L'ENCAPSULATION PAR UN POLYMERE ORGANIQUE

Outre l'incrustation des pigments dans des particules polymère de plus grande taille où il ne s'agit pas de traitement de surface mais plutôt d'un procédé traditionnel de mélange comme on l'a vu auparavant, plusieurs voies complémentaires ont déjà été étudiées pour le revêtement des pigments par des polymères. Nous avons essayé de les répertorier de manière non exhaustive en les présentant du moins envisageable au plus intéressant.

IV.2.a. Procédés par mélange

Le dépôt de dispersions polymères vinyliques en surface des pigments a été proposé par Pons⁽⁴⁴⁾. Sous agitation forte, dans un mélangeur type moulin à billes ou mélangeur à haute vitesse

de cisaillement, une dispersion aqueuse ou solvantée composée d'un mélange de monomères et de composés phosphorés est ajoutée aux pigments. Le composé phosphoré adhère en surface du pigment où il sert d'agent de couplage avec le polymère formé spontanément par l'augmentation de la température. Puis la poudre finale est obtenue par atomisation-séchage (*spray-drying*) du mélange pigment-dispersion. Seulement les fortes contraintes de cisaillement appliquées induisent une réduction de la taille des pigments jusqu'à un diamètre moyen inférieur à 5 µm. Selon la même idée d'effectuer une réaction de polymérisation en présence des pigments, Ciba Specialty Chemicals a développé un procédé de production en continu, par extrusion, de pigments recouverts de polyacrylates⁽⁴⁵⁾. Les pigments mélangés aux monomères sont portés à chaud (entre 90 et 200°C) et façonnés dans une extrudeuse à double hélice, pour obtenir des granulés utilisés pour insertion dans la masse des matières plastiques.

Même si ces deux procédés ne sont pas applicables de cette manière aux pigments aluminium à cause des dégradations qu'ils engendrent sur la forme et la taille des paillettes, ils présentent l'avantage d'engager une mise en œuvre simple tout en limitant le nombre d'étapes de traitement.

IV.2.b. Traitements spécifiques

Un autre traitement alliant à la fois les propriétés protectrices et de faible énergie de surface des polymères a été développé par ENGELHARD⁽⁴⁶⁾ spécifiquement pour les pigments lamellaires. Dans ce procédé directement lié à la problématique des peintures poudres, il s'agit de recouvrir les pigments par un matériau visqueux ou collant. Les résines usuelles peuvent être utilisées comme tous les autres produits liquides présentant de telles propriétés. Ces résines peuvent servir d'agent de liaison direct entre la surface du pigment et la poudre. En effet les pigments, recouverts du matériau collant, sont récupérés par atomisation-séchage tant que la couche reste visqueuse et en conservant des paillettes séparées les unes des autres. Ils sont ensuite mélangés à sec avec la poudre, et celle-ci s'accroche à la surface des pigments « collants » formant au final une couche de particules en surface des pigments. Les propriétés électriques des « agglomérats » formés sont alors bien plus proches du reste de la poudre. Cependant, bien qu'aucun inconvénient de la sorte ne soit mentionné il est vraisemblable que la différence de granulométrie doit être prise en compte autant dans l'application que dans la qualité du revêtement final.

IV.2.c. Polymérisation en dispersion

De nombreux procédés utilisant des polymères ont aussi été développés pour colorer les pigments aluminium en les associant à des pigments absorbants. Banba⁽⁴⁷⁾ a ainsi exploité les différences de solubilité d'un monomère et de son polymère. La polymérisation s'effectue dans un solvant organique où le monomère est soluble et le polymère insoluble. Celui-ci capture les pigments colorés pour s'agglomérer par hétérocoagulation en surface des paillettes d'aluminium. Cependant, ce type de procédé ne permet pas d'obtenir une cohésion constante et suffisamment résistante dans le temps entre le polymère et les pigments métalliques. Ce manque de cohésion est alors préjudiciable lors de l'application de la peinture, si la couche polymère est éliminée de la surface des paillettes d'aluminium.

IV.2.d. Adsorption de composés réactionnels

En utilisant les propriétés d'interaction entre l'aluminium et différents groupes fonctionnels, de nombreux traitements de surface par adsorption ou greffage de composés réactifs permettent d'effectuer par la suite une polymérisation *a priori* confinée à la surface des pigments.

Les traitements anticorrosion des pigments aluminium par des composés à base de phosphore, et de polymère phosphaté notamment, sont connus et ont été largement référencés⁽⁷⁾ notamment pour une utilisation en formulations aqueuses^(48,49,50,51). Il en est de même pour les composés possédant des fonctions carboxylates, et notamment les polymères carboxyliques⁽⁵²⁾, ou encore des fonctions silane. De plus, il a été noté par Turner⁽⁵³⁾ que le traitement des paillettes par le phosphate d'ammonium conduit à une amélioration de l'apparence du revêtement par désorption des chaînes d'acides gras présentes en surface des pigments. Elles ne sont en effet généralement pas compatibles avec les formulations de peinture en poudre.

Plus généralement, c'est cette facilité d'adsorption des composés fonctionnels qui est utilisée pour provoquer la polymérisation en surface des pigments sur des unités monomères adsorbées. Ainsi Katuyuki⁽⁵⁴⁾ a exploré cette voie pour former un pigment recouvert d'une couche polymère réticulée à partir de monomères phosphatés. Les pigments mélangés à un monomère phosphaté et/ou à un monomère carboxylique sont dispersés dans un solvant organique jusqu'à stabilisation de la concentration en monomère, c'est-à-dire jusqu'à saturation de l'adsorption en monomère fonctionnel. Puis les monomères ajoutés par la suite polymérisent sur les groupements éthyléniques présents en surface des pigments. Chida⁽⁵⁵⁾ a exploré la même voie avec des monomères carboxylés. Une première couche est obtenue par mélange de l'acide carboxylique et des pigments en milieu organique ou directement lors de la phase de broyage des pigments en substitution de l'acide gras. Le chauffage permet ensuite la polymérisation des monomères adsorbés en surface. Cependant, comme l'a mentionné Reisser⁽⁵⁶⁾, il semble difficile de conserver les phosphates et carboxylates adsorbés dans l'eau et lorsque des contraintes mécaniques sont appliquées, provoquant la déplétion des macromolécules. Turner⁽⁵³⁾ a utilisé la plus grande stabilité de l'adsorption des silanes en surface des pigments aluminium par formation d'une liaison covalente Si-O-Al. Il a ainsi pu enrober les paillettes dans une couche de polymère acrylique en recouvrant les pigments d'une couche de silanes mono-insaturés et en y faisant polymériser à l'extrémité des monomères acryliques fonctionnalisés (amine, hydroxy ou époxy). Ce procédé a été amélioré par Reisser⁽⁵⁶⁾ qui transforme les silanes adsorbés en un réseau polysiloxane, par hydrolyse et condensation catalysée par des composés phosphorés connus pour être inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium, avant de faire polymériser un réticulant en surface.

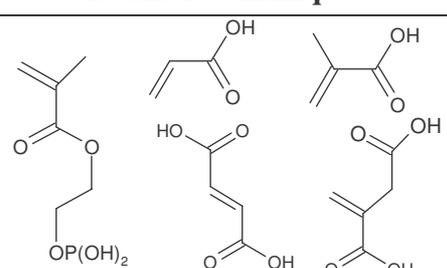
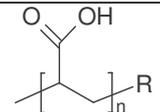
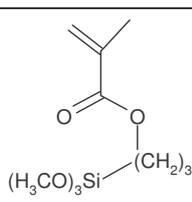
Type de Réactifs	Formules chimiques	Auteurs
Monomères phosphatés ou à fonctions carboxyliques		Katuyuki ⁽⁵⁴⁾
Copolymères avec monomères à fonctions carboxyliques	 et R = polymère d'acide gras d'huile de lin polymère d'acide gras d'huile de soja	Chida ⁽⁵⁵⁾
Monomères à fonction silane		Turner ⁽⁵³⁾

Tableau 3 : Types de réactifs adsorbés en surface de l'aluminium pour l'encapsulation.

IV.2.e. Polymérisation en solution

Pour comprendre un peu mieux tous les enjeux induits par ce type de traitements polymères, nous nous sommes intéressés à un procédé réellement industrialisé comme celui employé pour la production des grades PCF[®] par la société TOYAL AMERICA. Banba⁽⁵⁷⁾ a en effet été le premier à proposer un procédé adapté aux applications électrostatiques où il enrobe les pigments par une couche polymère obtenue par polymérisation radicalaire en milieu solvanté.

Il consiste à mélanger des monomères de type époxydique, acrylique et/ou styrénique dans un milieu organique, de type white spirit, où les pigments sont dispersés (*cf.* Tableau 4). La mise en température (entre 70 à 90°C) et l'ajout d'un amorceur de polymérisation radicalaire non agressif envers l'aluminium, typiquement le 2,2'-azobis(2-méthylpropanenitrile) (ou AIBN), conduit à la formation de particules polymères de quelques dizaines de nanomètres. Ces dernières formées au sein du solvant hydrophobe s'agglomèrent en surface des paillettes pour former des « pigments enrobés dans une couche de polymère » comme on peut le voir sur la Figure 14 (p. 32). A partir de ces clichés MEB, plusieurs remarques peuvent être effectuées sur le produit en lui-même. En effet, l'inhomogénéité du revêtement polymère, à l'échelle des particules polymères, n'apparaît pas à l'échelle du pigment (*cf.* grossissement x5000) ce qui n'est pas néfaste à l'obtention d'une teinte homogène. Ensuite, la présence d'une couche de particules suffisamment épaisse est corroborée par les tests de résistance chimique. Ils sont parmi les meilleurs et supérieurs à beaucoup de grades *waterborne*⁽⁶⁾, ce qui indique une bonne protection et donc un enrobage complet des pigments. Une explication peut provenir de l'emploi de mélanges de monomères de fonctionnalité moyenne très supérieure à 2 qui implique un taux de réticulation élevé du réseau polymère procurant une protection très efficace.

Type de composés	Formules chimiques
Monomères	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <chem>C=CC1=CC=C(C=C1)C=C</chem> divinylbenzène </div> <div style="text-align: center;"> <chem>CC(C)(C)OC(=O)C=C</chem> triméthylpropane-triacrylate </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <chem>C=CC(=O)O</chem> acide acrylique </div> <div style="text-align: center;"> <chem>C=CC1=CC=C(C=C1)C=C</chem> polybutadiène époxydé </div> </div>
Amorceur	<chem>CN=C(C)N=N(C)C#N</chem> 2,2'-Azobis(2-méthylpropanenitrile) ou AIBN

Tableau 4 : Réactifs utilisés dans le procédé PCF®.

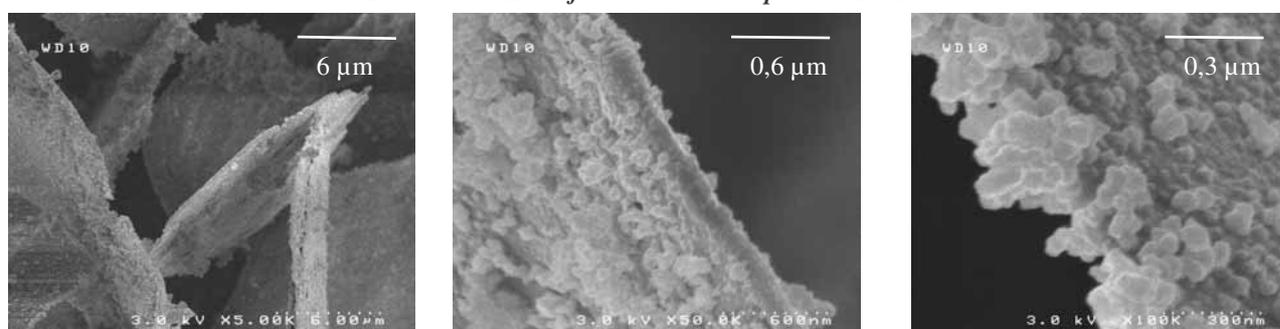


Figure 14 : Clichés MEB de pigments PCF (grade PCF7130)

En s'inspirant des traitements vus au paragraphe précédent, une légère modification a été apportée à ce procédé par ajout d'acide acrylique préalable à l'ajout des autres réactifs. En effet, l'acide acrylique, plus petit, arrive à s'adsorber en surface des pigments à la place de l'acide oléique. Il permet alors à la réaction de polymérisation de s'y dérouler en partie et surtout dès son amorçage grâce à sa fonction vinylique réactive. Cette combinaison conduit alors à la formation d'une couche polymère plus homogène (cf. Figure 15). C'est ainsi que sont produits les grades PCZ® de la société Toyo Aluminium, présentant une épaisseur de polymère équivalente aux PCF®, qui se trouve du coup encore plus protectrice et surtout uniformément isolante.

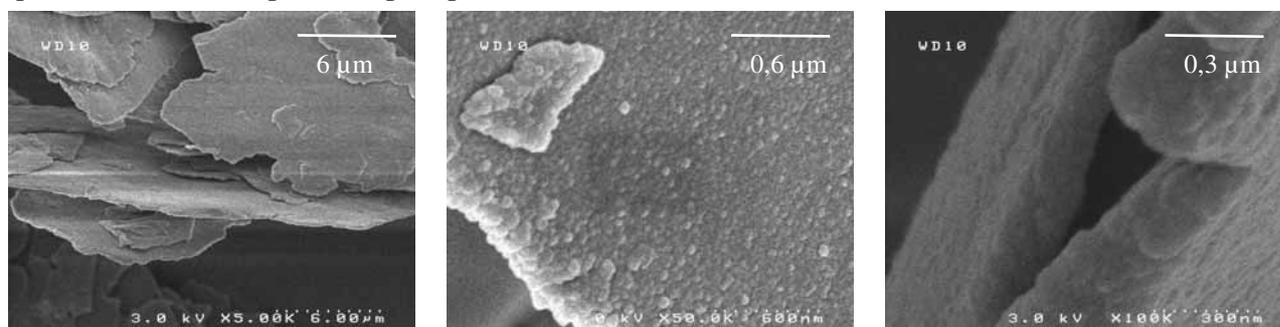


Figure 15 : Clichés MEB de pigments PCZ (grade PCZ7130)

Plusieurs problèmes sont cependant encore liés à ces procédés. Le premier est le fort taux d'agglomération entre pigments qui conduit à un faible rendement final. Ensuite, le passage en production crée de nombreuses contraintes induites par les étapes post-polymérisation. Les étapes

de filtration, de tamisage et de lavage, pour éliminer les particules polymères non-encapsulantes, nécessitent de grandes quantités de white spirit. De plus, les procédés de séchage pour éliminer les vapeurs de solvant et de monomères résiduelles, sont très contraignants. La présence de la couche polymère en surface des pigments diminue les interactions fortes de surface et permet l'utilisation d'appareillages spéciaux du type séchoir-vibrant (*vibro-dryer*). Ils permettent d'éliminer les vapeurs par entraînement dans un courant d'air chaud tout en limitant les interactions entre particules pigmentaires, par la mise en place d'un système vibrant comme dans les lits fluidisés. Enfin, les propriétés optiques obtenues après application de ce type de produits dans des formulations de peintures poudres sont encore assez limitées, malgré l'emploi des nouvelles techniques de mélange (*bonding* ou mélange à sec). Ainsi, une mauvaise orientation des pigments dans le film de peinture, notamment lors de l'étape de séchage⁽⁶⁾, induit une perte d'effet flop assez importante. La comparaison avec l'application en formulation solvantée du même grade non-enrobé est vraiment révélatrice de ces pertes optiques.

Granulométrie : d(0,5)	21 μm
% massique de polymère	12 %
Épaisseur moyenne de la couche polymère	50 nm

Tableau 5 : Caractéristiques du produit PCF obtenu à partir du grade 760INP.

Finalement, à côté d'un procédé de polymérisation qui semble assez simple à mettre en œuvre à coût relativement faible, l'addition de toutes ces contraintes induit tout de même des surcoûts (de temps, de solvant et d'appareillages pour le séchage) assez élevés pour un rendu optique qui n'est pas encore équivalent à celui des peintures solvantées. C'est pourquoi la valorisation de ces traitements sur des grades à haut rendu optique n'est pas possible actuellement. Malgré cela, des grades pigmentaires sont tout de même produits selon ce procédé. Ils sont alors appliqués en peinture monocouche pour plastique ou bien encore par insertion dans la masse du plastique. Dans ces cas, un traitement par une couche de finition protectrice n'est pas nécessaire, de même qu'un traitement compatibilisant pour les pigments, puisque ceux-ci sont déjà protégés et compatibles avec la matière plastique.

IV.2.f. Polymérisation en milieu hétérogène

Les préoccupations écologiques actuelles avantagent beaucoup les systèmes de polymérisation en milieu aqueux par rapport aux systèmes évoqués précédemment utilisant tous des solvants organiques. Dans cette voie plus récente, liée aux difficultés de l'emploi des pigments aluminium dans l'eau et sur lesquelles nous reviendrons par la suite, seulement deux procédés ont été répertoriés.

Les premiers ont été Tulke et Batzilla⁽⁵⁸⁾, qui ont réussi à former une couche de polymère en surface de pigments aluminium par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion. Une étape préliminaire consiste à protéger les pigments et à les rendre compatibles avec le milieu aqueux, par insertion dans le milieu d'un terpolymère phosphoré, obtenu par réaction de monomères époxydés sur de l'acide phosphorique. Ce polymère phosphoré est capable de s'adsorber en surface des pigments, par les groupements phosphates présents à l'une de ses extrémités, et de les disperser dans l'eau par la présence de monomères solubles en milieu aqueux. Ensuite, la réaction de

polymérisation d'un mélange de monomères et de réticulant est dérivée du procédé de polymérisation en émulsion (*cf.* Tableau 6 – p.35). Elle peut être amorcée par différents amorceurs radicalaires et se déroule à 58°C en milieu tamponné à pH 7. Cette réaction forme des particules polymère, de diamètre proche de 10 nm, qui viennent ensuite coaguler en surface des pigments pour former une coque. Les paillettes enrobées sont ensuite lavées à l'acétone, et la couche polymère est maintenue grâce à la présence du réticulant. Le mode de constitution de la couche polymère est à l'origine de son aspect de surface ondulé, de type peau d'orange. Les caractérisations semblent indiquer une bonne résistance chimique synonyme d'un enrobage homogène. Cependant, cet enrobage est encore obtenu au prix d'employer un procédé complexe à plusieurs étapes avec encore des solvants, à la fois pour synthétiser le terpolymère et pour laver le produit encapsulé.

Ensuite, Morvan⁽⁷⁾ a montré la possibilité d'encapsuler des paillettes d'aluminium par du poly(méthacrylate de méthyle) (ou PMMA) dans un procédé également dérivé de la polymérisation par émulsion, mais en une seule étape et surtout sans utiliser de solvant. La dispersion des pigments dans l'eau est alors assurée par l'emploi de tensioactifs. L'amorceur radicalaire utilisé, le persulfate de potassium, semble jouer le rôle d'inhibiteur de corrosion et permet de protéger temporairement l'aluminium avant formation de la couche polymère protectrice. Ce système semble permettre à la polymérisation d'être confinée à la surface des pigments où a lieu l'interaction entre aluminium et inhibiteur de corrosion et la stabilisation du polymère formé semble être assurée par la présence d'une bicouche hydrophobe acide-gras/tensioactif formée en surface des particules pigmentaires (*cf.* Figure 16 – p.35). Seulement, les conditions de synthèse n'étant pas optimales, elles conduisent majoritairement à la formation de particules polymères dans le milieu qui viennent ensuite en partie hétérocoaguler et former une « seconde » couche polymère, qui s'avère du coup assez épaisse et incontrôlée. De grosses quantités de polymère sont donc utilisées pour ne pas obtenir des rendements d'encapsulation suffisants. D'après les tests de résistance en formulation aqueuse, il semble qu'il soit possible, par ce moyen, d'encapsuler les pigments d'une façon tout aussi homogène que les procédés précédents. Cependant, ce procédé doit être encore optimisé de façon à limiter la formation de particules polymère sous forme de latex ainsi que l'agglomération des pigments encapsulés.

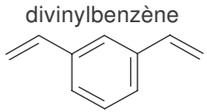
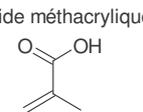
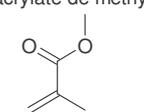
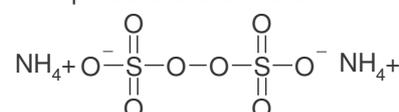
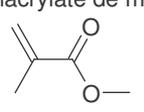
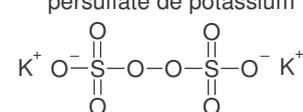
Auteurs	Type de composés	Formules chimiques
Tulke, Batzilla ⁽⁵⁸⁾	Monomères	divinylbenzène  acide méthacrylique  méthacrylate de méthyle 
	Amorceur	persulfate d'ammonium  + UV ou Na ₂ SO ₃
Morvan ⁽⁷⁾	Monomère	méthacrylate de méthyle 
	Amorceur	persulfate de potassium 

Tableau 6 : Réactifs utilisés dans les procédés d'encapsulation en milieu aqueux.

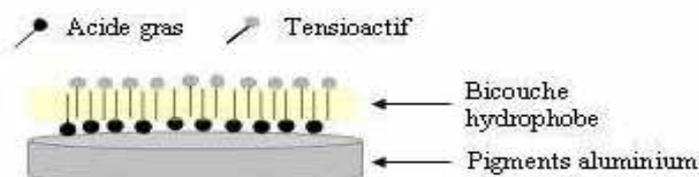


Figure 16 : Schéma de principe de formation de la bicouche hydrophobe acide gras/tensioactif en surface des particules.

V. RESUME ET CONCLUSIONS

Un grade de pigments aluminium est donc obtenu par broyage de poudre d'aluminium dans des conditions spécifiques qui conditionnent de nombreux facteurs morphologiques ou physico-chimiques. Ces critères influencent grandement les propriétés optiques obtenues après application des particules au sein d'une formulation de peinture. Une très large gamme de produits est ainsi proposée par les producteurs de pigments pour répondre au mieux aux exigences des clients en terme de propriétés optiques et de compatibilité avec leurs diverses formulations.

Le contexte législatif impose aujourd'hui une diminution des émissions de COV par les industriels. Les professionnels de la peinture sont tout particulièrement touchés par ces évolutions et ont développé de nouveaux produits sans solvant comme les peintures poudres. L'utilisation des pigments aluminium au sein de ces formulations est cependant limitée par des différences de propriétés importantes entre les deux composés. L'emploi de techniques spécifiques de mélange est nécessaire de façon à obtenir une poudre homogène et à limiter la séparation des pigments et de la résine par différence de conductivité et de densité lors de l'application. Cependant, cette opération n'est pas suffisante et ne permet pas encore d'obtenir de bons effets métalliques par manque de compatibilité entre pigments et poudre. Des traitements de surface spécifiques doivent donc être mis en œuvre sur les pigments aluminium.

La formation d'une couche de silice ou de polymère organique en surface semble être la meilleure voie. Seulement la plupart des procédés développés emploient des milieux solvantés et conduisent à une mauvaise orientation des pigments. Deux nouveaux procédés, qui ne sont pas encore optimisés, apparaissent déjà comme une voie privilégiée pour l'encapsulation en milieu plus « propre ». Beaucoup moins de solvant est alors employé dans la globalité du procédé tout en conduisant à la formation d'une couche polymère plus résistante qu'une couche de silice.

Procédé	Description	Avantages	Inconvénients
Pons ⁽⁴⁴⁾	Procédés de mélange	- une seule étape	- destruction des pigments - manque de rendu optique
Katuyuki ⁽⁵⁴⁾ - Chida ⁽⁵⁵⁾ - Turner ⁽⁵³⁾	Adsorption de composés réactionnels	- meilleur accrochage de la couche polymère	- milieu solvanté - coût des réactifs
Banba ⁽⁵⁷⁾ - TOYAL AMERICA (PCF)	Polymérisation en solution	- bon recouvrement - procédé industrialisable - réactifs bon marché	- milieu solvanté - rendements faibles - agglomération importante - installations spécifiques - mauvaise orientation des pigments dans le film de peinture - production de particules non-encapsulantes
Tulke, Batzilla ⁽⁵⁸⁾ - AKZO NOBEL	Polymérisation dérivée de l'émulsion	- polymérisation en milieu aqueux	- plusieurs étapes en milieu solvanté - nombreuses étapes réactionnelles - coût des réactifs
Morvan ⁽⁷⁾ - TOYAL EUROPE	Polymérisation dérivée de l'émulsion	- procédé en milieu aqueux - une seule étape - réactifs bon marché	- production de particules non-encapsulantes - agglomération importante

Tableau 7 : Récapitulatif des différents procédés d'encapsulation existants.

Dans le cas des polymères, deux voies principales peuvent être retenues pour la formation de cette couche polymère en surface des particules pigmentaires :

- le dépôt par adhésion, adsorption, précipitation ou agglomération de particules polymère dispersées dans le milieu, préformées ou formées *in situ*, ou
- la formation, par polymérisation *in situ*, d'une couche homogène directement en surface des pigments.

La formation directe d'une couche polymère à la surface des pigments nous semble préférable pour pouvoir maîtriser véritablement la morphologie de la couche formée et conserver la forme des pigments, notamment pour envisager l'adaptation de ce process à des grades à haut rendu optique, qui possèdent, eux, une forme bien contrôlée. D'autre part, la formation *in situ* d'un film polymère

devrait nous permettre d'employer une quantité limitée de polymère par rapport à celle qui peut être nécessaire pour former, par agrégation ou coagulation, des couches superposées de particules de façon à recouvrir intégralement et de façon homogène le substrat. De plus, une limitation du nombre d'étapes de traitement est nécessaire pour éviter une augmentation rapide du coût de traitement.

Dès lors il nous semble que le procédé développé par Morvan, par polymérisation radicalaire dérivée de l'émulsion, répond le mieux à nos attentes. Il répond notamment au cahier des charges en présentant une mise en œuvre simple et plus propre, en évoluant directement en milieu aqueux. Les mécanismes impliqués dans ce procédé doivent cependant être compris et contrôlés afin de contrôler l'épaisseur de la couche de polymère en surface de l'aluminium, tout en évitant de le corroder dans l'eau, et de limiter la formation de latex en solution. Nous nous sommes donc attachés à mieux comprendre les différents phénomènes ayant lieu dans ce procédé afin de sélectionner les options les mieux adaptées. En premier lieu, il s'agit de comprendre les interactions entre les pigments aluminium et l'amorceur de polymérisation-inhibiteur de corrosion. Ensuite, l'enrobage par le polymère doit être appréhendé par la compréhension des processus de nucléation des particules polymère et de leur croissance afin de former un film uniforme en surface des pigments.

Chapitre II :

Inhibition de la corrosion

des pigments aluminium

par les ions persulfate

Chapitre II : Inhibition de la corrosion des pigments aluminium par les ions persulfate

Dans le cadre des travaux de Morvan⁽⁷⁾, il avait été montré que l'utilisation des ions persulfate permet, certes, d'amorcer la polymérisation pour former du polymère, mais surtout d'inhiber la corrosion des pigments aluminium dans l'eau à la température de polymérisation (entre 60 et 95°C). Cette protection temporaire de la surface s'avérait nécessaire avant que la couche polymère ne se forme et devienne elle-même la nouvelle barrière protectrice. Cependant l'utilisation de persulfate est peu répertoriée dans la littérature et la seule interaction avec l'aluminium qui semble être connue conduit à des phénomènes de piqûration⁽³⁾. Pour pouvoir la comprendre, nous devons nous familiariser avec les phénomènes de corrosion et leurs différentes formes qui seront rappelés dans une partie introductive. Dans le cadre de notre étude, nous entreprendrons de trouver les mécanismes de protection ou d'inhibition temporaire de la corrosion qui sont liées à l'utilisation des ions persulfate et les conséquences de leur utilisation sur l'état des pigments. La mise en œuvre de tests spécifiques pour mettre en évidence cette interaction entre les deux composés sera ensuite décrite. Cette étude cherchera finalement à définir les conditions opératoires optimales à mettre en œuvre dans le procédé.

I. RAPPELS GENERAUX SUR LES PHENOMENES D'OXYDATION ET DE CORROSION DE L'ALUMINIUM ET EN PARTICULIER DANS L'EAU

I.1. LA CORROSION⁽⁵⁹⁾

La corrosion est un phénomène très répandu, résultant de l'interaction entre un matériau métallique et son environnement, qu'il s'agisse du milieu ou d'éléments extérieurs. Les phénomènes de corrosion ont été classés suivant leur mode d'action sur le métal comme suit. La **corrosion généralisée** résulte d'une oxydation homogène de l'intégralité de la surface du matériau, et se développe sous forme de piqûres de très petit diamètre (de l'ordre du micron). Elle est opposée à la **corrosion localisée** qui peut se développer elle-même sous différentes formes :

- la **piqûration**, qui résulte d'un amorçage par dégradation du film passif et qui entraîne des risques de perforation et de fissuration résultant d'une propagation de la piqûre vers l'intérieur du matériau par le mécanisme de la caverne (*cf.* §I.3.c. – p.48),
- la **corrosion intergranulaire**, qui apparaît aux joints de grains dans les alliages et qui est liée à des inhomogénéités locales du matériau comme la présence de précipités ou de différences de composition,
- la **fragilisation par l'hydrogène**, qui est consécutive à la diffusion d'ions H⁺ dans le métal qui se stockent sur les imperfections (joints de grain, interface de précipités, dislocations ou plans de glissements). Leur présence est source de contraintes internes

susceptibles d'initier des fissures dans le matériau, et en parallèle la recombinaison des ions en dihydrogène fait augmenter la pression jusqu'à fissuration complète,

- la **corrosion sous contrainte**, qui résulte de la combinaison entre un environnement et des conditions d'utilisation agressifs envers le matériau, comme la **fatigue corrosion** ou la **corrosion érosion**,
- la **corrosion galvanique**, qui se produit lorsque deux métaux de potentiels différents sont mis en contact en présence d'un électrolyte conducteur, le moins noble étant alors corrodé.

Il est bien entendu que ces différents types de corrosion dépendent étroitement des conditions de mise en œuvre des matériaux. Ces conditions, mais aussi la nature des matériaux, peuvent être multiples et variées, c'est pourquoi ce document se limitera à la description des phénomènes qui peuvent avoir lieu en milieu aqueux pour rapidement aborder le cas spécifique de l'aluminium.

I.2. LA CORROSION EN MILIEU AQUEUX⁽⁶⁰⁾

Dans le cas le plus connu et le plus étudié où un métal est plongé dans une eau exempte de ses ions, celui-ci est considéré comme corrodable si cette solution peut thermodynamiquement dissoudre une quantité supérieure à 10^{-6} g de métal par litre. Cette quantité a été arbitrairement fixée pour définir une limite et s'avère adéquate pour décrire la majorité des phénomènes de ce type. Les lignes qui correspondent à cette « solubilité limite » dans les diagrammes potentiel-pH représentent alors la limite entre un domaine où la corrosion est possible et un domaine où la corrosion n'est pas possible. En superposant à ces diagrammes les droites délimitant le domaine de stabilité de l'eau (droites (a) et (b) de la Figure 17), il est alors facile d'identifier la forme stable du métal dans l'eau aux différents couples (potentiel ; pH).

Dans le domaine de non-corrosion, deux régions peuvent être distinguées. Si la forme solide stable est le métal lui-même, il s'agit du domaine d'immunité ou de protection cathodique. Tandis que si c'est une forme d'oxyde, d'hydroxyde, d'hydrure ou de sel, on parle alors de domaine de passivation. Dans ce dernier cas, le métal tend à se recouvrir de la forme oxydée du métal pour former un film. Si celui-ci n'est pas poreux, il empêche tout contact entre la solution et le métal lui-même et limite donc la corrosion. Tandis que s'il est poreux, il n'empêche pas le contact entre la solution et le métal et ne fait que limiter l'interaction mais ne l'arrête pas. Les informations fournies dans les diagrammes de Pourbaix ne renseignent donc en rien sur la cinétique de la réaction qui peut avoir lieu.

I.3. LE COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM EN MILIEU AQUEUX

A partir du diagramme de Pourbaix de l'aluminium⁽⁶¹⁾ (cf. Figure 17), on observe que la forme stable dans l'eau n'est pas la même suivant le pH : aux pH faibles, inférieurs à 4, il s'agit de l'ion Al^{3+} , alors qu'aux pH élevés, supérieurs à 8,5, c'est l'ion AlO_2^- et entre ces deux zones l'oxyde d'aluminium $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Dès lors, un domaine de passivation par formation d'une couche d'oxyde hydraté en surface du matériau apparaît à pH compris entre 4 et 8,5 (zone rouge). Cette zone est distinguée des domaines de corrosion par dissolution dans la phase aqueuse (zones bleues). L'idéal pour qu'il n'y ait pas corrosion est de travailler dans un domaine de passivation. L'étude de la nature et de la composition de cette couche de passivation nous renseigne alors sur la stabilité de

l'aluminium dans un milieu donné. Sur ce diagramme, les droites indicées par un chiffre (x = 0 ; -2 ; -4 ou -6) représentent la limitation des domaines à des concentrations en espèce ionique en solution de 10^x mol/L.

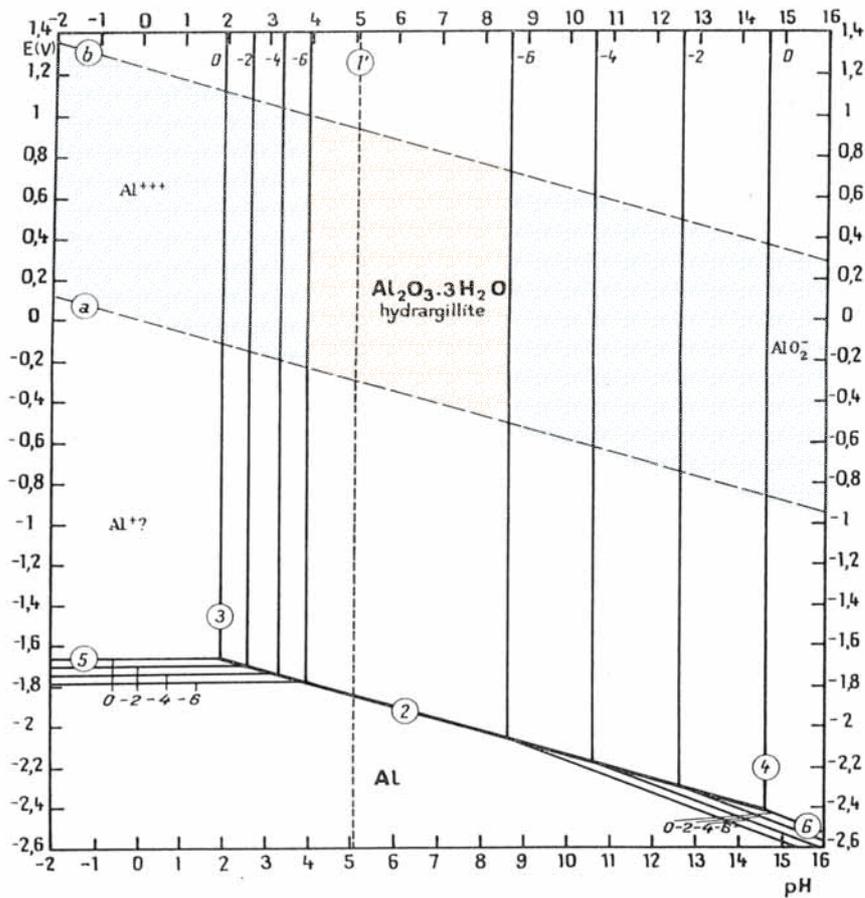


Figure 17 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau à 25°C. (Source : Pourbaix(60)).

I.3.a. Formation de la couche de passivation

La structure de la couche de passivation est assez complexe^(3,62) (cf. Figure 18) et peut varier suivant le milieu où elle se forme. Sa composition a pu être déterminée en couplant les résultats de nombreuses techniques de pointe telles que la Spectroscopie Electronique Auger (AES), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et la Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission (SEM, TEM). Elle se compose tout d'abord d'une première couche d'oxyde compact et non poreux de quelques nanomètres qui se situe directement en contact avec l'aluminium. Celle-ci est formée dès que le métal entre en contact avec l'air ou un milieu oxydant, comme l'eau dans notre cas, et quelle que soit la température. Cette première couche est susceptible de réagir alors avec l'eau pour conduire à la formation d'un second revêtement, poreux, d'oxydes hydratés ou d'hydroxydes. La température de l'eau influe sur la structure de cette couche qui sera de type bayérite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$) jusqu'à 70°C et de type boehmite au-delà ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou AlOOH). Son épaisseur varie suivant l'humidité et surtout la température, et peut facilement atteindre le micron dans l'eau chaude. Dans ce cas, l'eau réagit avec le film barrière et augmente progressivement l'épaisseur de la couche poreuse, tandis que la première, qui est alors consommée, se régénère. Enfin, comme il est mentionné sur la Figure 18, des

pollutions peuvent recouvrir la surface extérieure. Dans l'eau, il peut s'agir d'une couche d'hydratation.

D'autre part, sans aller jusqu'au cas des alliages, l'aluminium contient toujours des éléments étrangers, même ceux à 99,7 et 99,99% de pureté utilisés pour élaborer les particules pigmentaires. Les autres éléments les plus présents dans les pigments sont le fer (w-0,25% maximum) puis le silicium (w-0,2% maximum), et ensuite le zinc et le cuivre (respectivement w-0,07% et w-0,03% maximum). La précipitation de ces impuretés conduit à la formation de particules appelées intermétalliques, qui dans le cas du fer sont des précipités de Al_3Fe . Leur proportion, leur nature et leur concentration varient bien entendu suivant la teneur et la nature des impuretés. Leur présence au niveau de la surface modifie singulièrement les propriétés de la couche protectrice, en créant notamment des inhomogénéités locales intervenant dans l'activation des processus de corrosion (cf. §I.3.c. – p.45).

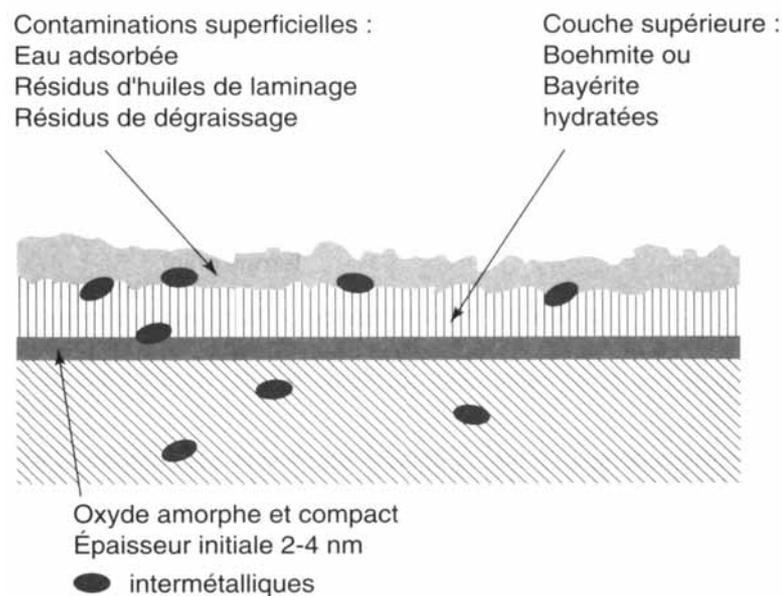


Figure 18 : Structure de la surface de l'aluminium et les différentes couches qui la composent. (Source : Vargel(3)).

I.3.b. Stabilité de la couche de passivation dans l'eau

Le diagramme de Pourbaix nous montre qu'à température ambiante (25°C) et dans l'eau pure, l'aluminium se passive pour former une couche protectrice. Par contre, dès que son environnement est modifié ou que des traitements agressifs sont effectués, cette couche peut s'avérer être beaucoup moins résistante, même si elle se régénère très rapidement lorsqu'elle est détériorée. Il faut alors tenir compte de la compétition cinétique entre le processus de destruction et le processus de régénération des différentes couches du film passivant.

Cette détérioration peut résulter d'une action mécanique, lors de l'usinage du matériau, ou bien d'une réaction chimique avec le milieu extérieur à travers la couche poreuse de surface. Les actions chimiques et électrochimiques très agressives peuvent toucher l'intégralité de la surface du matériau. Le développement du processus de corrosion peut alors intervenir aussi bien par l'apparition d'une corrosion généralisée que par des phénomènes très localisés. Ainsi, la formation de piqûres qui pénètrent sur plusieurs dizaines ou centaines de microns dans le matériau est commune, notamment dans l'eau entre 60 et 100°C⁽³⁾. Cependant, un traitement passivant permet de

former des couches suffisamment épaisses pour éviter le développement de la corrosion sur les éléments massifs. Elles mesurent généralement de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns.

La rupture locale ou la dégradation uniforme du film passif peut avoir lieu dans différentes conditions. Le premier exemple est la présence d'ions en solution favorisant la dégradation du film d'oxyde, comme les ions chlorures^(63,64). Ces ions s'insèrent dans la couche d'oxyde pour former des espèces intermédiaires qui sont solubles dans l'eau, comme les hydroxy-chlorures d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$). Ils provoquent alors progressivement la dissolution de la couche d'oxyde. La mise en œuvre d'une solution présentant un potentiel trop anodique, suivant la nature de l'électrolyte par exemple, conduit à une corrosion généralisée. On se déplace alors dans le diagramme potentiel-pH vers les hauts potentiels, pour lesquels la couche de passivation n'est pas stable. Il en est de même lorsque le pH de la solution dépasse le pH de dépassivation compris entre 4 et 8,5. L'oxyde d'aluminium est alors de plus en plus soluble dans le milieu au fur et à mesure que l'on s'écarte de ces pH limites (cf. Figure 19a). Ce phénomène conduit à la dissolution du film d'oxyde en Al^{3+} en milieu acide et en AlO_2^- en milieu basique. Dans cette situation, il est intéressant de noter la grande influence de la nature de l'acide ou de la base qui est utilisée sur la vitesse de dissolution. En effet, cette vitesse dans une solution à 0,1 g/L de soude est 25 fois plus élevée que dans une solution d'ammoniaque à 500 g/L (cf. Figure 19b).

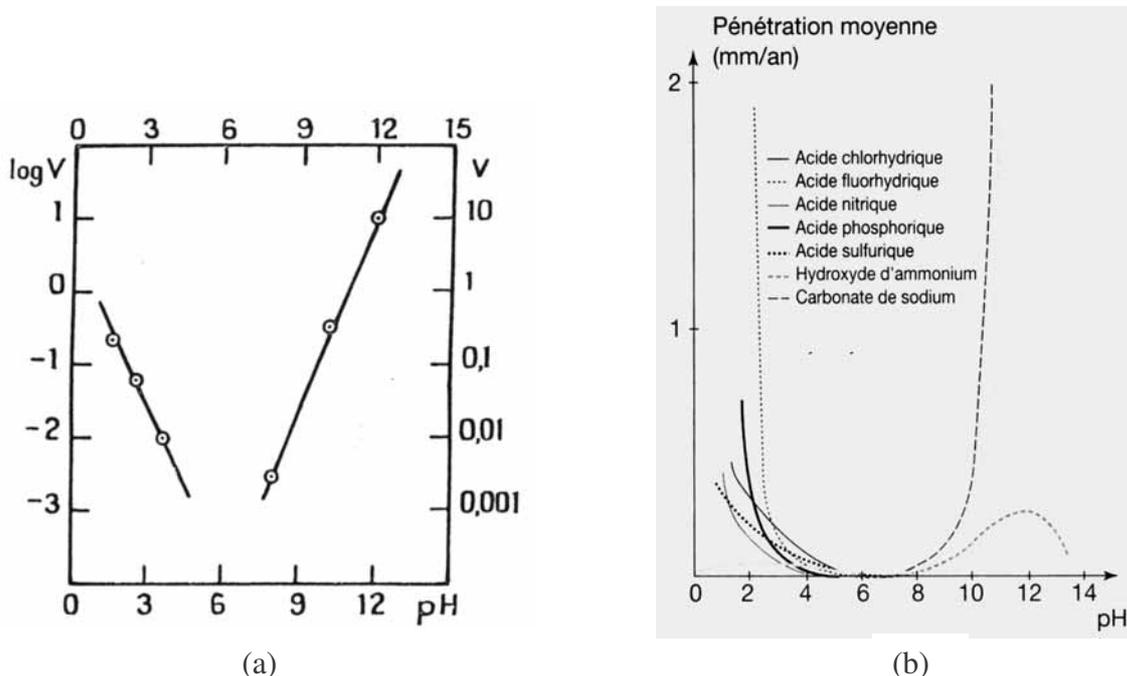


Figure 19 : à gauche : a- Evolution de la vitesse de dissolution de l'alumine dans l'eau en fonction du pH. A droite : b- Influence de la nature des acides et des bases sur la corrosion de l'aluminium 1100. (Source : Vargel⁽³⁾).

La profondeur des piqûres ou l'épaisseur d'aluminium qui peut être éliminé par ces différentes formes de corrosion sont alors difficilement acceptables aux vues de la faible épaisseur des pigments d'aluminium (0,3 -1,0 μm). De plus la croissance d'une couche de passivation ou de piqûres lors de l'emploi de ces particules à de « hautes » températures en milieu aqueux est importante comparée à celle formée à température ambiante et peut nuire aux propriétés

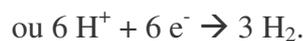
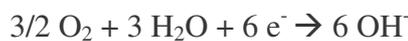
réfléchissantes des particules. Ces facteurs font donc de notre étude un cas très spécifique où le processus d'oxydation en lui-même doit être contrôlé et surtout limité.

I.3.c. Mécanisme de la piqûration^(65,3)

La connaissance des différents phénomènes qui peuvent se produire en surface et notamment de la piqûration est alors indispensable. Les nombreuses études menées sur les phénomènes de piqûration, notamment en présence de chlorures, ont permis de mettre au point un mécanisme qui semble adopté par l'ensemble de la communauté des corrosionnistes et qui peut être illustré par la Figure 20. L'adsorption de chlorures en surface de la couche d'alumine, puis leur insertion progressive dans celle-ci, la dissolvent localement. Il y a alors formation de microfissures de quelques nanomètres de large. Pour la plupart, leur extension s'arrête rapidement par repassivation. Cependant un certain nombre d'entre elles vont continuer à se propager. Il y a alors oxydation de l'aluminium au fond de la piqûre :



et réduction de l'eau ou des protons à l'extérieur de la cavité :



La dissolution de l'aluminium en ions Al^{3+} crée une augmentation locale de charges positives qui attirent les anions les plus mobiles : les chlorures. Leur combinaison forme des chlorures d'aluminium qui s'hydrolysent et acidifient le fond de la piqûre par la réaction :



Dès lors, le milieu acide et la haute concentration en chlorures au sein de la cavité conduisent nécessairement à son auto-propagation. En effet, les ions Cl^{-} empêchent la passivation au fond de la piqûre. De plus, l'augmentation de la concentration en Al^{3+} au fond de celle-ci induit un gradient de concentration qui, associé à la libération de dihydrogène au fond de la piqûre, fait diffuser ces ions vers l'extérieur. Ce phénomène induit la diffusion de protons vers le fond de la piqûre. En outre, la réaction cathodique, qui se déroule sur les intermétalliques émergents ou proches de la surface, induit une consommation des ions H^{+} ou la formation d'ions OH^{-} et donc la formation d'une zone de pH plus basique à proximité de l'entrée de la piqûre. Les ions aluminium sortant de la piqûre et entrant dans cette zone basique sont alors précipités sous forme d'hydroxyde, qui se dépose à sa proximité. Le gradient de concentration des différents éléments qui s'établit conduit à l'accumulation de gel d'hydroxyde et à la formation d'un dôme qui obstrue progressivement l'entrée de la piqûre. Ce processus gêne les échanges d'ions et en particulier l'entrée de chlorures dans la piqûre qui finit par ralentir sa progression ou s'arrêter.

Il est alors intéressant de noter que c'est l'élément interagissant avec l'aluminium qui amorce la formation de la piqûre. Mais c'est la combinaison de plusieurs facteurs qui va conduire à sa propagation, et en particulier la présence d'intermétalliques à proximité.

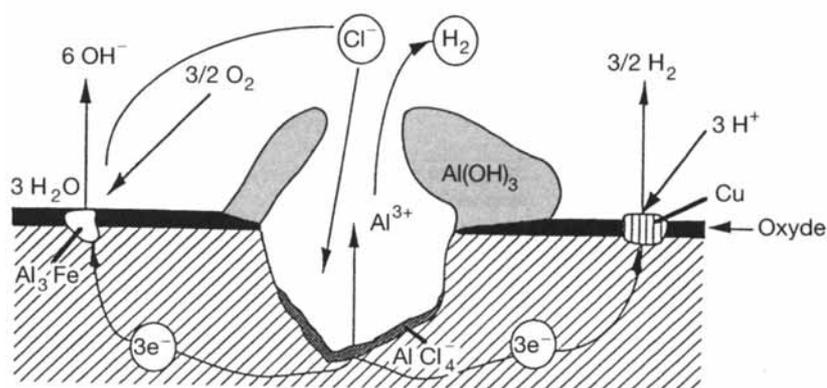


Figure 20 : Mécanisme de la corrosion par piqûres. (Source : Vargel⁽³⁾).

I.4. TRAITEMENTS DE SURFACE POUR LES PIGMENTS ALUMINIUM

Parmi les nombreuses applications actuelles de l'aluminium, une grande partie mettent en œuvre le matériau dans un environnement agressif et notamment en milieu aqueux. C'est pourquoi de nombreux traitements pour limiter cette interaction agressive sont répertoriés dans la littérature. Nous ne reprendrons que les exemples qui sont applicables aux petites particules, à savoir le développement de traitements de surface. On y distingue notamment :

- les traitements par adsorption,
- les traitements de passivation,
- l'enrobage.

I.4.a. Traitements par adsorption

De nombreux traitements par adsorption d'inhibiteurs de corrosion^(7,63), notamment d'espèces moléculaires ou macromoléculaires phosphatées, ont été développés. Comme cela a déjà été abordé au premier chapitre, de nombreux traitements à base de phosphates ont été appliqués aux pigments aluminium (traitements WX de la société Toyal Europe). A côté de cela, des sels peuvent aussi avoir une influence non négligeable sur les propriétés de surface. Ainsi la présence de sulfates est moins connue et nous semble intéressante dans le cas de l'utilisation du persulfate, dont les sulfates peuvent être un dérivé (cf. §II.1.b. – p. 49). Leur impact a été mis en évidence notamment en milieu chloruré^(66,67,68,69). Différentes études ont montré la capacité des ions sulfate à s'adsorber en surface de l'aluminium. Ce phénomène entre alors en compétition avec l'adsorption des chlorures. Les sulfates pénètrent difficilement mais créent des interactions fortes en pénétrant dans la couche d'alumine poreuse. Ils retardent ainsi l'incorporation d'ions chlorure en son sein et aussi sa dissolution dans le milieu aqueux. Cependant, si la densité surfacique de piqûration diminue avec l'augmentation de la quantité de sulfate, la taille de ces piqûres augmente. Elles ont alors tendance à inhiber la formation des couches de boehmite. De plus, des analyses élémentaires ont montré qu'il n'y a pas d'incorporation de l'élément soufre dans la couche de passivation. Sa présence est limitée au bord des zones de corrosion. Les ions sulfate jouent alors une action corrosive sur les zones où elle a été préalablement amorcée, notamment en formant des « tunnels » jusqu'à la couche d'aluminium. Ainsi le rôle des sulfates peut être considéré comme inhibiteur de corrosion en présence de chlorures dans le sens où il en diminue l'effet, mais il s'avère qu'il peut aussi en être acteur.

I.4.b. Traitements par passivation ou oxydation ménagée

Le traitement par passivation consiste à consolider ou augmenter l'épaisseur du film d'oxyde protecteur de façon à ce que l'aluminium soit suffisamment résistant dans les conditions où il est utilisé.

Les chromates et bichromates sont connus pour être d'excellents inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium^(67,70,66,7) et l'un des traitements le plus utilisé repose sur la technique de chromatisation. En effet, après anodisation, les pièces en aluminium sont plongées dans un bain de colmatage composé de chromate de potassium en solution pour leur conférer au final une très grande résistance. Les chromates sont très oxydants par rapport à l'aluminium et conduisent alors à la formation d'une couche d'oxyde mixte de Al_2O_3 et de Cr_2O_3 . L'insertion de chromates dans cette couche lui confère de nouvelles propriétés puisqu'elle n'est pas poreuse et protège donc durablement l'aluminium. Par contre, l'utilisation de chrome sous sa forme hexavalente a de nombreux désavantages et sa toxicité en limite désormais l'utilisation (traitement Hydrolux[®] de la société Eckart).

Parallèlement, les études sur le molybdate ont montré que ces composés ont une action similaire^(67,7,66), même s'ils ont un caractère moins oxydant que les chromates. Ainsi des grades de pigments aluminium traités au molybdate sont commercialisés pour des formulations de peinture à l'eau (grades WJ de la société Toyal Europe). Le traitement consiste à mettre en contact les particules avec une solution de molybdate d'ammonium. Il y a oxydation de la surface pour former une couche d'oxyde de 20 à 50 nm d'épaisseur, alors qu'elle n'est que de 5 nm initialement⁽⁷¹⁾, car les particules n'ont été en contact qu'avec le white spirit et l'air ambiant.

I.4.c. Traitements par encapsulation

Parallèlement à ces traitements d'adsorption ou d'oxydation, qui modifient les propriétés de surface en agissant sur l'aluminium, des traitements par encapsulation ont été développés comme ceux déjà présentés dans le premier chapitre. Ils consistent à former une couche protectrice en surface de la particule. Ils diffèrent notamment par la nature des composés utilisés qui n'interagissent pas, à la base, avec l'aluminium. Ainsi des couches de complexes métalliques, de silice ou de polymère peuvent être formées. L'interaction des composés avec l'aluminium peut être recherchée, mais dans le but de favoriser le processus d'enrobage et l'homogénéité. Ces traitements peuvent alors être plus efficaces au sens où ils permettent de former une couche plus épaisse et n'interfèrent pas avec les propriétés réfléchissantes des particules comme peut le faire la formation d'une couche d'alumine trop épaisse.

II. TRAITEMENT DES PIGMENTS ALUMINIUM PAR LES IONS PERSULFATE

La littérature mentionne uniquement l'effet corrosif des ions persulfate envers l'aluminium du fait de leur très fort caractère oxydant. L'étude du couple aluminium/persulfate va alors reposer sur l'observation du comportement de l'aluminium en présence de ce composé pour arriver à interpréter les mécanismes mis en jeu. A cette fin, plusieurs manipulations et techniques de caractérisation complémentaires peuvent être employées.

Parmi elles, les tests de dégazage, plus communément appelés tests de *gassing* dans l'industrie du pigment aluminium, sont très utiles. Ils permettent de caractériser la résistance du métal à la corrosion, dans une formulation de peinture à l'eau pour laquelle le pH est généralement supérieur à 8. En effet, la réaction d'oxydation de l'aluminium dans l'eau induit la formation de dihydrogène d'après l'équation suivante : $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- + 3/2 \text{H}_2$. Ainsi le suivi dans le temps de la quantité de dihydrogène produite renseigne directement sur l'occurrence de la réaction d'oxydation, et sa vitesse de production indique la cinétique de la dégradation des particules. Dans notre étude, il s'agit de tester la résistance à la corrosion des particules de façon à prévoir les phénomènes qui peuvent se produire dans le réacteur de polymérisation lors de l'encapsulation. Une solution-type peut donc être composée d'eau, de tensioactifs pour disperser les particules pigmentaires et de quelques gouttes d'une base ou d'un acide pour réguler le pH, si besoin. La stabilité des particules est alors directement liée à la stabilité de la couche de passivation. Sa dissolution est gouvernée par une cinétique dépendant principalement de la température si, comme dans notre cas, de l'eau déminéralisée à pH entre 5 et 7 est employée.

Dans la pratique, plusieurs systèmes de mesure existent, qui reposent sur le principe du déplacement d'un liquide par la surpression produite lors de la libération du gaz. Le volume libéré correspond alors au volume de liquide déplacé (*cf.* Figure 21 Haut). La préparation contenant les particules d'aluminium est disposée dans la cuve située en bas. Elle communique par un tube avec la chambre située juste au dessus d'elle. La surpression produite dans cette chambre, qui est close en début de manipulation, repousse le liquide qu'elle contient vers la chambre supérieure où le volume est mesuré. Afin de contrôler la température du test, la cuve est alors positionnée dans un bain marie. Enfin, ces tests voient souvent l'apparition de paliers de dégazage, qui remontent dès qu'une vibration à proximité de l'appareil a lieu. Ceci nous semble directement lié à la mauvaise circulation des bulles au sein de la dispersion des particules qui ont sédimenté au fond de la cuve. Pour prévenir ces phénomènes, nous avons mis au point un dispositif de bain marie permettant l'agitation en continu du contenu des cuves (*cf.* Figure 21 Bas). Enfin, comme on peut le voir sur ce dispositif, plusieurs échantillons sont testés en même temps et donc exactement dans les mêmes conditions.

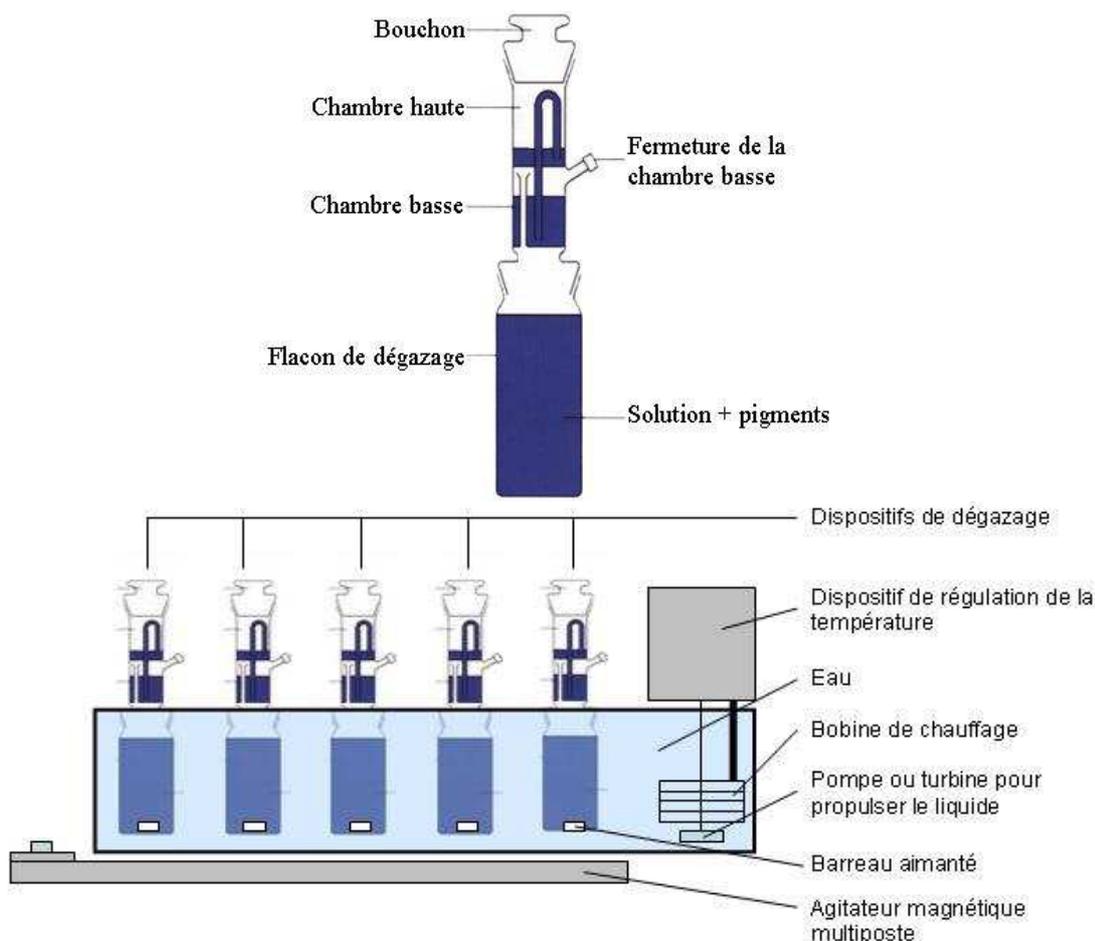


Figure 21 : Schéma du dispositif de dégazage permettant de mesurer la quantité de gaz produite (en haut). Schéma du positionnement des dispositifs de mesure sous agitation (en bas).

II.1. IDENTIFICATION DES ESPECES MISES EN JEU

II.1.a. Décomposition des ions persulfate dans l'eau

Les données disponibles dans la littérature ne permettent pas de connaître précisément la cinétique de décomposition de ces ions. En effet, elle dépend de nombreux paramètres physico-chimiques, comme la température et la concentration initiale en ions persulfate, mais aussi de la composition du milieu, de la présence de différents composés⁽⁷²⁾ et du pH⁽⁷³⁾. Nous avons donc déterminé cette cinétique en suivant la concentration en persulfate dans l'eau déminéralisée. Pour cela nous avons retenu une méthode de dosage indirect telle que celle décrite ci-dessous. Et les résultats indiqués Figure 22 semblent s'accorder avec la littérature sur une loi de décomposition du premier ordre telle que $\ln(C/C_0) = k_d \times t$ où C est la concentration en persulfate à l'instant t , C_0 à l'instant $t=0$, et k_d la constante de vitesse de décomposition de la réaction.

Mode opératoire : Détermination de la concentration en persulfate dans une solution

L'eau déminéralisée est tout d'abord portée à la température de consigne dans un bain marie à température contrôlée. Une masse précise de persulfate de potassium est ensuite introduite dans une cuve de 500mL à laquelle $V=400\text{mL}$ d'eau préchauffée sont ajoutés. Le mélange est mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Au bout d'un temps t , un gros excès d'iodure de potassium est ajouté à la solution qui est conservée sous agitation durant 15' à 70°C (ou à la température de consigne si elle est supérieure). Le persulfate oxyde alors les ions iodure en diiode. Celui-ci est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium de titre connu $[S_2O_3^{2-}]$, et l'équivalence est obtenue à la disparition de la coloration. La concentration en persulfate $[S_2O_8^{2-}]$ est alors déterminée à partir du volume équivalent V_e suivant l'équation : $[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_3^{2-}] \cdot V_e / (2V)$.

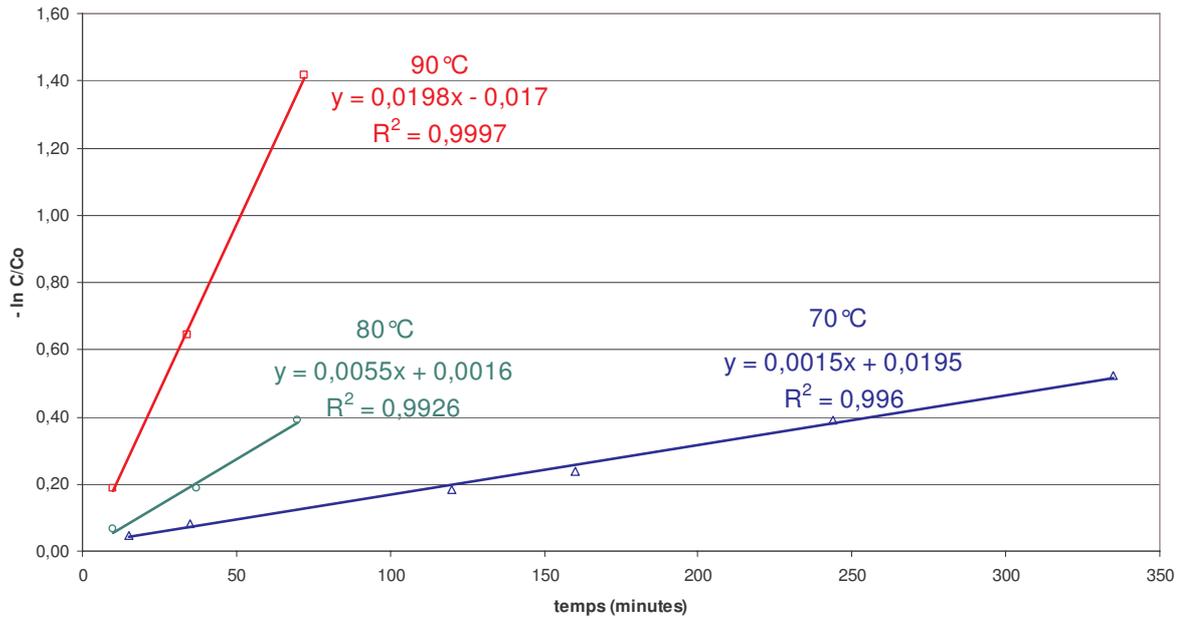


Figure 22 : Evolution du logarithme du rapport C/C_0 en fonction de la température ($C_0 \approx 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et régressions linéaires calculées pour chaque température avec leurs équations.

D'autre part, la nature des espèces créées lors de cette décomposition peut évoluer en fonction du pH de la solution. Dans la littérature⁽⁷³⁾, les réactions suivantes sont mentionnées.

A pH acide	A pH basique
$S_2O_8^{2-} + H^+ \rightarrow HS_2O_8^-$	$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2 SO_4^{\cdot-}$
$HS_2O_8^- \rightarrow HSO_4^{\cdot} + SO_4^{\cdot-}$	$SO_4^{\cdot-} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HO^{\cdot}$
$SO_4^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HSO_4^{\cdot}$	$HO^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$
$HSO_4^{\cdot} + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HO^{\cdot}$	$HSO_4^- + HO^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$

Tableau 8 : Tableau des réactions de décomposition du persulfate suivant le pH.

Dans les deux cas, les espèces réactives pour la polymérisation sont bien entendu les différents radicaux sous les différentes formes $SO_4^{\cdot-}$, HSO_4^{\cdot} ou $\cdot OH$. Il est tout de même intéressant de noter la présence de sulfates sous ses différentes formes sulfate (SO_4^{2-}) ou hydrogénosulfate (HSO_4^-) ou acide sulfurique (H_2SO_4) suivant le pH.

II.1.b. Couples redox

Dans la Tableau 9 sont regroupés les différents couples redox faisant intervenir des espèces liées au persulfate, à l'aluminium et à l'eau.

Couple Ox/Red	Réaction	E ⁰ (V/ESH)
S ₂ O ₈ ²⁻ / HSO ₄ ⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ 2 HSO ₄ ⁻	2,123
S ₂ O ₈ ²⁻ / SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 e ⁻ ⇌ 2 SO ₄ ²⁻	2,01
O ₂ / H ₂ O	½O ₂ + 2H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂ O	1,23
SO ₄ ²⁻ / H ₂ SO ₃	SO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂ SO ₃ + H ₂ O	0,172
H ⁺ - H ₂ O / H ₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂	0
SO ₄ ²⁻ / S ₂ O ₆ ²⁻	2 SO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ S ₂ O ₆ ²⁻ + H ₂ O	-0,22
SO ₄ ²⁻ / SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ SO ₃ ²⁻ + 2 OH ⁻	-0,93
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Al	-1,662
Al(OH) ₃ / Al	Al(OH) ₃ + 3 e ⁻ ⇌ Al + 3 OH ⁻	-2,31
Al(OH) ₄ ⁻ / Al	Al(OH) ₄ ⁻ + 3 e ⁻ ⇌ Al + 4 OH ⁻	-2,328

Tableau 9 : Tableau des potentiels standards des différents couples redox pouvant intervenir.

Dans l'eau, en milieu aéré le couple O₂/H₂O est le plus oxydant et en milieu désaéré, c'est le couple H⁺/H₂. En présence de persulfate, il s'agit du couple persulfate/sulfate. En considérant le pKa du couple HSO₄⁻/SO₄²⁻, qui est égal à 2, la forme prédominante dans un milieu où le pH est supérieur à 3 sera donc SO₄²⁻. De plus, en considérant le diagramme potentiel-pH de l'aluminium (cf. Figure 17, p.45), il se trouve sous la forme Al³⁺ en milieu acide, (Al₂O₃,3H₂O) en milieu neutre et AlO₂⁻ en milieu basique. A partir de ces considérations, nous pouvons établir les équations des différentes réactions suivant les conditions mises en œuvre (cf. Tableau 10).

Milieu	Eau sans persulfate
Aéré	3/2 O ₂ + 6H ⁺ + 2 Al → 2 Al ³⁺ + 3 H ₂ O
Désaéré	6 H ⁺ + 2 Al → 2 Al ³⁺ + 3 H ₂ ou 6 H ₂ O + 2 Al → 2 Al(OH) ₃ + 3 H ₂
Milieu	En présence de persulfate dans l'eau
Acide	3 S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 Al + 6 H ₃ O ⁺ → 2Al ³⁺ + 6HSO ₄ ⁻ + 6H ₂ O ou 3 S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 Al → 2 Al ³⁺ + 6 SO ₄ ²⁻
Neutre	3 S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 Al + 12 H ₂ O → (Al ₂ O ₃ ,3H ₂ O) + 6 H ₃ O ⁺ + 6 SO ₄ ²⁻ ou 3 S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 Al + 6 OH ⁻ → (Al ₂ O ₃ ,3H ₂ O) + 6 SO ₄ ²⁻
Basique	3 S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 Al + 8 OH ⁻ → 2 AlO ₂ ⁻ + 6 SO ₄ ²⁻ + 4 H ₂ O

Tableau 10 : Réactions mises en jeu suivant le milieu.

II.1.c. Mise en œuvre des premiers tests de gassing

Dans toute cette étude, un grade de pigments a été majoritairement utilisé : il s'agit du grade 7601NP, présentant une surface spécifique proche de 2 m²/g. Dans un premier temps, afin de déterminer quelles espèces peuvent avoir un rôle « actif » dans l'inhibition de la corrosion de l'aluminium, différents tests de gassing ont été réalisés à l'aide du protocole suivant.

Mode opératoire : Test de gassing à 50°C

Une pâte d'aluminium est préparée par substitution de solvant pour remplacer le white spirit par un autre solvant miscible à l'eau (cf. Chapitre III). Sauf cas contraire, explicité, dans chaque cuve de dégazage sont pesés l'équivalent de 5 g d'aluminium de cette pâte.

Parallèlement, 2 L d'eau déminéralisée sont mélangés à 40 mL de Brij30®. 200 mL de cette solution sont ajoutés à la pâte et utilisés pour introduire la quantité souhaitée de chaque espèce chimique testée dans la cuve de dégazage. Le mélange est alors agité à l'aide d'un agitateur magnétique durant 15' pendant le montage du système de dégazage. Puis l'ensemble du système est transféré dans le bain-marie à 50°C toujours sous agitation. Après 15', l'équilibre thermique est établi et les mesures peuvent être effectuées après avoir bouché la cuve de dégazage. Sauf cas contraire, les volumes de gaz mesurés sont ramenés à la masse d'aluminium introduite pour pouvoir obtenir les graphes représentés.

Les premiers résultats (cf. Figure 23 & Figure 24) nous montrent que :

- les pigments aluminium se dégradent assez rapidement dès cette température malgré un pH neutre favorable au développement de phénomènes de passivation ;
- les ions persulfate ont un effet qui semble être partiellement inhibiteur de la corrosion des pigments aluminium mais de façon variable avec la concentration ;
- les ions hydrogénosulfate semblent aussi avoir une certaine action inhibitrice ;
- en revanche les ions sulfate semblent n'être que peu actifs et retardent très légèrement la dégradation totale des pigments.

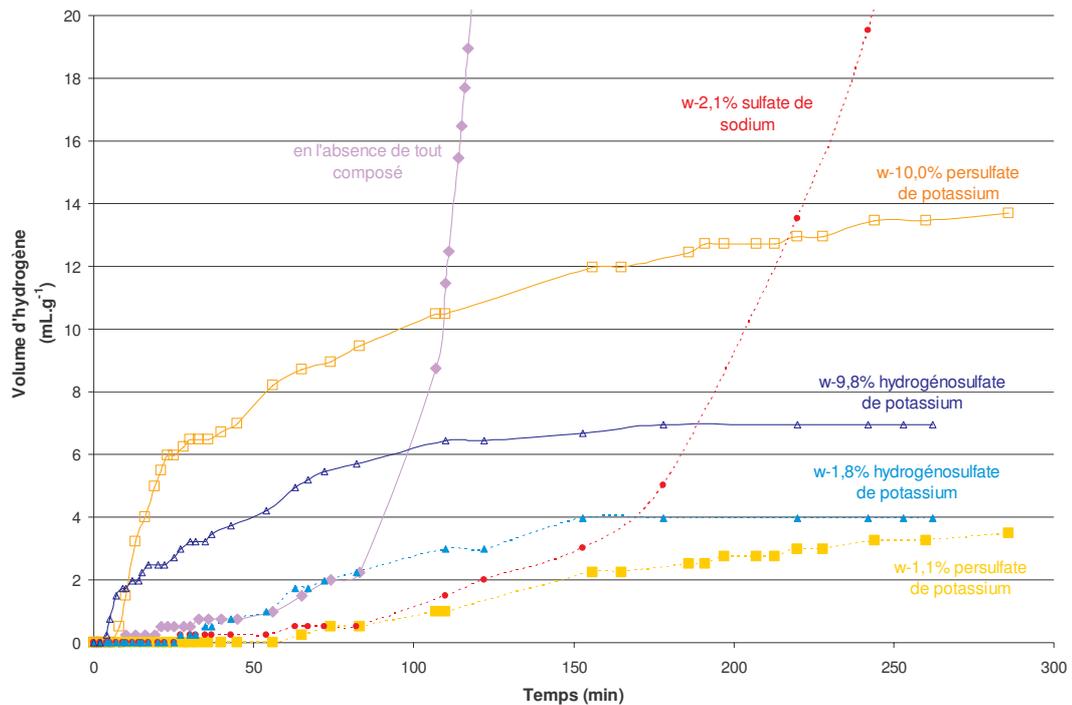


Figure 23 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de paillettes d'aluminium en présence de différentes proportions de diverses espèces soufrées.

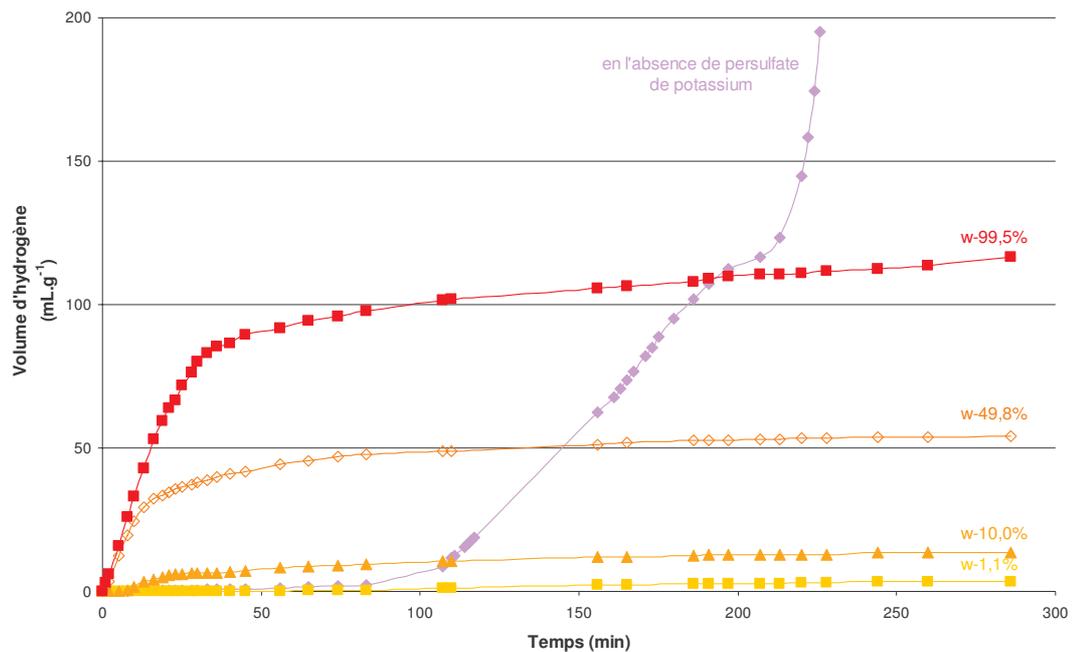


Figure 24 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de paillettes d'aluminium en présence de différentes proportions de persulfate de potassium.

Nous pouvons émettre d'ores et déjà une hypothèse sur l'action de l'hydrogénosulfate qui se déprotonne à pH neutre en ions sulfate SO_4^{2-} tout en abaissant le pH. Compte tenu de sa concentration initiale, le pH atteint serait alors théoriquement nettement inférieur au pH initial ($< 2,5$ dans les deux cas). D'après les informations présentées précédemment, il semblerait alors logique qu'il y ait un phénomène de corrosion. Un dégazage rapide est en effet observé à haute concentration en hydrogénosulfate, jusqu'à s'arrêter lorsqu'un palier apparaît. Le même comportement est observé à plus faible concentration en hydrogénosulfate mais le palier est encore plus faible. La présence d'ions sulfate résultant de cette dissolution de l'hydrogénosulfate ne semble pas avoir d'influence puisqu'un simple retard au dégazage est observé en présence de sulfates seuls.

Les ions sulfate semblent donc n'avoir qu'une très faible influence sur le dégazage et en tout cas ne le limitent pas à ces températures qui sont élevées par rapport à celles référencées dans la littérature. Dans le cas de l'hydrogénosulfate et du persulfate, il semble qu'un phénomène apparemment semblable se produise dans les conditions employées. Une action variable avec la quantité de produit utilisé est observée et semble indiquer que des comportements différents d'un dégazage sommaire dans l'eau ont lieu, ce que nous tenterons d'explicitier par la suite.

II.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU PERSULFATE

Afin de déterminer l'importance de différents facteurs physico-chimiques sur le comportement des pigments en environnement corrosif, il nous a semblé intéressant de connaître l'influence du contre-ion de l'espèce persulfatée. Nous avons alors vérifié que ce processus ne dépendait pas de la nature du persulfate utilisé (*cf.* Figure 25) comme le montrent les tests réalisés avec le persulfate de sodium, de potassium et d'ammonium.

Le persulfate d'ammonium présente le contre-ion ammonium. Ce contre-ion peut être éliminé en phase gaz lors du procédé, après sa décomposition en ammoniaque. Il est intéressant car il a été montré que cette élimination est préférable à la présence d'ions alcalins dans le milieu⁽⁶⁾. Ainsi les

traitements pour les pâtes waterborne sont effectués avec des molybdates d'ammonium et non des molybdates de potassium ou de sodium. L'accumulation de ces ions potassium en solution aurait alors une incidence sur la tenue de la couche de passivation. Comme les différents composés utilisés à des rapports massiques $m_{\text{groupement persulfate}} / m_{\text{aluminium}}$ équivalents montrent le même comportement, le persulfate d'ammonium aurait pu être préféré. Cependant, une acidification du milieu a lieu en présence de ce composé, qui peut devenir importante à fortes concentrations (cf. Figure 26).

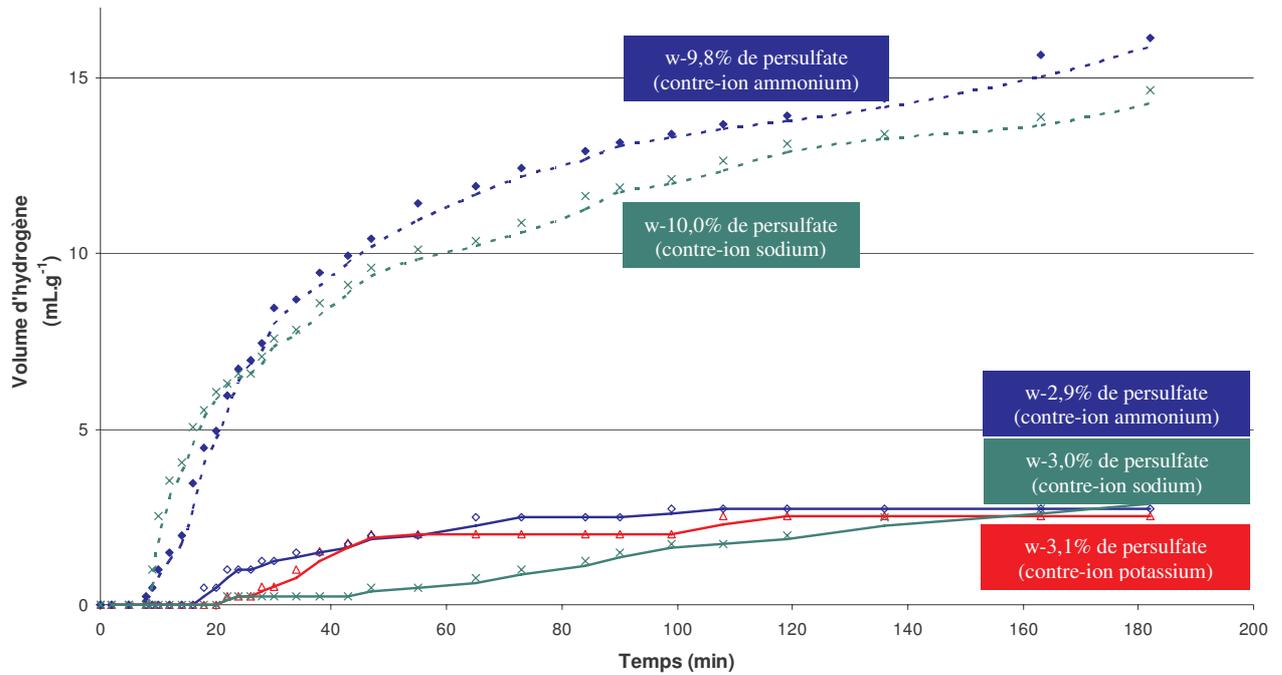


Figure 25 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de paillettes d'aluminium en présence d'ions persulfate de différentes espèces chimiques en rapport massique de 3 et 10%.

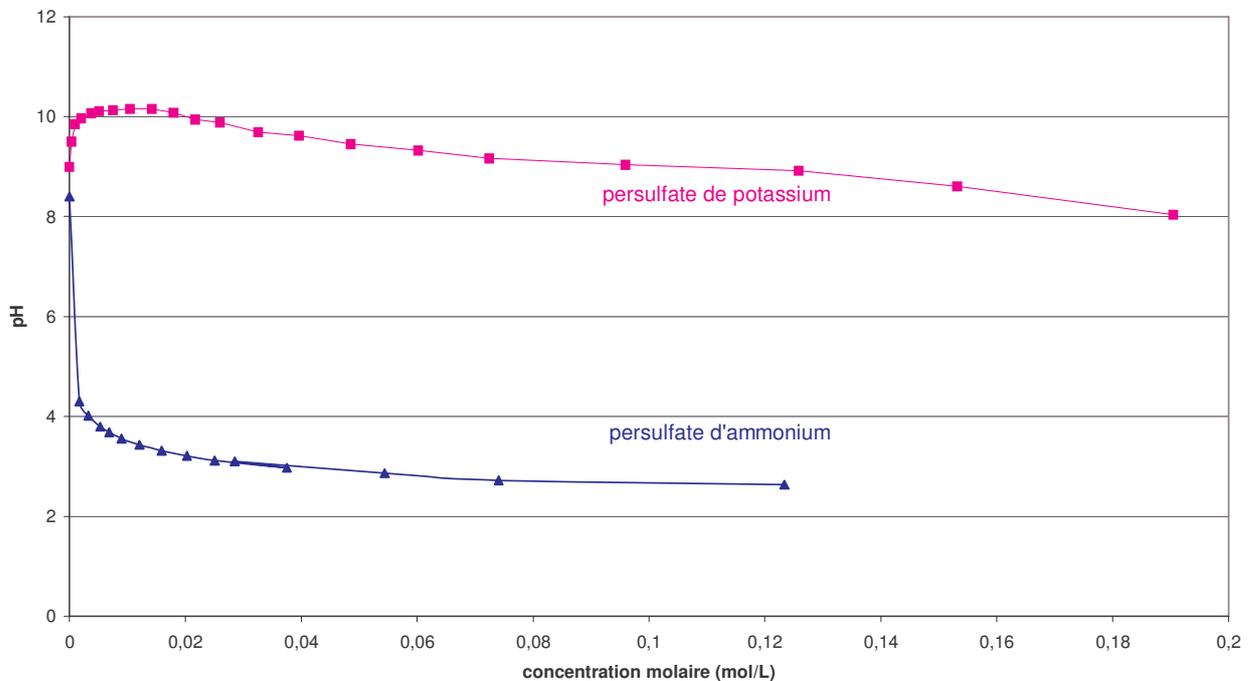


Figure 26 : Evolution du pH d'une solution d'eau déminéralisée en fonction de la concentration en persulfate d'ammonium ou de potassium.

II.3. INFLUENCE DU RAPPORT $R = M_{\text{PERSULFATE DE POTASSIUM}} / M_{\text{ALUMINIUM}}$

II.3.a. Evolution du dégazage en fonction de R

Comme le montrent les graphes précédents, il semble qu'il y ait un phénomène de corrosion important à quantité équimassique entre aluminium et persulfate, mais que celui-ci diminue lorsque la quantité de persulfate diminue (cf. Figure 24 & Figure 25). Ce qui peut sembler contradictoire pour un traitement que l'on souhaiterait être inhibiteur de la corrosion. L'impact de la proportion de persulfate a donc été étudié plus en détail. Pour cela, nous avons procédé à l'ajout de différentes quantités de persulfate de potassium dans des rapports massiques ($R = m_{\text{persulfate de potassium}} / m_{\text{aluminium}} \times 100$ qui sera toujours exprimé en pourcentage massique) compris dans la zone de faible concentration, soit entre 0 et 5% (cf. Figure 27). Ces résultats nous montrent que l'évolution du dégazage diffère suivant la valeur de R :

- A très faible concentration soit pour $R < 0,5\%$: le dégazage est retardé, mais lorsqu'il se produit il ne semble plus s'arrêter (Rq : pour le cas où $R = 0,25\%$, le dégazage est progressif et continu bien après 300').
- A plus forte concentration soit pour $R > 0,5\%$: le dégazage initial est retardé, et de manière croissante avec la diminution de la quantité de persulfate ajoutée. Lorsque le dégazage se produit, il est cependant limité au contraire du cas où le persulfate n'est pas utilisé. Un palier est alors atteint, dont le niveau croît avec la quantité de persulfate ajoutée et semble minimal pour un rapport R proche de 0,5%. Pour tous les autres rapports, les tests, effectués sur une durée pourtant assez longue (et jusqu'à plusieurs milliers de minutes) n'ont pas permis de montrer un dégazage supplémentaire comme dans le cas précédent.

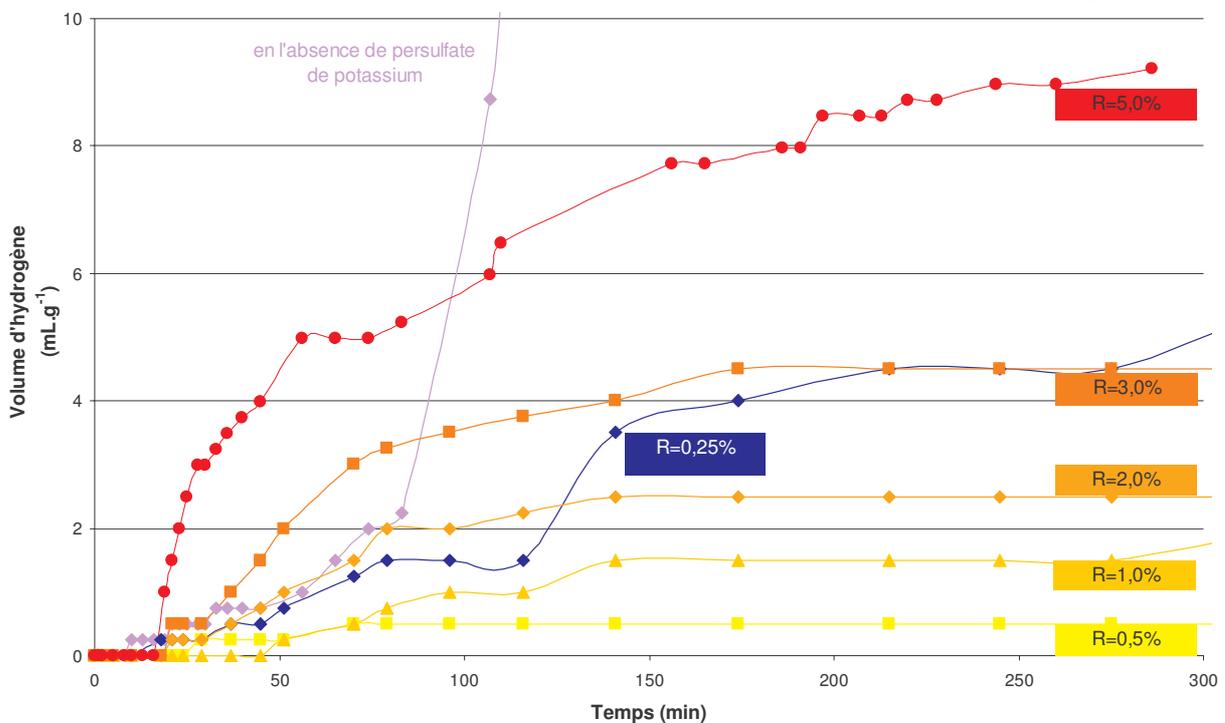


Figure 27 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de paillettes d'aluminium en présence de différentes proportions de persulfate de potassium comprises entre $R = 0,25$ et 5%.

II.3.b. Evolution du pH en fonction de R

Il a tout d'abord été vérifié à température ambiante que le pH d'une solution aqueuse ou d'une dispersion de pigments aluminium n'évolue que faiblement **en fonction de la concentration en persulfate** de potassium, à la différence du persulfate d'ammonium, qui ne sera donc pas utilisé ici. Seule une faible diminution apparaît progressivement au fur et à mesure des différents ajouts effectués pour atteindre les plus hautes concentrations (*cf.* Figure 28) et qui pourrait être liée à la création à la décomposition progressive des ions persulfate.

A coté de cette faible variation de pH, une évolution beaucoup plus importante **en fonction du temps** est mesurée à partir de ces mêmes solutions à haute concentration en persulfate (*cf.* Figure 29). Cette variation de l'acidité est associée à l'apparition de bulles de gaz, vraisemblablement du dihydrogène, à des temps différents suivant le pH initial de la solution (*cf.* flèches pour chaque courbe).

Ensuite, des dispersions de mêmes concentrations en pigments aluminium ont été préparées afin de suivre l'évolution du pH dans le temps en présence de différentes proportions de persulfate de potassium à température ambiante (*cf.* Figure 30). Ces mesures nous permettent de mettre en évidence la succession de plusieurs étapes. Dans un premier temps assez court, le pH baisse à une vitesse croissante avec la quantité de persulfate, jusqu'à arriver à un « pH limite » avant de remonter. Puis pour les concentrations les plus faibles (R=0 ou 0,4%), il remonte continuellement jusqu'à des valeurs basiques très élevées. Il y a alors dégradation complète des pigments et dégazage important à tel point que les mesures ne peuvent rapidement plus être effectuées. Pour les concentrations supérieures (R=1,5 à 15,3%), le pH se stabilise pour ne plus bouger pendant un temps assez long, équivalent à plusieurs jours. La valeur du pH de stabilisation est alors décroissante avec l'augmentation de R et il semble que les particules soient stables. Enfin pour les plus fortes teneurs (R=15,3%), la remontée est un petit peu plus faible ce qui correspond au cas précédent où R est très élevé. Aux temps très longs, une solution translucide est alors obtenue synonyme d'une dissolution complète des pigments.

Mode opératoire : Suivi du pH en fonction de la concentration en persulfate

En l'absence de pigments, 100 mL d'eau déminéralisée sont introduits dans un bécher de 200 mL. L'eau est agitée par un agitateur magnétique et différentes proportions de persulfate de potassium sont ajoutées séquentiellement à cette solution. Après dissolution du persulfate, l'agitation est arrêtée et la mesure du pH est effectuée.

En présence de pigments, la pâte préalablement substituée est dispersée dans la phase aqueuse, puis les ajouts séquentiels de persulfate sont effectués.

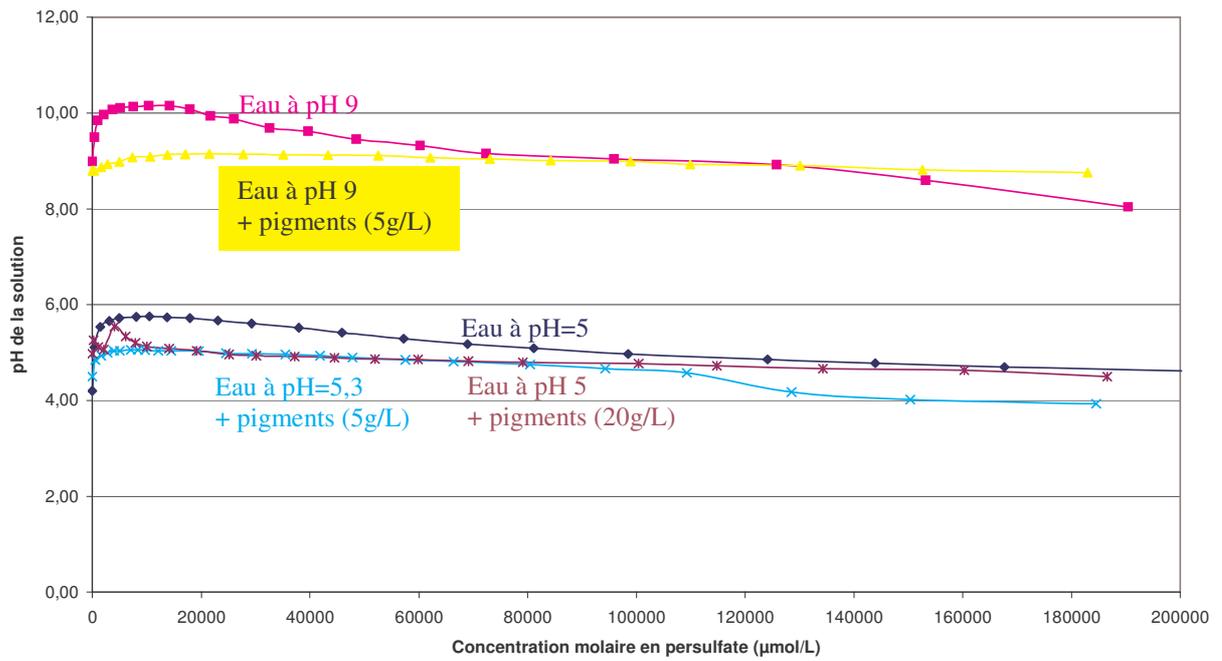


Figure 28 : Evolution du pH d'une solution aqueuse de persulfate en fonction de la concentration molaire en ions persulfate en présence ou non de pigments aluminium à 25°C.

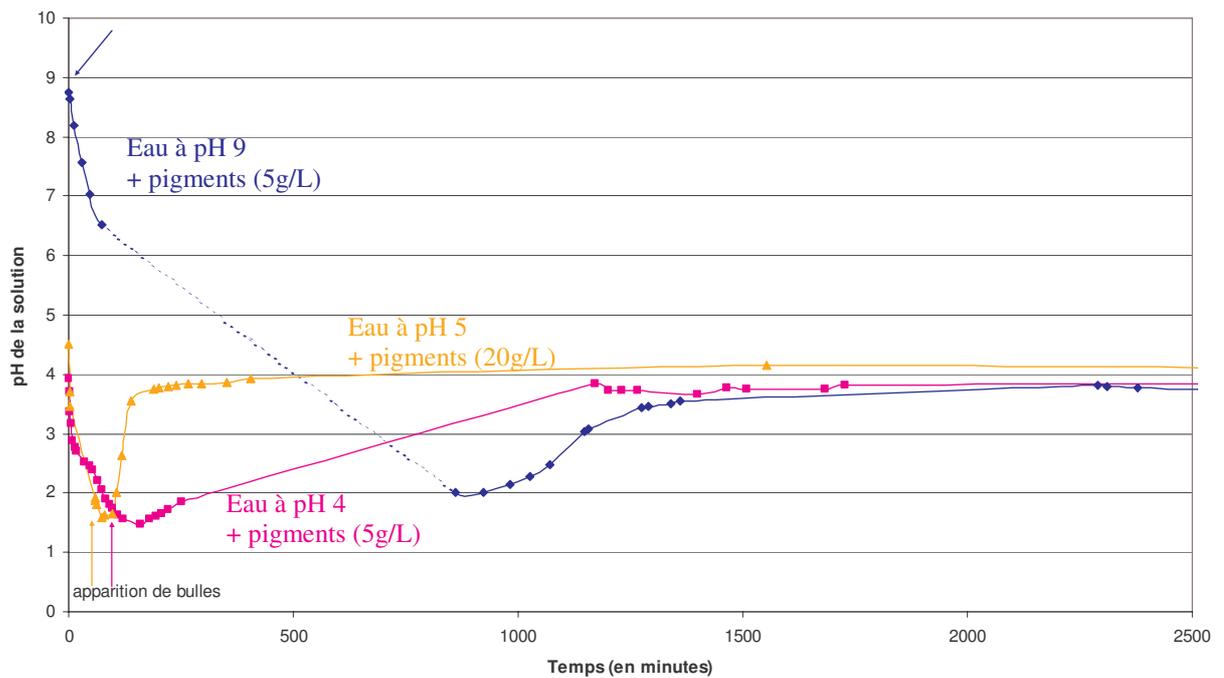


Figure 29 : Evolution du pH en fonction du temps à concentration comprise entre 0,18 et 0,2 mol/L en persulfate à 25°C.

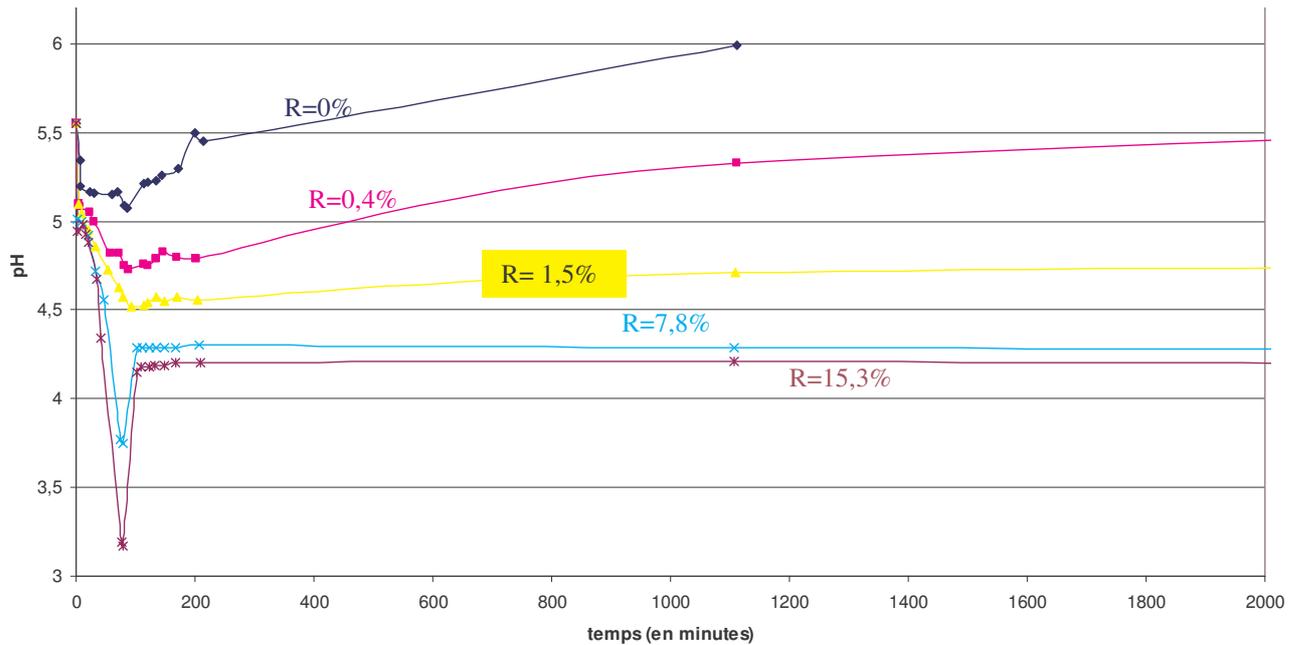


Figure 30 : Evolution du pH de la solution en fonction du temps à différentes proportions en persulfate en présence de pigments (20g/L) à 25°C.

II.3.c. Evolutions de la morphologie des particules

Les pigments issus des tests de gassing ont pu être récupérés par filtration sur fritté. Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) sur ces pigments montrent l'apparition de morphologies spécifiques lorsque R est proche de 10%, similaires aux dômes formés lors des phénomènes de piqûration (cf. Figure 31). Ceux-ci présentent des tailles variables de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns. Leurs formes pleines, creuses ou arrondies suggèrent qu'il s'agit de piqûres qui se sont totalement ou partiellement bouchées. Dès que R diminue, la densité de ces morphologies diminue nettement jusqu'à n'observer aucune modification de la surface quand R est proche de 1%.

Mode opératoire : Observation au MEB haute résolution (HITACHI S4500) de pigments aluminium

Remarques préalables : Les électrons sont émis par effet de champ. Une pointe métallique très aiguë est mise en présence d'un champ électrique qui permet d'extraire les électrons avec un fort rendement et à partir d'une surface très faible pour gagner en résolution. La tension d'accélération du faisceau fixe son énergie et doit être limitée pour ne pas dénaturer le matériau. La diminution de cette tension diminue la pénétration et donc le volume de matériau visité par le faisceau d'électrons. L'observation des détails de surface à très fort grossissement est donc favorisée, au détriment de la résolution. Celle-ci est compensée par une diminution de la distance de travail.

La tension d'accélération a été limitée à 5kV et la distance de travail fixée autour de 10 mm. Au préalable, les pigments ont été séchés à l'étuve et préparés pour éviter les effets d'accumulation de charges en surface et améliorer leur circulation par un meilleur contact avec le support. Ils ont donc été déposés sur un morceau de scotch conducteur en carbone puis secoués énergiquement pour éliminer les particules qui ne sont pas en contact direct. Une couche très mince de mélange or-palladium a ensuite été déposée sous vide, pendant 30 secondes à l'aide d'un métalliseur Emscope SC500.

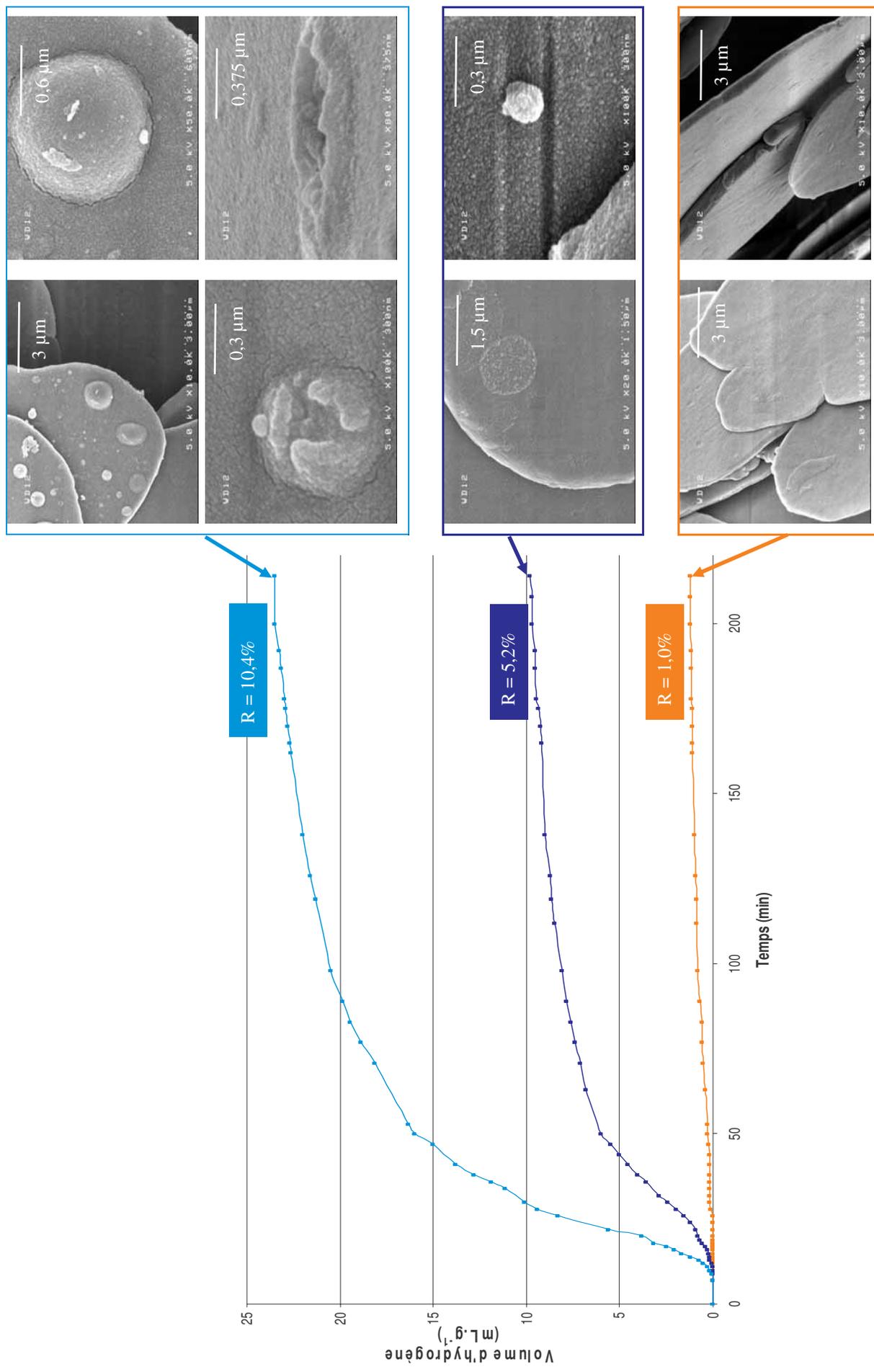


Figure 31 : Observations MEB de pigments ayant subi un test de gassing à différentes proportions en persulfate de potassium.

D'autres pigments ont été récupérés après avoir subi un début de corrosion généralisée. Ces pigments conservent un certain aspect métallique tout en donnant lieu à une légère coloration jaune-orangée. Ils sont issus d'un mélange à R=1% et après dégagement d'un volume assez important d'hydrogène. Sur les clichés de microscopie ci-dessous (cf. Figure 32), on observe une agglomération importante des particules pigmentaires entre elles. Cette agglomération par la grande surface développée est associée à des morphologies qui diffèrent franchement de l'aspect plat et uniforme de la surface d'aluminium initiale. Ce phénomène d'agglomération a ensuite été étudié sur des échantillons ayant subi les tests de gassing en présence de persulfate avec des rapports R variables, mais sans avoir dégazé des quantités aussi importantes. L'évolution de la répartition granulométrique, qui s'écarte de plus en plus de la répartition du grade de départ, montre alors une agglomération croissante avec ce rapport (cf. Figure 33).

Mode opératoire : Analyse au granulomètre de pigments aluminium (idem p.90).

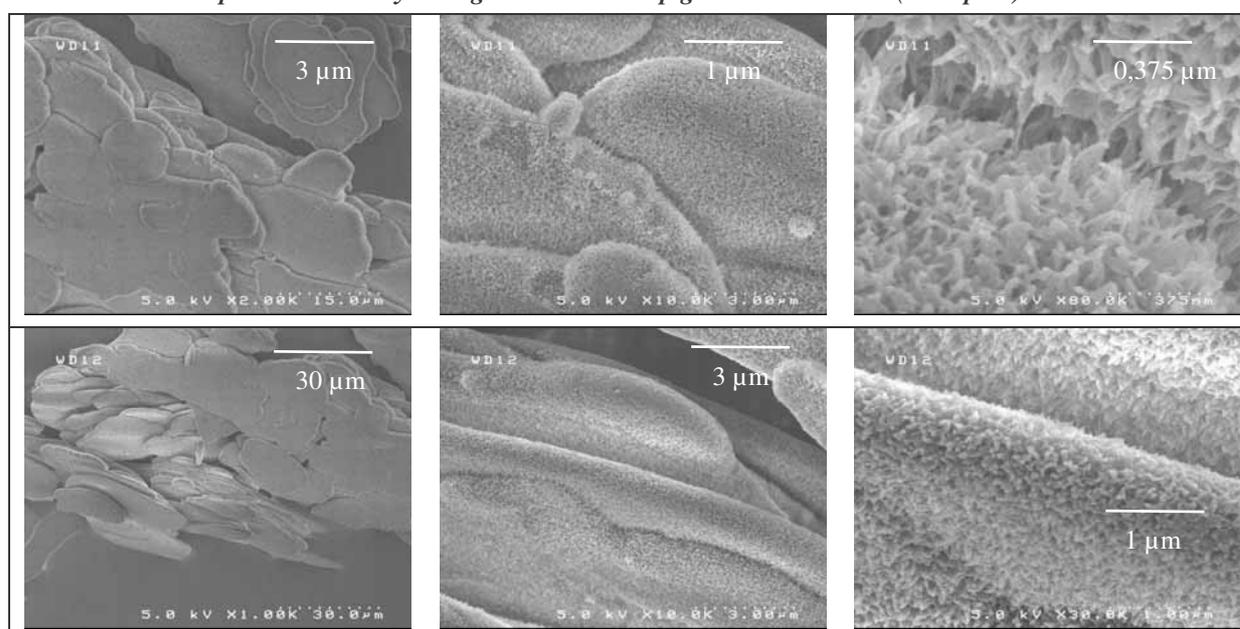


Figure 32 : Observations MEB de pigments ayant subi un test de gassing après un dégazage important.

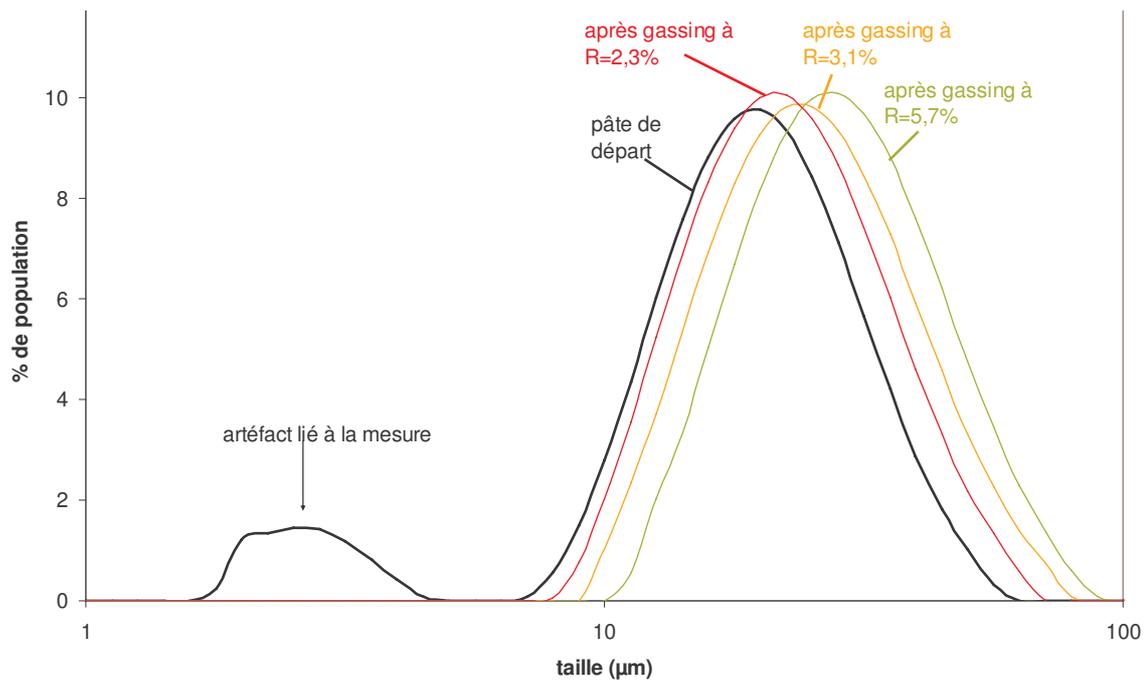


Figure 33 : Courbes granulométriques (répartition en surface) de pigments ayant subi un test de gassing à différentes proportions en persulfate.

II.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ALUMINIUM ET DU RAPPORT

$R' = m_{\text{persulfate de potassium}} / S_{\text{aluminium développée}}$

Il nous semble que l'évolution de l'interaction persulfate/aluminium pour des rapports massiques différents peut être généralisée aux autres grades de pigments. Cependant il apparaît rapidement que ce phénomène de surface n'est pas régulé uniquement par un rapport de masse tel que R (cf. Figure 34). L'influence de grandeurs caractéristiques comme

- la **concentration en aluminium** (en g/L),
- ou d'une grandeur représentant la **surface développée par les pigments aluminium rapportée au volume d'eau** (en m^2/L),
- ou bien encore du rapport surfacique $R' = m_{\text{persulfate de potassium}} / S_{\text{aluminium développée}}$ (en g/m^2) - ou son équivalent molaire,

reste à définir. Pour cela, des tests complémentaires ont été réalisés sur différents grades d'une même famille, c'est-à-dire différents grades de même pureté et ayant subi le même traitement, mais développant des surfaces spécifiques différentes : à savoir les grades 7620NS ($\approx 2,5 \text{ m}^2/\text{g}$), 7640NS ($\approx 3,8 \text{ m}^2/\text{g}$) et 7678NS ($\approx 6,2 \text{ m}^2/\text{g}$). N'ayant pas eu le temps matériel d'effectuer ces analyses nous-mêmes, nous faisons remarquer au lecteur que la valeur des surfaces spécifiques présentées ici est une moyenne sur les valeurs couramment obtenues pour ces grades.

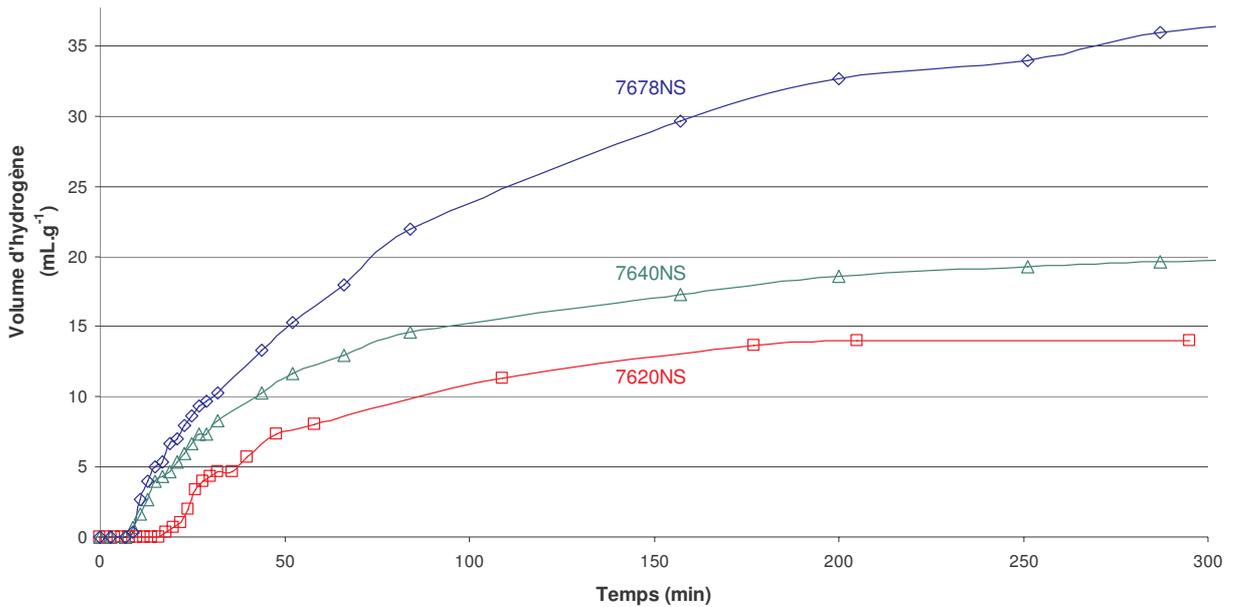


Figure 34 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS en présence de persulfate de potassium à R=10% et à même concentration (15g/L).

A partir de ces grades, nous pouvons faire varier la surface développée dans l'eau, indépendamment du taux d'aluminium. Les résultats obtenus à même concentration en aluminium avec ces trois grades nous montrent alors que l'évolution *globale* du dégazage en fonction du rapport R' est identique à celle fonction de R (cf. Figure 35). C'est seulement à surface développée équivalente, et à partir du moment où le volume dégazé est rapporté à la surface développée, et non plus à la masse d'aluminium, qu'un comportement équivalent peut être rapporté entre les différents grades (cf. Figure 36 – traits pleins). Dans ces conditions, le dégazage est alors toujours croissant avec R', et de même avec R, si ce n'est que dans ce cas, le comportement n'est plus équivalent entre grades (cf. Figure 36 – cas où R=10%). Ces résultats nous montrent donc que l'interaction entre persulfate et aluminium a donc lieu en surface des pigments.

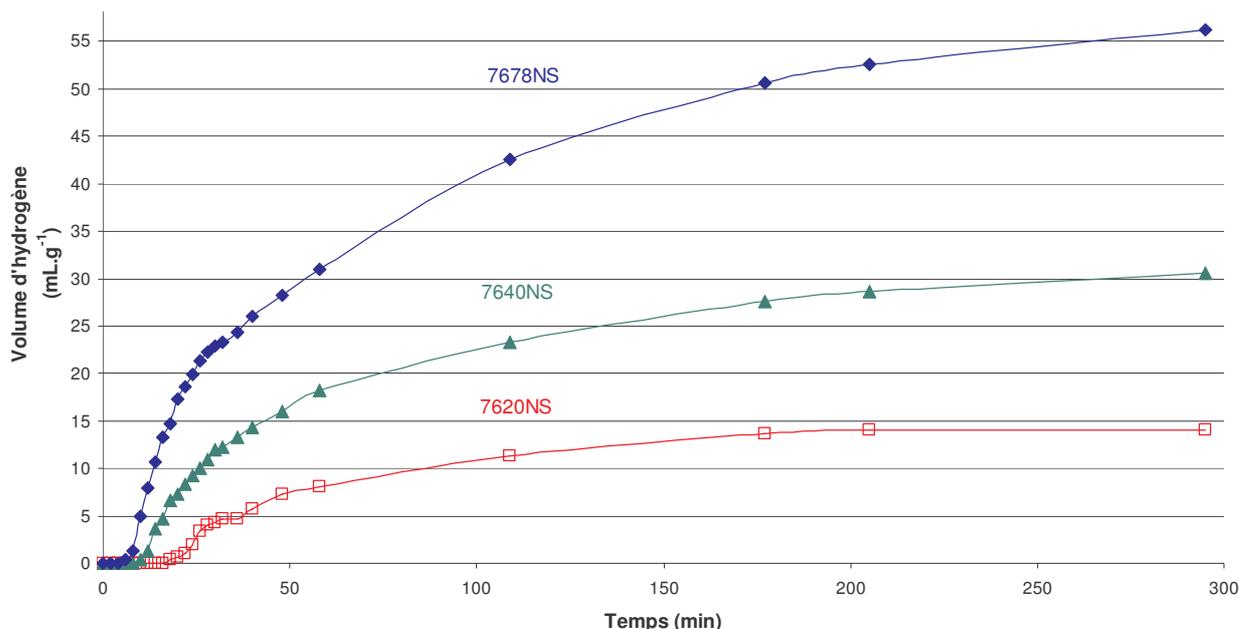


Figure 35 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS en présence de persulfate de potassium à $R'=0,0365 \text{ g/m}^2$ et à même concentration (15g/L).

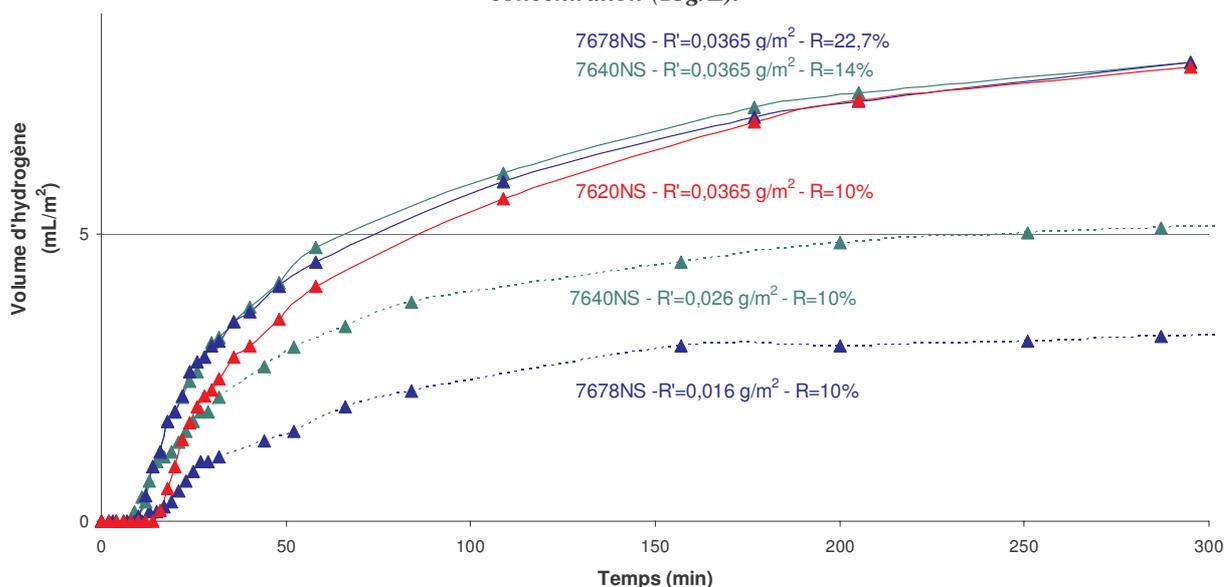


Figure 36 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS rapportées par unité de surface d'aluminium en présence de persulfate de potassium à même surface développée par litre de solution ($58 \text{ m}^2/\text{L}$) et à différents rapports R' (R' égaux pour les courbes en traits pleins uniquement).

Il semble donc que l'évolution du dégazage pourrait être définie en connaissant seulement deux informations : la surface d'aluminium développée par litre de solution et la quantité de persulfate par unité de surface d'aluminium, sachant que la première peut être déterminée pour chaque grade à partir de sa concentration et de sa surface spécifique. L'évolution dans le temps du volume dégazé en fonction de la surface d'aluminium développée par litre de solution semble alors linéaire à concentration en persulfate par unité de surface d'aluminium constante (cf. Figure 37), de même qu'en fonction de la concentration en persulfate par unité de surface d'aluminium à surface d'aluminium développée par litre de solution constante (cf. Figure 38). L'évolution du volume dégazé pourrait alors être prévue en se rapportant à des abaques précisant ces deux composantes.

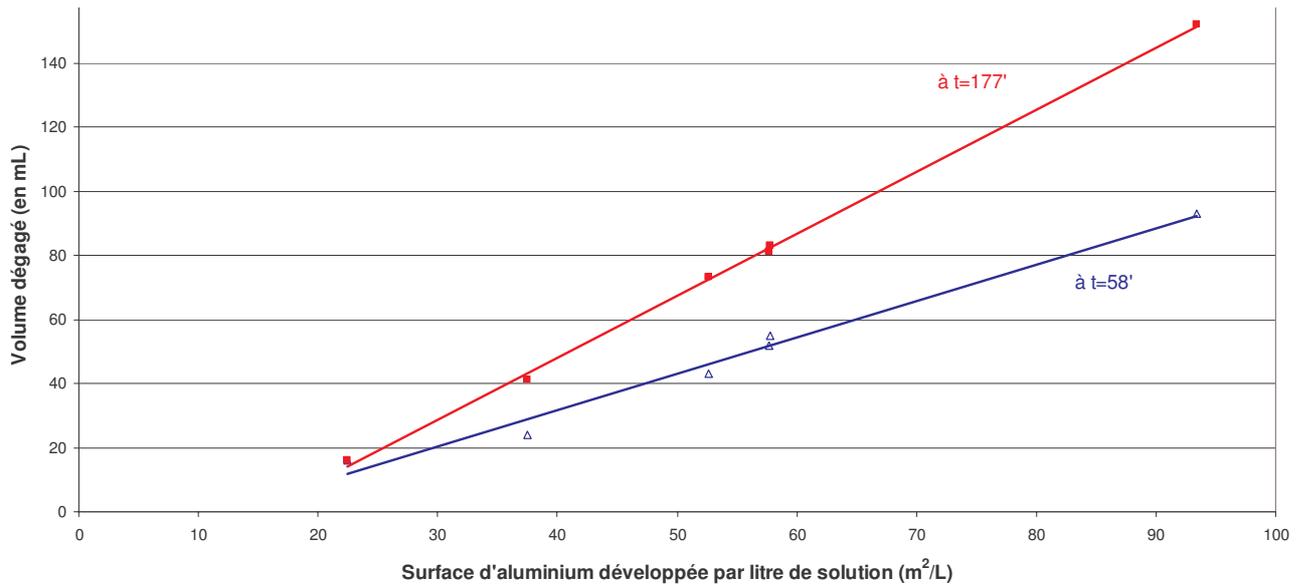


Figure 37 : Représentation à différents temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS en présence de persulfate de potassium en fonction de la surface d'aluminium développée par litre de solution et à concentration en persulfate par unité de surface d'aluminium égale à 0,0365 g/m².

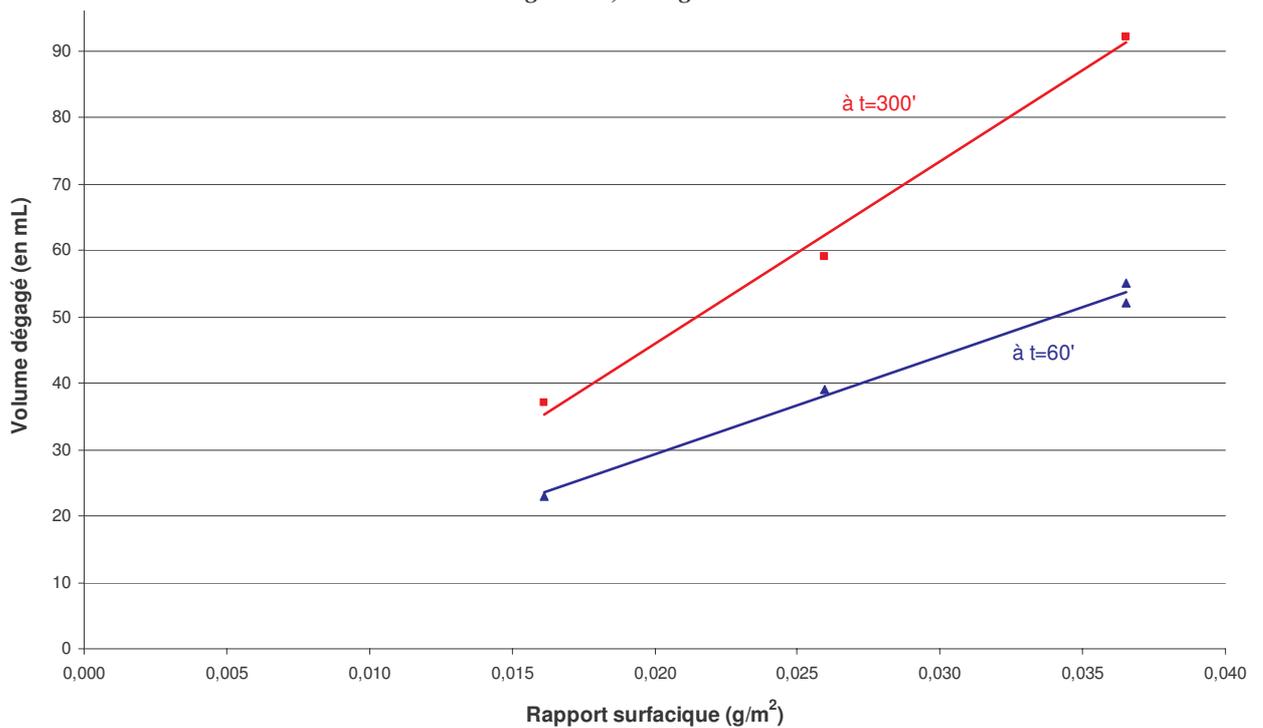


Figure 38 : Représentation à différents temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS en présence de persulfate de potassium en fonction de la concentration en persulfate par unité de surface d'aluminium et à surface d'aluminium développée par litre de solution égale à 58 m²/L.

II.5. INFLUENCE DU pH INITIAL DE LA SOLUTION

Nous avons étudié l'influence du pH initial de la solution sur le grade 7601NP et à pH = 9.

Mode opératoire : Préparation pour effectuer un test de gassing à 50°C à pH=9

Une pâte d'aluminium est préparée par substitution de solvant pour remplacer le white spirit par un autre solvant miscible à l'eau (cf. Chapitre III). Dans chaque cuve de dégazage sont pesés l'équivalent de 5g d'aluminium de cette pâte.

Parallèlement, 2 L d'eau déminéralisée sont mélangés à 40mL de Brij30® et le pH de la solution est fixé à 9 par ajout de quelques mL d'une solution diluée de N,N- diméthyléthanolamine. 200 mL de cette solution sont ajoutés à la pâte et utilisés pour introduire la quantité souhaitée de chaque espèce chimique testée dans la cuve de dégazage. Le mélange est alors agité à l'aide d'un agitateur magnétique durant 15' pendant le montage du système de dégazage. Puis l'ensemble du système est transféré dans le bain-marie à 50°C toujours sous agitation. Après 15', l'équilibre thermique est établi et les mesures peuvent être effectuées après avoir bouché la cuve de dégazage. Les volumes de gaz mesurés sont ramenés à la masse d'aluminium introduite pour pouvoir obtenir les graphes représentés.

Dans ce cas, les observations (cf. Figure 39) sont assez similaires avec les résultats présentés initialement en fonction du rapport R (cf. Figure 27 – p.58). Cependant pour les rapports $R > 1\%$, le temps avant dégazage est décalé vers des durées plus grandes et le palier atteint est légèrement moins élevé. Pour les teneurs inférieures à 1% le dégazage est activé alors qu'il est annulé pour $R = 1\%$.

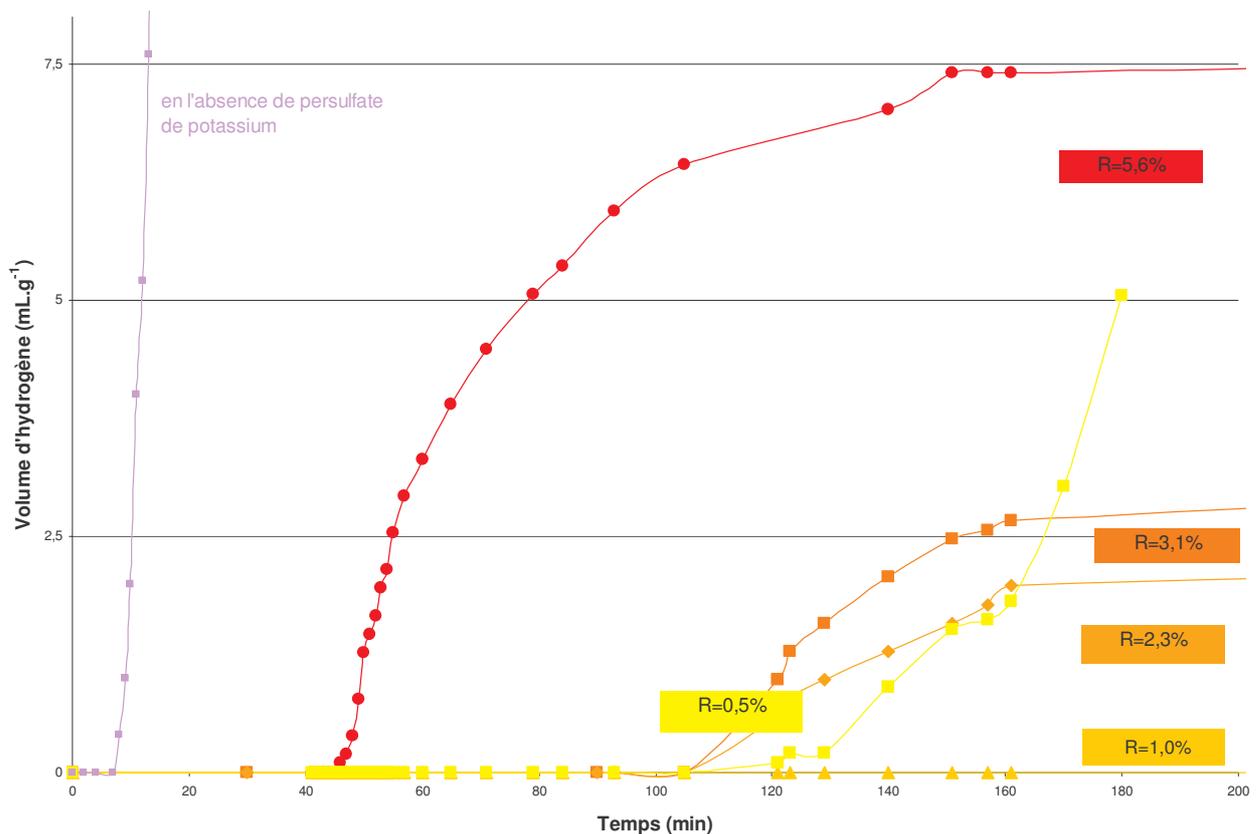


Figure 39 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de pigments aluminium en présence de différentes proportions de persulfate de potassium comprises entre $R=0,5$ et $5,6\%$.

II.6. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

II.6.a. Evolution du pH en fonction de la température

Le suivi du pH a ensuite été effectué à diverses températures comprises entre 40 et 70°C pour trois proportions différentes de persulfate ($R = 0\%$, $1,8\%$ et 15%). A chaque proportion étudiée, la même évolution est toujours observée (cf. Figure 40). Par contre la vitesse d'évolution est

nettement activée avec la température. Aussi bien pour la vitesse de diminution initiale que pour la remontée qui suit. Ainsi, en l'absence de persulfate, la remontée en pH est bien identifiée dans la figure suivante et est nettement accélérée avec la température. D'autre part, le niveau de stabilisation final semble diminuer avec l'augmentation de la température.

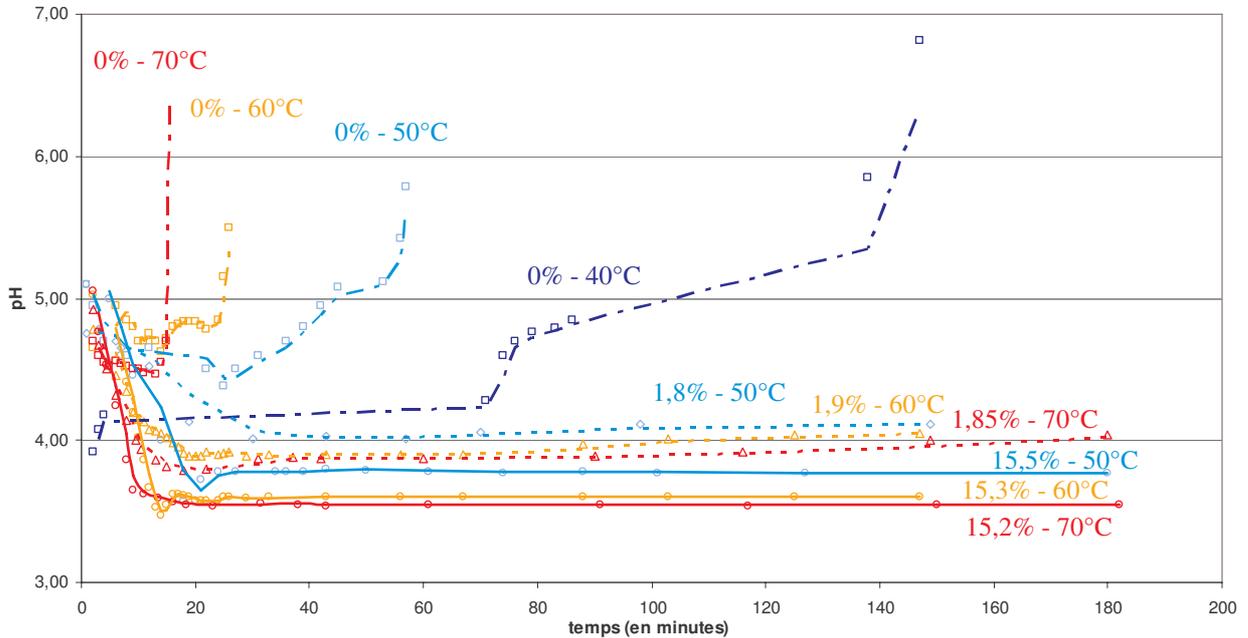


Figure 40 : Evolution du pH de la solution en fonction du temps suivant le rapport massique persulfate/aluminium et la température.

II.6.b. Evolution de la morphologie des particules

Lors des tests menés à 60°C les particules issues du test ont été récupérées et séchées à l'étuve pour pouvoir les observer au MEB. Les clichés obtenus (cf. Figure 41) montrent une différence très nette de morphologie entre les particules récupérées à pH égal à 4 pour R=1,9% et les particules récupérées à pH vers 3,5 pour R=15,3%. Les premières ne semblent pas du tout modifiées par le traitement subi alors que les secondes présentent de nombreux points où la couche de surface semble avoir été endommagée

Des prélèvements ont été effectués régulièrement sur les tests menés à 70°C. Les clichés obtenus (cf. Figure 41) montrent une évolution au cours du test. Dans le cas où R=1,85%, de petits précipités sont observés aux temps courts, qui disparaissent au profit d'une surface lisse et uniforme. Pour R=15,2%, des piqûres apparaissent rapidement dans la couche d'oxyde de surface, dont la densité augmente avec le temps, avant l'apparition progressive de dômes.

1,9% - 60°C

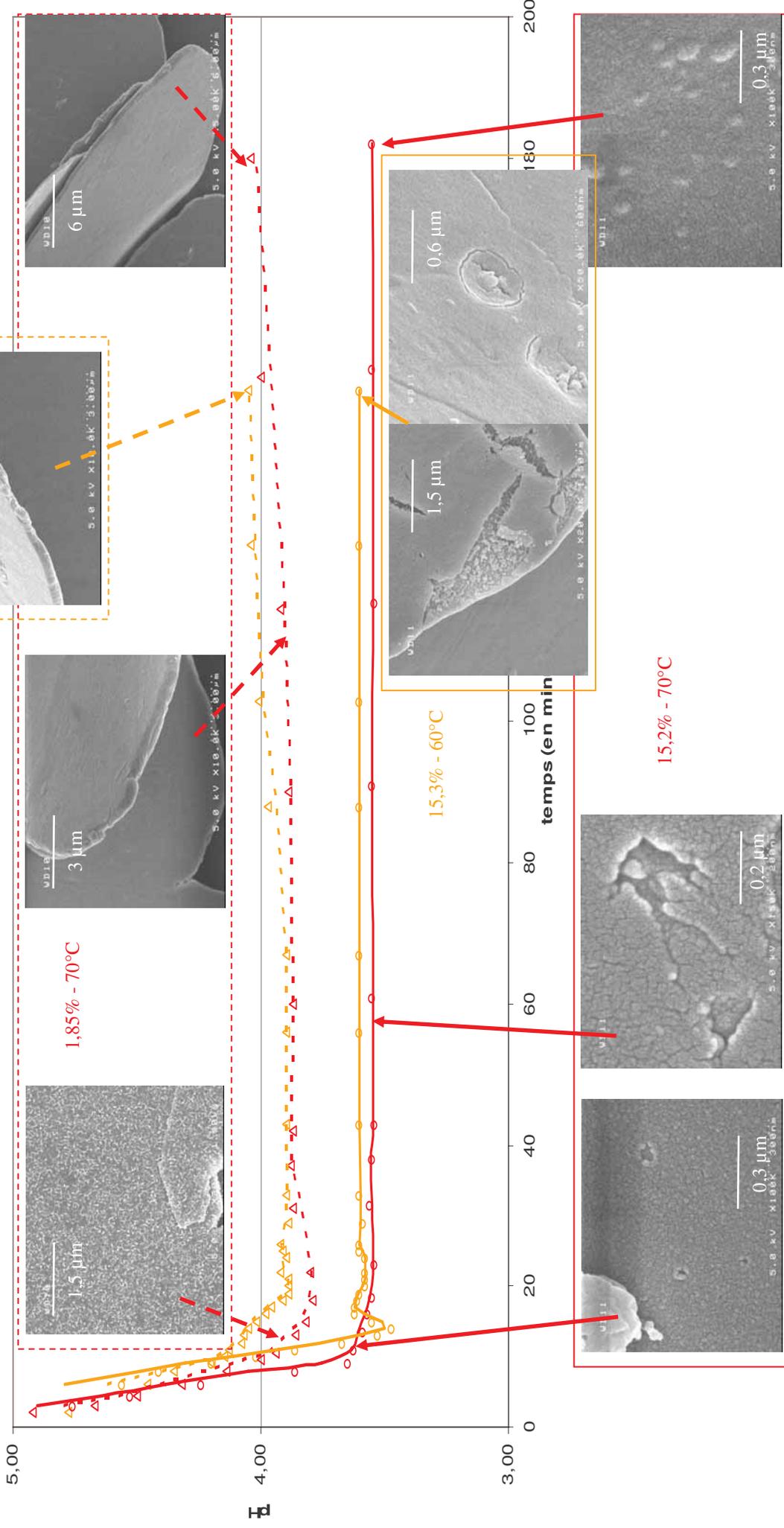


Figure 41 : Observations MEB lors de l'évolution du pH de la solution en fonction du temps suivant le rapport massique persulfate/aluminium et la température.

(Traits pointillés : R=1,8% et traits pleins : R=15% / Traits oranges : T=60°C et traits rouges : T=70°C).

II.6.c. Evolution de la concentration en fonction de la température

Il semblait alors intéressant de déterminer la cinétique de disparition du persulfate en fonction de la température. De la même manière que pour la cinétique de sa décomposition dans l'eau, nous avons donc suivi l'évolution de sa concentration dans l'eau en présence de pigments aluminium avec le protocole ci-dessous.

Mode opératoire : Détermination de la concentration en persulfate dans une dispersion pigmentaire

L'eau déminéralisée est tout d'abord portée à la température de consigne dans un bain marie à température contrôlée. Une masse précise de persulfate de potassium et de pâte pigmentaire substituée est ensuite introduite dans une cuve de 500mL à laquelle V=400mL d'eau préchauffée sont ajoutés. Le mélange est mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Au bout d'un temps t, la solution est filtrée sur fritté n°3 de façon à séparer les pigments de la solution. Au filtrat récupéré, un gros excès d'iodure de potassium est ajouté à la solution qui est conservée sous agitation durant 15' à 70°C (ou à la température de consigne si elle est supérieure). Le persulfate oxyde alors les ions iodure en diiode. Celui-ci est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium de titre connu $[S_2O_3^{2-}]$, et l'équivalence est obtenue à la disparition de la coloration. La concentration en persulfate $[S_2O_8^{2-}]$ est alors déterminée à partir du volume équivalent V_e suivant l'équation : $[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_3^{2-}] \cdot V_e / (2V)$.

Cette méthode de mesure ne semble pas parfaite en présence de pigments et l'évolution de la concentration oscille sur certaines zones de mesure (cf. Figure 42). Ceci peut être expliqué par la grande surface de réaction développée dans le milieu et aussi à la difficulté de séparer correctement les pigments de la solution. Cependant, elle a le bénéfice de nous montrer que la majorité du persulfate introduit est consommé rapidement au contact de l'aluminium. La concentration en persulfate est ainsi divisée par 10 au bout de 15 minutes à 70°C.

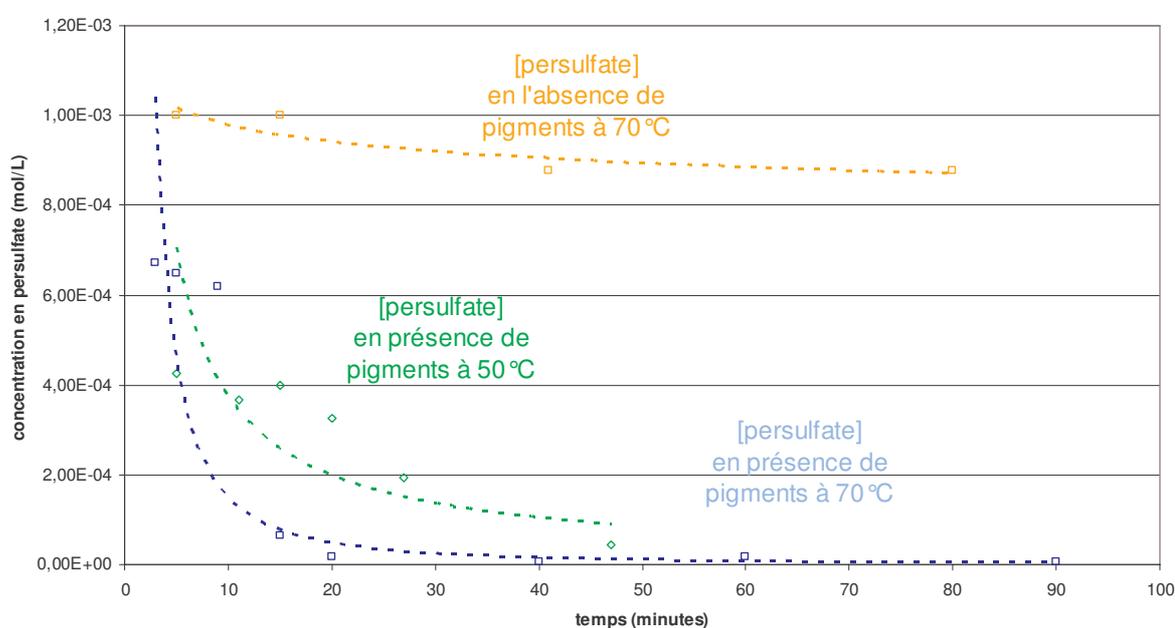


Figure 42 : Evolution de la concentration C en persulfate en fonction de la température et comparaison en présence de pigments ($R=5\%$).

III. PROPOSITION D'UN MECANISME

A partir des résultats présentés, nous allons proposer des hypothèses d'interprétation pour expliciter le mécanisme d'interaction entre persulfate et aluminium qui nous semble le plus probable. Ces hypothèses s'inspirent en grande partie des données mentionnées dans la littérature et référencées en début de ce chapitre.

Pour pouvoir interpréter les résultats collectés et notamment pouvoir recouper le suivi du pH et les tests de gassing, il ne faut pas oublier que la mesure du volume de dihydrogène dégagé est décalée de 30 minutes par rapport à la mise en contact des pigments avec l'eau comme le montre la figure suivante.

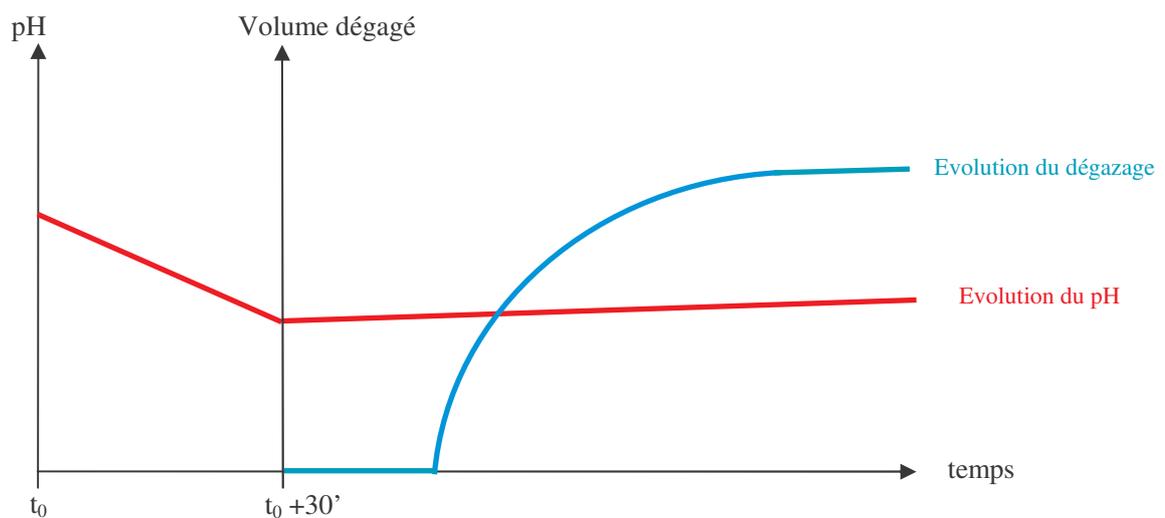


Figure 43 : Schématisation de l'évolution du pH et comparaison avec le déroulement du test de dégazage dans le cas d'une dispersion de pigments en présence de persulfate (R=5%) à 50°C.

III.1. EN L'ABSENCE DE PERSULFATE

Il nous semble alors que l'on puisse considérer que les pigments employés soient constitués d'aluminium métallique en leur sein, et d'une fine couche de passivation (5 à 10 nm) à l'extérieur. D'après les dégazages observés, lorsqu'ils sont mis en présence d'eau déminéralisée, cette couche d'alumine naturelle ne suffit pas à servir de barrière protectrice.

En tenant compte des conditions de pH, il semble que la réaction suivante ait lieu :



La formation d'une couche d'oxy-hydroxyde d'aluminium, poreuse, en surface des pigments conduirait alors légitimement à leur dégradation progressive, puisque l'aluminium ne peut être isolé de l'eau par l'intermédiaire d'une telle couche.

De plus, la remontée du pH observée nous conduit à penser que les pigments seraient progressivement dissous dans le milieu, cependant cette dissolution n'a pas été observée à cause de l'importance du dégazage qui emporte les particules hors des dispositifs de mesure

III.2. CAS DES FAIBLES QUANTITES DE PERSULFATE (R<0,5%)

Dans ce cas, une légère baisse du pH est observée initialement. Puis, un dégazage continu apparaît après un temps de retard croissant avec la quantité de persulfate employée.

Compte tenu que le pH reste proche de la neutralité, nous proposons de considérer alors les deux réactions suivantes :



Dans le second cas, une couche d'oxyde dense se formerait au contact du métal. Seulement, la diffusion des ions oxygène vers le métal, au travers d'une couche dense, à ces températures, nous semble peu probable. Le premier cas, où les pigments seraient alors recouverts d'une couche d'alumine hydratée au contact de l'eau, pourrait donc être appréhendé. D'autant que la formation de cette couche poreuse permettrait d'expliquer qu'elle ne puisse que retarder la dégradation complète des pigments par corrosion dans l'eau (réaction (1)) (cf. Figure 44).

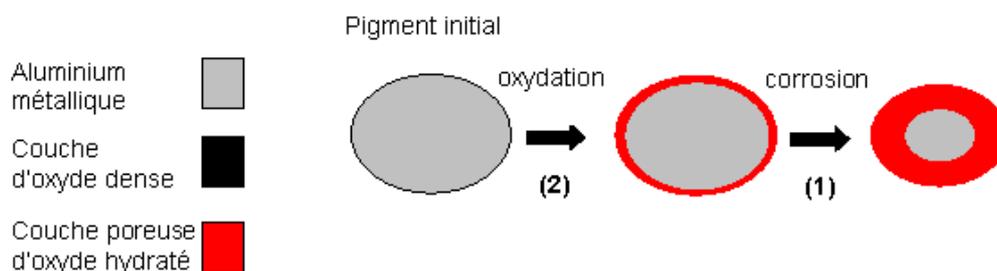


Figure 44 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution des pigments aluminium du grade 7601NP mis en contact avec une solution aqueuse de persulfate à faible concentration ($R < 0,5\%$).

III.3. CAS DES QUANTITES INTERMEDIAIRES (R PROCHE DE 1%)

Dans ce cas, le pH diminue dans une première phase, puis se stabilise au dessus de 4, et aucun ou un très faible dégazage est observé.

Il nous semble alors que l'on pourrait se ramener, dans un premier temps, au cas précédent où il y aurait oxydation (réaction (2)) et formation d'une couche d'oxyde hydraté en surface de l'aluminium métallique. Cette couche serait alors plus épaisse que dans le cas précédent car la réaction serait plus importante en présence d'une quantité supérieure d'oxydant. Cependant, sa porosité ne pourrait expliquer l'arrêt de la corrosion (le pH reste stable et il n'y a pas de dégazage de dihydrogène).

Dans la littérature, il est suggéré, dans le cas d'acier inoxydable, la formation initiale d'un film constitué de molécules d'eau amorphe ou semi-organisé dans lequel les cations métalliques s'insèrent en fonction de leur affinité pour l'oxygène de l'eau. Une déprotonation partielle expliquerait l'évolution progressive d'une structure "métal-eau liée" $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ vers un hydroxyde $\text{OH}-\text{M}-\text{OH}$ puis un oxyde $\text{O}-\text{M}-\text{O}$. Les couches internes du film seraient ainsi enrichies en oxydes alors que les parties externes seraient constituées uniquement d'hydroxydes⁽⁷⁴⁾. La transposition de ce processus nous permettrait donc d'expliquer la formation d'une couche dense en surface de l'aluminium métallique (cf. Figure 45). A la différence du cas précédent, la couche formée serait alors suffisamment importante pour qu'une couche dense suffisamment épaisse soit formée au contact de l'aluminium et ainsi éviter que la réaction (1) ait lieu.

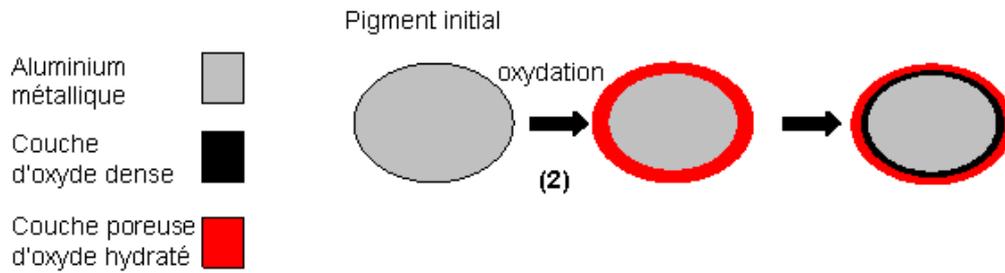


Figure 45 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution des pigments aluminium du grade 7601NP mis en contact avec une solution aqueuse de persulfate telle que R soit proche de 1%.

III.4. CAS DES GRANDES QUANTITES DE PERSULFATE ($R \gg 1\%$)

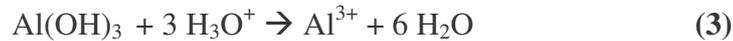
III.4.a. Interprétation des courbes de pH

Dans ce cas, le pH diminue fortement dans une première phase jusqu'en dessous de 4 puis remonte pour se stabiliser à une valeur proche de 4.

Il nous semble que la réaction (2) serait toujours mise en jeu dans les premiers instants et donc responsable de la baisse importante de pH. Si l'on prend l'exemple d'une solution à pH initial aux environs de 6 contenant 20g/L de pigments, et en considérant la réaction (2), le pH peut descendre jusqu'aux valeurs théoriques calculées ci-dessous en fonction du rapport R considéré.

R (%)	0	0,4	1,5	7,8	15,3
pH final	6	3,2	2,7	1,9	1,6

Cependant, les résultats nous montrent que ces pH ne sont pas atteints. Si c'était le cas, cela signifierait passer dans un domaine où l'aluminium et l'oxyde seraient complètement dissous. Il semble que dès que le pH devient proche de 3,5, une dissolution de la couche d'hydroxyde, formée dans un premier temps en surface des pigments, conduise à la remontée du pH par la réaction suivante :



Après remontée du pH, il est tout de même encore assez bas ($\text{pH} < 4$), et il y aurait alors installation d'un régime de dissolution de l'aluminium où la réaction serait :



et où le pH serait donc stable, comme semble l'indiquer les mesures. Dès lors, le persulfate encore présent en solution conduirait toujours à l'oxydation de l'aluminium. Ainsi, les pigments seraient partiellement dissous dans l'eau à ces fortes concentrations (cf. Figure 46), voire complètement dans le cas de très fortes concentrations ($R > 100\%$).

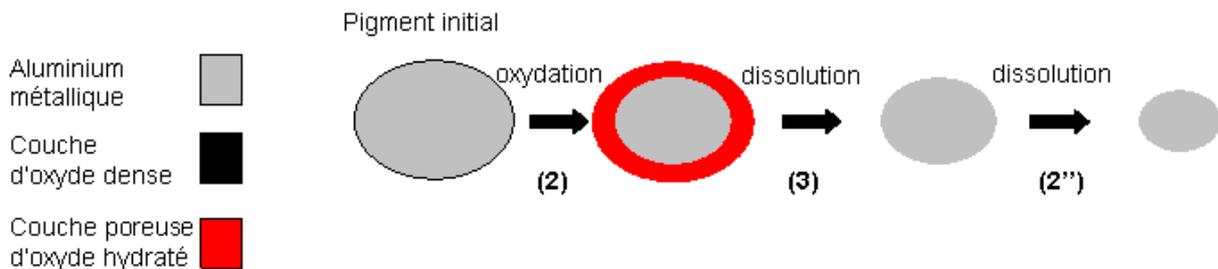


Figure 46 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution des pigments aluminium du grade 7601NP mis en contact avec une solution aqueuse de persulfate telle que R soit élevé ($R > 1\%$).

III.4.b. Interprétation des courbes de gassing

Cependant, malgré tous ces éléments, les hypothèses présentées jusqu'à présent ne permettent pas de corrélation avec les mesures de gassing, où, dès que le rapport massique dépasse quelques pourcents, un dégazage croissant avec la quantité de persulfate employée apparaît, ainsi que des traces de piqûration et des morphologies de type dômes en surface des pigments. C'est pourquoi nous nous sommes référés au mécanisme de la piqûration présenté au début de ce chapitre pour développer une proposition de mécanisme de piqûration qui rend compte de ces deux phénomènes (cf. Figure 47).

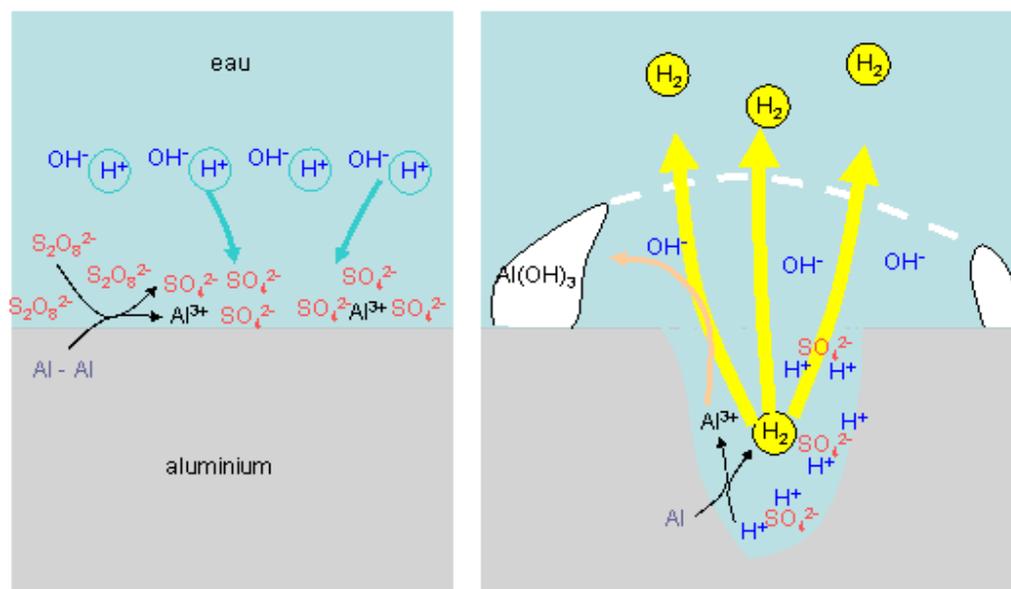


Figure 47 : Représentation schématique hypothétique des phénomènes intervenant à la surface de l'aluminium en présence de persulfate. A gauche : oxydation de l'aluminium et migration des protons. A droite : proposition de mécanisme de piqûration.

Si une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium était présente en surface de l'aluminium, aux pH considérés (inférieurs au point isoélectrique de l'alumine), la surface serait donc chargée positivement et favoriserait l'approche des ions persulfates. Si l'aluminium était à nu, il serait alors directement en contact avec la solution de persulfate, et donc dans tous les cas, ces ions réagiraient avec l'aluminium.

Dès lors, en considérant l'équation (2''), on constate que deux fois plus de charges négatives que de charges positives seraient formées. L'excès de charges négatives qui en résulterait, en surface des particules d'aluminium, conduirait alors à la migration des cations les plus mobiles : les protons, pour conduire à la neutralité électrique. D'autre part, si c'est l'équation (2) qui est privilégiée, les protons sont alors libérés directement en surface des pigments. Dans les deux cas considérés, il y aurait donc diminution locale du pH en surface de l'aluminium. Ce phénomène serait favorable à l'amorçage d'un phénomène de piqûration, comme cela est référencé dans la littérature⁽³⁾, par oxydation de l'aluminium par les protons combinée à celle par le persulfate, notamment sur des zones de défaut, comme à proximité d'intermétalliques. Les protons migreraient alors continûment vers le fond de la piqûre pour conserver l'électroneutralité par rapport aux ions sulfates créés. Alors que, proche de la surface, une zone de pH plus élevée serait créée par augmentation de la concentration en hydroxyde. Les ions Al^{3+} formés au fond de la piqûre seraient

entraînés vers son ouverture par les bulles de dihydrogène formées ou par le gradient de concentration formé par rapport au reste de la solution. Et ils précipiteraient sous forme d'hydroxyde d'aluminium lorsqu'ils arrivent dans la zone de forte concentration en OH^- . La piqûre serait alors susceptible de se refermer par formation d'un dôme d'hydroxyde d'aluminium.

Ainsi, la présence de quantités croissantes de persulfate, induirait une augmentation de la densité de piqûres. Dans le cas de quantités très importantes ($R \gg 1\%$), le dégazage rapide de gros volumes de dihydrogène pourrait donc être expliqué. De plus, au bout d'un certain temps, l'accumulation d'ions Al^{3+} décalerait le pH limite de stabilité de l'oxyde hydraté vers les pH plus faibles (cf. Figure 17). Dès lors, si l'on peut éventuellement supposer que la précipitation d'hydroxydes n'était pas possible ou pas durable en début de phase de piqûration (à cause d'un pH global trop faible), elle pourrait cependant avoir lieu progressivement avec l'augmentation de la concentration en ions Al^{3+} . Enfin, en refermant progressivement l'ensemble des piqûres en surface de l'aluminium, le dégagement serait alors nettement ralenti, ce qui expliquerait l'obtention de paliers de dégazage. Ces éléments nous permettraient de proposer une autre évolution (cf. Figure 48) que celle présentée précédemment à la Figure 46.

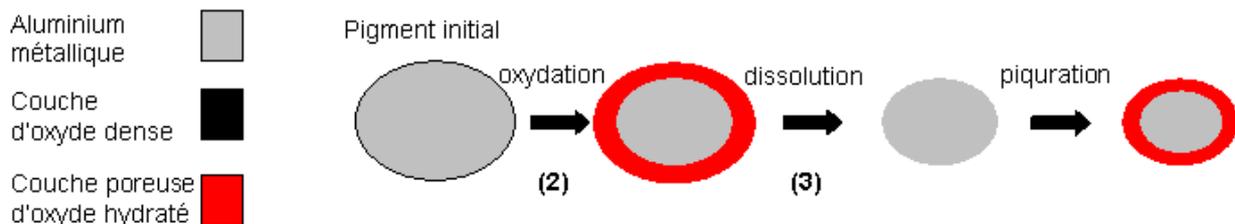


Figure 48 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution des pigments aluminium du grade 7601NP mis en contact avec une solution aqueuse de persulfate telle que R soit élevé ($R > 1\%$).

III.5. BILAN

Trois comportements différents pourraient donc être observés suivant le rapport massique persulfate / aluminium (R) en se rapportant à la Figure 49. Les concentrations limitant ces domaines seraient alors variables suivant le pH initial de la solution utilisée et la durée de ces phénomènes serait principalement influencée par la température. D'autre part, il nous semble que l'évolution du pH de la solution joue un rôle important sur les différents phénomènes mis en jeu tel qu'on a essayé de le récapituler à la Figure 50.

Dans le cas du grade 7601NP, aux faibles proportions ($R \approx 1\%$ dans les conditions de pH de l'eau déminéralisée), l'hypothèse d'un processus d'oxydation généralisé de la surface serait préférée. Cette réaction permettrait de former une couche de passivation en surface des pigments, constituée d'hydroxyde d'aluminium et progressivement enrichie en oxyde dense et protecteur vers le métal. Seulement, en deçà et au dessus de ce rapport critique apparaîtrait, après cette oxydation généralisée, une dénaturation de la surface des pigments aluminium et la poursuite de leur corrosion. Certes, les hypothèses d'interaction formulées devront être vérifiées, notamment en identifiant la nature des oxydes et/ou hydroxydes présents en surface des pigments. Des techniques comme la Spectroscopie Electronique Auger et la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires doivent le permettre. Cependant, nous avons tout de même pu mettre en évidence des conditions de traitement des pigments qui nous semblent optimales.

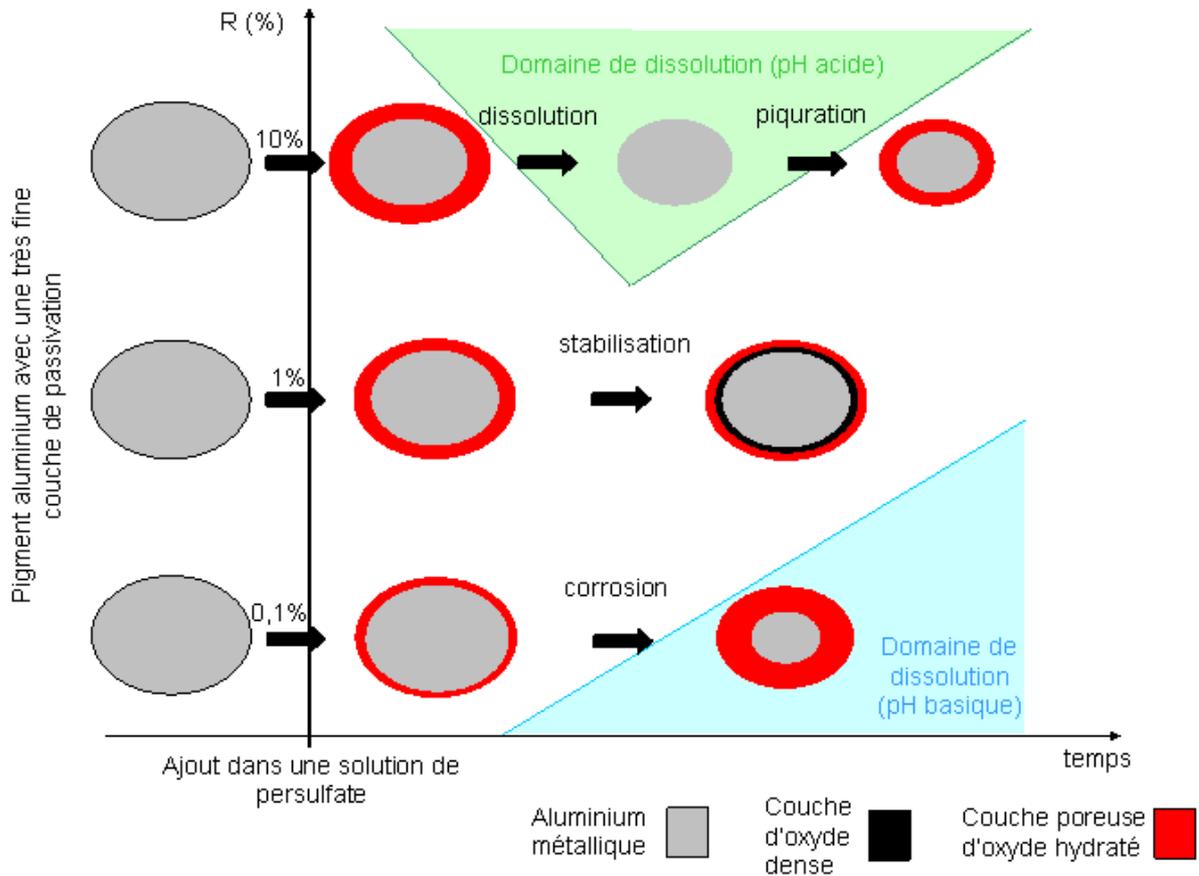


Figure 49 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution dans le temps de la structure des pigments aluminium du grade 7601NP en fonction du rapport massique persulfate/aluminium.

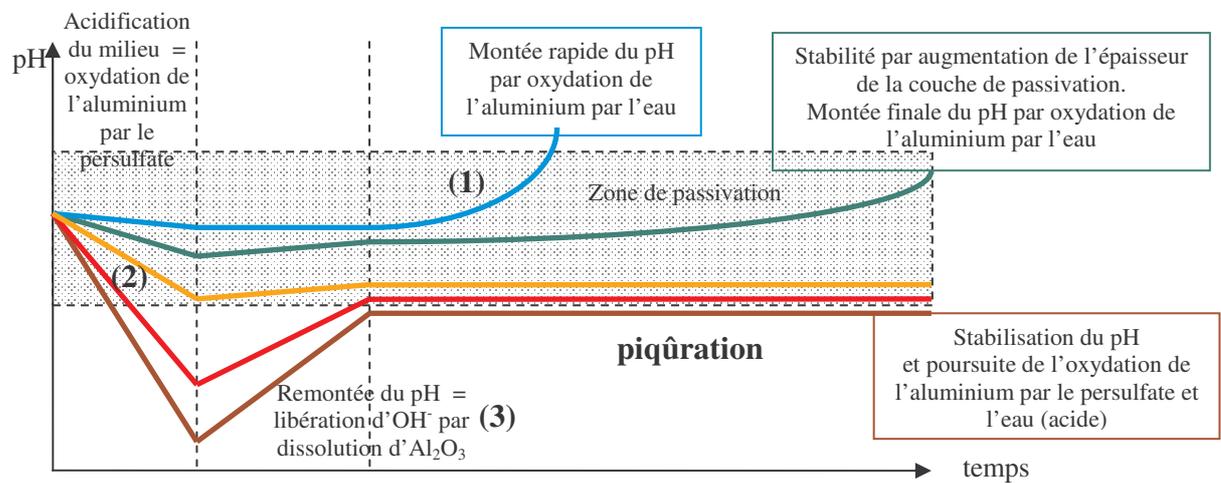


Figure 50 : Schématisation de l'évolution du pH d'une dispersion de pigments du grade 7601NP en fonction du temps à différentes concentrations en persulfate (absence de persulfate / R=0,4% / 1,5% / 15% / 100% persulfate de potassium)

IV. CONCLUSION

Nous rappelons donc que le persulfate est initialement employé pour son rôle amorceur de la polymérisation. Néanmoins son action inhibitrice de la corrosion de l'aluminium qui a été mise en évidence s'avérait très intéressante et a dû être appréhendée de façon à pouvoir maîtriser une application potentiellement industrielle.

Par l'interaction entre ions persulfate et aluminium métallique, nous souhaitons donc protéger les particules durant un temps nécessaire à la formation d'une coque polymère protectrice en surface. Le procédé final, s'il passe en production industrielle, peut nécessiter la manipulation de quantités importantes de produit. Par conséquent, il nous semble nécessaire que le phénomène de corrosion soit évité durant une période minimale de 1 à 2 heures et idéalement un temps infini serait souhaité. D'après les éléments que nous avons identifié précédemment, il semble que plusieurs cas puissent être considérés. Si l'on souhaite conserver intégralement les propriétés réfléchissantes des particules pigmentaires et ne pas en altérer la morphologie, une quantité minimale de persulfate devra être utilisée. Cette quantité devra être inférieure au rapport critique mentionné qui fixe la masse de persulfate limite à utiliser par mètre carré d'aluminium développé. En cas de mauvaise manipulation, ou toute autre erreur, il subsiste alors le risque de subir une dégradation des pigments, qui devient vite importante et problématique par le volume du dégazage engendré aux températures de polymérisation. Cependant, dans le cas où une quantité supérieure au rapport critique est utilisée, la résistance à la corrosion semble bien meilleure et surtout beaucoup plus longue malgré un petit dégazage initial. Il suffirait alors de contrôler cette étape initiale de protection pour s'assurer d'éviter tout risque de dégazage par la suite.

De façon à contrôler cette étape de traitement préliminaire des particules, plusieurs facteurs ont été étudiés comme le pH et la température de la solution utilisée ou encore la concentration de surface d'aluminium développée dans le milieu. Il semble que le comportement que nous avons identifié pour le grade 7601NP soit généralisable entre grades de même composition. L'étude pourrait être poussée plus en amont pour comparer le comportement des grades de pureté différentes. Pour le moment, en considérant des grades de même composition, deux facteurs sont essentiels à contrôler : la concentration de surface d'aluminium développée dans l'eau et la quantité de persulfate ajoutée par unité de surface d'aluminium. Les conditions optimales à mettre en œuvre dépendront donc de l'opération choisie et du grade employé. Et pour conclure sur le cas du grade 7601NP, il semble que les conditions optimales de traitement que nous pouvons retenir soient :

- la mise en contact des pigments avec une solution de persulfate de potassium à température intermédiaire (50°C) afin d'activer la réaction de passivation,
- avec une eau à pH initial proche de la neutralité,
- et une quantité de persulfate telle que R soit proche de 1%.

Chapitre III :

De la polymérisation en émulsion

à l'encapsulation

de pigments aluminium

Chapitre III : De la polymérisation en émulsion à l'encapsulation de pigments aluminium

L'état de l'art, présenté dans la première partie, nous a permis de montrer que la formation d'une coque polymère en surface des pigments aluminium semble être une voie prometteuse de leur utilisation dans des peintures poudres. Cependant, il n'est pas possible, avec les traitements actuels, d'obtenir des rendus optiques optimaux.

Le nouveau traitement développé doit donc répondre au cahier des charges suivant :

- du point de vue industriel, il doit être simple à mettre en œuvre, présenter un minimum de risque vis-à-vis des opérateurs ainsi que de l'environnement et, de ce fait, limiter l'utilisation et les émissions de solvants. En ce qui concerne les pigments aluminium, il ne doit pas modifier les spécificités morphologiques des pigments afin de conserver notamment leur anisotropie.
- du point de vue des propriétés optiques, il ne doit pas modifier les propriétés réfléchissantes de la surface métallique et la coque polymère formée doit être transparente dans le visible.

Plusieurs voies peuvent déjà être écartées pour des considérations techniques ne répondant pas à ces critères :

- la polymérisation en dispersion impose la mise en œuvre de solvants à l'image des procédés industriels existants,
- l'emploi d'une technique dérivée de la polymérisation en suspension conduit à l'enrobage de plusieurs pigments dans chaque perle de polymère⁽⁷⁾ et l'anisotropie de forme des pigments n'est pas conservée
- des études sur l'encapsulation par polymérisation en miniémulsion ont montré que toutes les particules ne sont pas systématiquement enrobées⁽⁷⁵⁾.

Par contre, un certain nombre de travaux ont déjà été publiés sur l'encapsulation de matériaux solides par des techniques dérivées de la polymérisation en émulsion. En particulier, nous avons identifié dans le début de ce manuscrit que le procédé développé par Morvan⁽⁷⁾ semblait être une voie privilégiée pour y parvenir. En outre, la polymérisation en émulsion est un procédé très largement utilisé dans le milieu industriel⁽⁷⁶⁾. Il est utilisé pour la synthèse de multiples polymères à l'échelle de plusieurs millions de tonnes par an dans le monde. Enfin, le milieu réactionnel employé est généralement aqueux, donc compatible avec nos préoccupations environnementales.

Nous rappellerons donc dans ce Chapitre les principes généraux de la polymérisation en émulsion. Nous aborderons ensuite les modifications possibles ou nécessaires du procédé pour parvenir à enrober ou encapsuler des particules inorganiques. Ainsi identifierons nous, à partir de la littérature, les facteurs à maîtriser pour contrôler la formation d'une couche polymère régulière en

surface. A partir de là, nous pourrions dégager les pistes de travail qui nous semblent les plus prometteuses. Nous développerons ensuite les résultats obtenus au cours de notre étude.

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. LA POLYMERISATION EN EMULSION ET LA PRODUCTION DE LATEXES^(77,78,76)

La polymérisation radicalaire en émulsion est un procédé réactionnel hétérogène dans lequel des monomères sont dispersés dans une phase continue (*cf.* Figure 51). Les monomères forment en grande partie des gouttelettes, car ils ne sont généralement pas ou peu solubles dans le milieu. L'emploi d'un système stabilisant, comme un tensioactif, est alors nécessaire. Il est introduit en quantité supérieure à sa concentration micellaire critique (ou CMC) et conduit à la formation de micelles qui se gonflent de monomère. La réaction de polymérisation est amorcée par décomposition d'un amorceur, souvent hydrosoluble, en radicaux libres sous l'effet de la température ou d'une autre source (rayonnement, ultrasons, réaction d'oxydoréduction). Les radicaux réagissent avec la très faible fraction de monomère solubilisé dans la phase aqueuse pour former des oligoradicaux, centres actifs composés de quelques unités monomères. Du fait de leur hydrophobie grandissante, ces macroradicaux cherchent à se réfugier dans des zones plus organophiles telles que les micelles où l'étape de propagation se poursuit. Les micelles sont alimentées en monomère par diffusion depuis les gouttelettes-réservoir. Au fur et à mesure, les particules polymère en croissance sont stabilisées par redistribution des molécules de tensioactif.

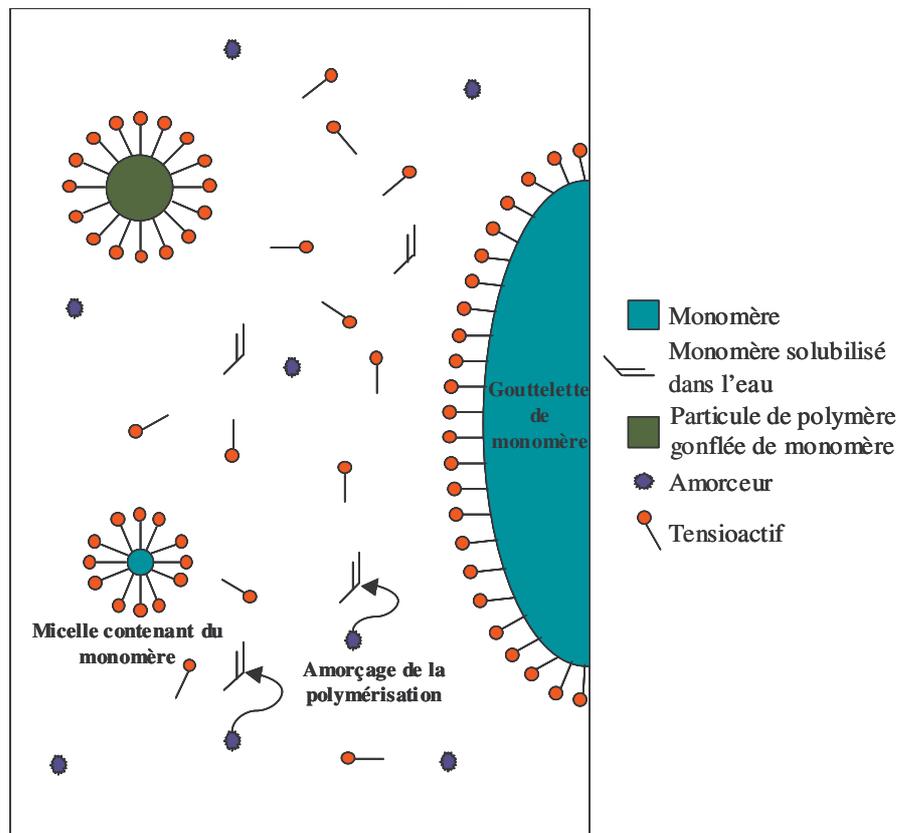


Figure 51 : Représentation schématique d'un système de polymérisation en émulsion

En fait, la nature du monomère, de l'amorceur et du tensioactif vont conditionner le type de mécanisme et la vitesse des différentes étapes intervenant dans la réaction (*cf.* Figure 52). Ainsi, au début de la réaction, plusieurs processus de nucléation des particules peuvent coexister :

- s'il y a effectivement capture par une micelle d'un radical ou d'un oligoradical formé en solution, on parle de **nucléation micellaire** ou hétérogène. Ce type de nucléation se produit lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à sa CMC.
- mais le radical peut aussi être stabilisé par des tensioactifs ou continuer à croître dans le milieu jusqu'à atteindre une taille limite où il va précipiter. Ce processus est appelé **nucléation homogène** et a lieu à faible concentration en tensioactif ou en présence d'un monomère très soluble dans la phase aqueuse.
- enfin, un dernier processus de **nucléation dans les gouttelettes** peut avoir lieu dans le cas où leur nombre est élevé. La probabilité de pénétration d'un radical dans une gouttelette est alors assez élevée et y permet la formation des macromolécules au sein du monomère. Dans les émulsions classiques, ce phénomène est limité car la surface spécifique des micelles est nettement supérieure à celle des gouttelettes.

Ces processus sont donc dirigés à la fois par la solubilité et la concentration des composants dans la phase aqueuse.

De plus, 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 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 la 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 y est piégé 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.

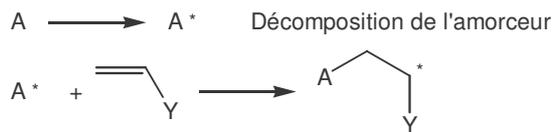
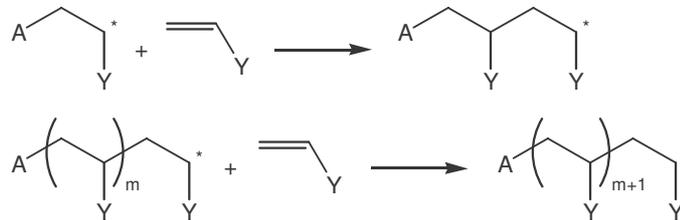
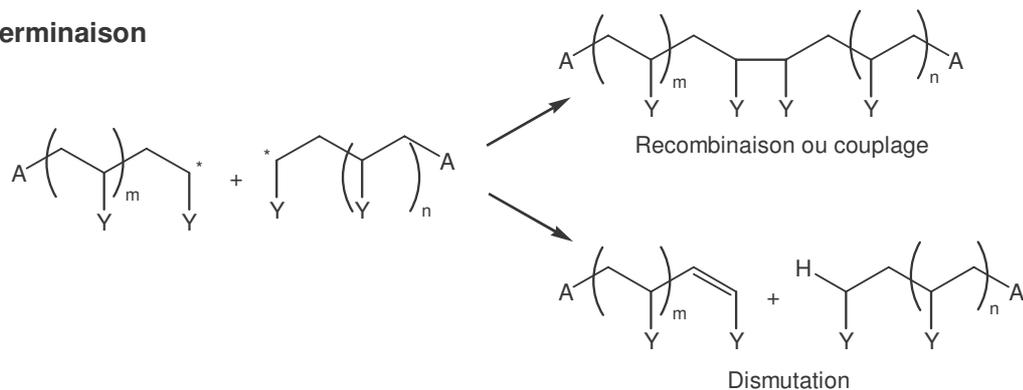
Amorçage**Propagation****Terminaison**

Figure 52 : Réactions mises en jeu lors d'une polymérisation radicalaire.

I.2. L'APPLICATION DE LA POLYMERISATION EN EMULSION A L'ENCAPSULATION

Dans notre cas, nous cherchons donc à déterminer des conditions permettant de confiner la réaction autour des paillettes d'aluminium de façon à les encapsuler. Pour cela, nous pouvons nous baser sur de nombreux procédés dérivant de la polymérisation en émulsion et qui ont été développés pour enrober des particules de divers matériaux solides^(79,80,81,82,83,7). Il s'agit en grande majorité d'oxydes (comme l'alumine, le dioxyde de titane, la silice, etc.), et aussi de poudres métalliques (d'argent, de cuivre, de fer, d'aluminium), de verre ou d'autres matériaux de charges (graphite, argiles, carbonates). Une couche de polymère vinylique, généralement du polystyrène (PS) ou du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), est alors formée en surface de ces particules. Elle permet d'en améliorer les propriétés de dispersion dans les matériaux polymères où elles sont utilisées (peintures, plastiques, élastomères, pneus). A partir de ces diverses applications et des mécanismes qui y sont associés, nous pourrions mieux appréhender la diversité des phénomènes mis en jeu. Une grande partie de ces travaux ont été référencés dans des ouvrages bibliographiques^(79,80,81,82,83,7) et dont nous allons rappeler maintenant les principaux résultats.

En particulier, il a été montré que deux types de polymère peuvent être formés : le **polymère encapsulant**, qui couvre de façon cohésive la surface des particules, et le **polymère non-encapsulant**, appelé par défaut latex. Un rendement d'encapsulation r_e peut alors être défini comme le rapport entre polymère encapsulant et polymère total : $r_e = 100 \cdot m_{\text{polymère encapsulant}} / (m_{\text{polymère encapsulant}} + m_{\text{polymère non encapsulant}})$, qui va tendre vers 100%

lorsque tout le polymère formé sera encapsulant, mais qu'il ne faut pas confondre avec le taux d'avancement de la réaction de polymérisation $r_p = 100 \cdot m_{\text{polymère formé}} / m_{\text{monomère}}$. Dès lors, il a été identifié que des conditions favorables à la capture des centres actifs à la surface des particules inorganiques et une bonne compatibilité entre polymère et surface inorganique sont déterminantes pour, à la fois, éviter la formation de latex et favoriser une encapsulation uniforme.

I.2.a. Les différentes stratégies pour améliorer l'encapsulation

I.2.a.i. Le traitement de surface des particules

Un traitement pour rendre les particules hydrophobes est souvent pratiqué de façon à améliorer la compatibilité de surface des pigments avec le polymère. La plupart des particules utilisées, notamment les oxydes, présentent des fonctions -OH en surface. Ces fonctions de surface peuvent conduire à la création de charges favorables au **développement d'interactions électrostatiques** avec des molécules de charges opposées (par exemple des acides gras). Ils peuvent aussi être des **sites d'adsorption** de molécules pouvant développer des liaisons hydrogène. Enfin, ils peuvent constituer des **sites réactionnels** privilégiés pour former des liaisons covalentes avec des molécules réactives (par exemple des silanes).

Les particules ainsi traitées peuvent être stabilisées par le tensioactif. Une zone hydrophobe est alors créée qui favorise la présence de monomère et de polymère et donc aussi la réaction d'encapsulation (*cf.* Figure 53). D'autre part, le mouillage par le polymère est facilité au profit de la formation d'une couche homogène. Ces traitements, très développés sur la silice, le dioxyde de titane et l'alumine, peuvent être effectués par adsorption de macromolécules⁽⁸⁴⁾ ou greffage de molécules à chaînes carbonées plus ou moins longues⁽⁷⁹⁾. Il s'agit du même type de traitements que ceux exposés dans le premier chapitre au paragraphe IV.2.d. (*cf.* p. 28). La présence de ces agents de couplages fonctionnels est bénéfique à l'encapsulation surtout lorsque la fonction réactive est couplée à un groupement fonctionnel capable d'assurer un rôle d'amorceur^(79,85) ou de monomère^(86,87,88). Cet agent induit alors l'amorçage ou la propagation de la réaction directement en surface de la particule sur laquelle il est greffé. Le polymère formé est donc en interaction directe avec la particule ce qui contribue à améliorer l'accrochage de la couche polymère en surface des particules et à augmenter les rendements d'encapsulation.

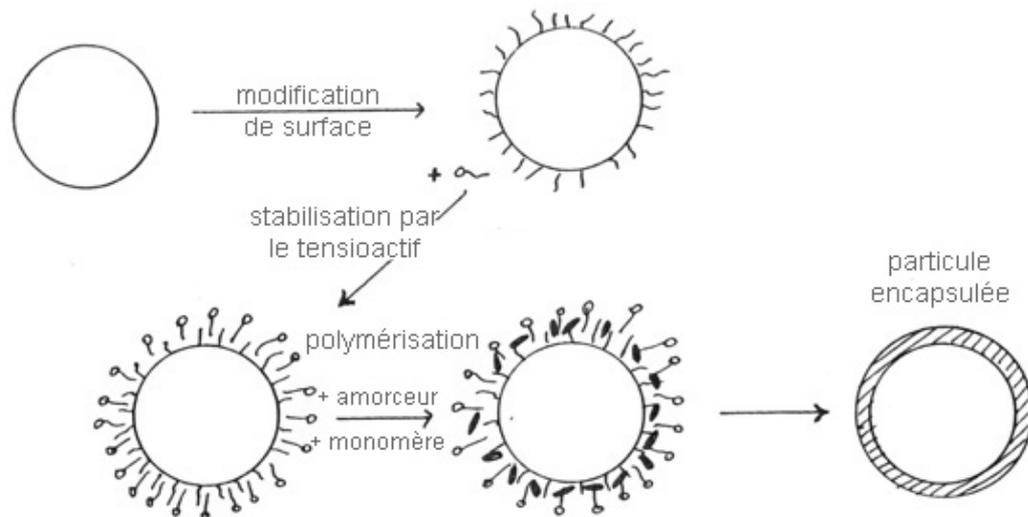


Figure 53 : Schéma de principe de l'encapsulation de particules par polymérisation en émulsion après modification de leur surface. (D'après Van Herk⁽⁸¹⁾)

1.2.a.ii. Considérations vis-à-vis du tensioactif

Dans la polymérisation en émulsion traditionnelle, le tensioactif forme des micelles. Or, dans le cas particulier de l'encapsulation, le tensioactif sert d'abord à stabiliser les particules minérales modifiées qui ont peu d'affinité pour l'eau, ou bien il forme des bicouches en surface des particules⁽⁸⁹⁾ (cf. Figure 54). Sa concentration doit alors être suffisante pour stabiliser les particules mais suffisamment basse pour éviter la formation de micelles (c'est-à-dire que la concentration en tensioactif en solution soit inférieure à sa CMC) qui seraient favorables à la nucléation micellaire et donc à la formation de polymère non-encapsulant. Dans ces conditions, la zone hydrophobe formée en surface des particules, appelée **admicelle** ou **hémimicelle**, est un lieu privilégié pour la stabilisation des oligomères et du monomère.

Un paramètre critique qu'il convient de maîtriser est la conservation de la stabilité des particules lors de la croissance de la couche polymère⁽⁹⁰⁾. Si la quantité de tensioactif libre en solution est trop faible, alors les particules ne pourront pas être stabilisées et la coagulation des couches polymère risque de conduire à l'agglomération des particules. De plus, dans le cas de faibles quantités de tensioactif, un mécanisme de nucléation homogène peut avoir lieu parallèlement à la nucléation micellaire. Les oligoradicaux générés dans la phase aqueuse peuvent alors contribuer à la formation de particules primaires de latex. Le développement de ce type de nucléation est donc aussi défavorable à l'encapsulation. Pour y remédier, des ajouts de tensioactif peuvent être mis en œuvre au fur et à mesure de l'avancement de la réaction afin d'**ajuster la concentration de tensioactif libre**. Il est alors possible de la suivre dans le cas d'un tensioactif ionique par mesure *in situ* de la conductivité⁽⁹¹⁾. Il ne reste ensuite plus qu'à ajouter du tensioactif lorsque sa concentration devient trop faible tout en la conservant inférieure à la CMC. Parallèlement à cela, la nature du tensioactif influe largement sur les interactions qu'il peut avoir avec la surface des particules. Ainsi, les **tensioactifs ioniques** sont privilégiés pour favoriser les interactions électrostatiques de surface⁽⁹²⁾. De plus, leur CMC est plus élevée. Ils peuvent donc être introduits en quantité relativement importante sans créer de micelles. Ainsi des tensioactifs tels que les ammoniums quaternaires sont bien adaptés⁽⁸⁰⁾ car ils sont ioniques et connus pour s'adsorber en bicouche en

surface de particules minérales de charge opposée^(93,94,95,96). Enfin, un effet favorable a été montré lors de l'utilisation de tensioactif moins mobile. Il permet, en limitant l'échange de molécules libres entre la surface et le milieu, d'améliorer la stabilité de la bicouche hydrophobe favorisant ainsi l'encapsulation. L'utilisation de tensioactifs présentant une ou préférentiellement plusieurs longues chaînes carbonées s'avère donc plus adéquate que celle de tensioactifs présentant une seule chaîne courte.

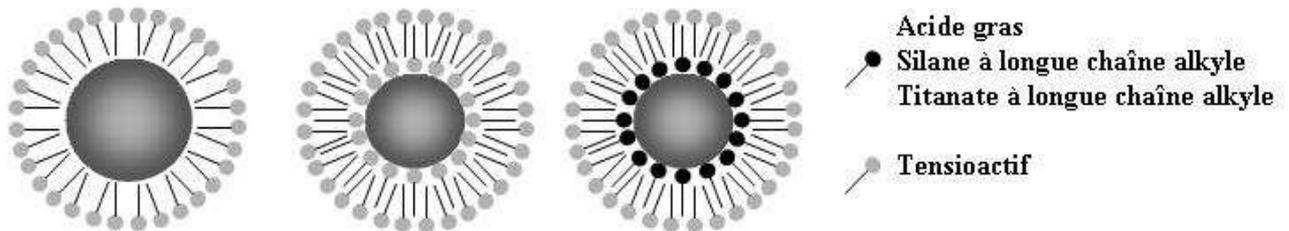


Figure 54 : Schéma de principe de la dispersion de particules par formation d'une monocouche de tensioactif sur une particule hydrophobe (à gauche), d'une bicouche de tensioactif sur une particule non traitée (au centre) ou d'une bicouche mixte sur une particule traitée pour être hydrophobe (à droite).

1.2.a.iii. Considérations vis-à-vis du monomère

Les solutions proposées dans plusieurs études^(79,91) ont montré qu'au lieu de gonfler les admicelles en monomère puis d'y effectuer la polymérisation, une alimentation continue conduit à de meilleurs rendements. En effet, une concentration faible, particulièrement en milieu dit « affamé » en monomère, permet de limiter sa concentration à la fois dans l'eau et en surface des particules. Les oligoradicaux formés en solution sont préférentiellement stabilisés au sein des zones hydrophobes en surface des particules. Lors de l'ajout continu, le monomère diffuse jusqu'à la surface, où la réaction se déroule. Le contrôle de la vitesse d'alimentation est alors primordial. En effet, une augmentation rapide de sa concentration peut conduire à une déstabilisation du système car le tensioactif est déplacé au profit de la stabilisation du monomère. Si l'alimentation continue améliore le rendement de l'encapsulation, il n'est toujours pas élevé. Par contre, l'augmentation de l'hydrophobie des monomères semble avoir beaucoup plus d'influence sur les rendements de l'encapsulation⁽⁹¹⁾. Les oligomères formés en solution migrent en effet beaucoup plus rapidement vers les zones hydrophobes avec lesquelles ils ont plus d'affinité.

1.2.a.iv. Considérations vis-à-vis des particules solides

L'augmentation de la concentration en particules inorganiques conduit à une croissance du rendement de l'encapsulation⁽⁷⁹⁾. En effet, elle induit nécessairement une augmentation de la surface développée et favorise donc l'arrivée d'oligoradicaux à leur surface. Les particules agissent alors à l'image d'une semence de particules de polymère, encore faut-il que les propriétés interfaciales soient compatibles.

1.2.a.v. L'encapsulation par hétérocoagulation

Le phénomène que l'on cherche absolument à éviter par toutes ces manœuvres, est la formation de latex en solution. Cependant, il s'avère que dans tous les cas, du latex soit encore produit, excepté dans le cas de la polymérisation en l'absence de tensioactif au détriment d'une faible surface recouverte⁽⁹⁷⁾. Ainsi, une autre technique, consiste à profiter de ce phénomène pour former une couche polymère par hétérocoagulation des particules de latex en surface des particules minérales⁽⁵⁸⁾. Des morphologies complexes apparaissent alors, à l'image de la diversité des

morphologies qui peuvent être obtenues avec l'assemblage de matériaux polymères⁽⁹⁸⁾. Elles varient en fonction de la concentration et de la nature des particules polymère par rapport aux particules solides. Il peut alors sembler difficile de différencier un produit enrobé d'une couche uniforme obtenue par une polymérisation en surface ou par hétérocoagulation. Cependant, plusieurs études^(90,7) montrent qu'elles peuvent être identifiées par analyse de la longueur des chaînes qui met en évidence la présence de deux populations. Cette différence de longueur macromoléculaire est interprétée en terme de probabilité de rencontre entre radicaux et donc de durée de vie des centres actifs dans chaque système. Ce qui distingue en effet le latex et la couche polymère, est la présence du cœur minéral. Il ne peut être traversé par les centres actifs, et il est souvent de plus grande taille. Plusieurs radicaux peuvent alors coexister au sein d'une même couche polymère, sans réagir, car ils sont distants et ont une probabilité plus faible de se rencontrer. Les particules peuvent donc croître plus longtemps pour former des chaînes plus longues que dans les particules de latex présentes dans le milieu. Enfin, il est reporté que le rendement d'encapsulation diminue, et donc la formation de latex est favorisée, lorsque la taille des macromolécules du polymère encapsulant augmente. Il semble d'ailleurs qu'il soit théoriquement impossible de recouvrir des particules de taille supérieure au micron par des processus d'encapsulation sans qu'il y ait hétérocoagulation⁽⁸¹⁾.

I.2.b. Bilan

De nombreuses difficultés se présentent donc dans ce type de procédé d'encapsulation dès que l'on veut obtenir des rendements raisonnables et un enrobage homogène des particules minérales par la couche polymère. En effet, afin de confiner la polymérisation en surface des particules au détriment de la production de latex, il faut parvenir à contrôler les étapes de croissance des particules et leur stabilisation. Pour arriver à cet objectif, de nombreux paramètres doivent être contrôlés parallèlement les uns aux autres. Ainsi d'après la littérature il est préférable de maîtriser :

- la nature et la concentration du monomère,
- la nature du tensioactif et sa concentration dans le milieu,
- la concentration de l'amorceur et les interactions qu'il peut développer avec les particules,
- la taille, la morphologie, la concentration et les propriétés de surface des particules solides.

Ainsi, Van Herk présente comme « cas idéal » l'encapsulation de particules nanométriques utilisées en concentration élevée dans le milieu, associée à l'utilisation d'un monomère hydrophobe ajouté en continu, dont l'amorçage est assuré par un amorceur hydrophobe en présence d'une concentration faible en tensioactif⁽⁸¹⁾. Afin de définir nos conditions de travail, nous allons revenir rapidement sur des considérations propres aux pigments aluminium et aux travaux déjà effectués dans le domaine de leur encapsulation.

I.3. APPLICATION A L'ENCAPSULATION DE PIGMENTS ALUMINIUM

I.3.a. Importance de la taille

La première remarque qui peut être effectuée concerne la différence majeure de taille entre les particules ordinairement encapsulées par ce procédé, de taille nanométrique, et les pigments

aluminium, de taille micrométrique. En effet, les travaux de Van Herk indiquent que des particules de TiO_2 d'une taille supérieure à 100 nm ne peuvent développer une surface suffisante pour capter les oligomères formés par nucléation homogène. Même dans des conditions améliorées, notamment en se plaçant en système affamé en monomère, il semble qu'une taille critique de 1 micromètre soit un maximum pour que la polymérisation en surface des particules ait lieu. Il semble aussi que cela soit corrélé par les deux procédés de traitement de particules aluminium de ce type, étudiés par Batzilla⁽⁵⁸⁾ et Morvan⁽⁷⁾ (cf. Figure 55). Cependant, ce dernier a aussi montré qu'un processus de polymérisation en surface peut avoir lieu pour ces particules de taille moyenne supérieure à un micron, même s'il est minoritaire. De plus le système développé par Morvan, consistant à polymériser du MMA, relativement soluble dans l'eau, sur des particules stabilisées par du dodécylsulfate de sodium (SDS), qui a la propriété d'être assez mobile, ne répondait pas vraiment aux conditions optimales qui ont été présentées dans l'état de l'art. Il est alors légitime de penser que ce processus peut être optimisé et, un des buts de cette étude consistera à identifier les forces motrices qui favorisent ce processus de surface.

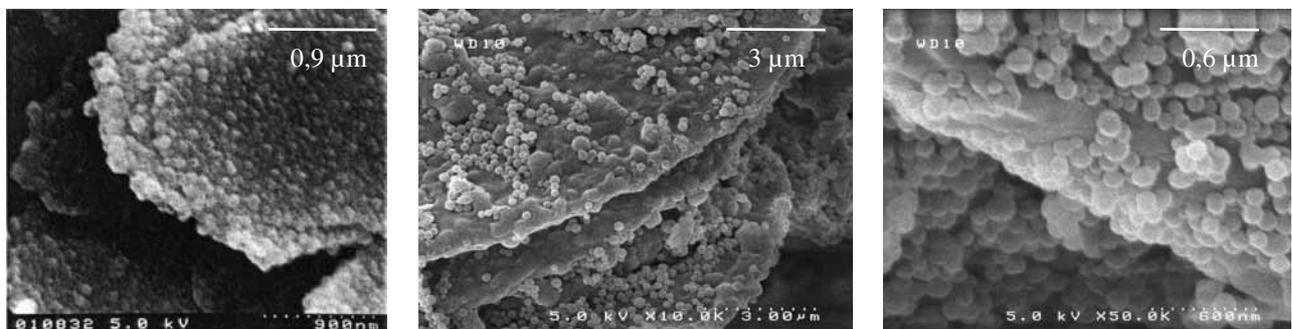


Figure 55 : Identification sur des clichés MEB de l'encapsulation de pigments aluminium par hétérocoagulation de particules polymère dans le procédé de Batzilla (à gauche) et de Morvan (au centre et à droite).

I.3.b. Opportunité d'effectuer un traitement de surface

En ce qui concerne les pigments aluminium standards, ils sont recouverts d'acide gras, ce qui tend à limiter le greffage ou l'adsorption de nouvelles molécules en surface, molécules susceptibles de protéger l'aluminium de la corrosion et/ou de réagir lors de la polymérisation, à l'image des traitements présentés au premier chapitre. La nécessaire désorption préalable de l'acide gras imposerait un traitement très contraignant, présentant des risques importants d'agglomération des pigments et de dégradation de leurs propriétés optiques. Aussi, une voie détournée consisterait à désorber l'acide gras, du moins partiellement, par ajout d'un acide plus fort. Une voie encore moins contraignante consisterait à remplacer l'acide gras dans l'étape de broyage par une molécule adéquate. Cependant la mise en œuvre de tels traitements qui induisent un coût supplémentaire, nécessitant des produits très spécifiques et des étapes de traitement supplémentaires, ne nous semble pas nécessaire. D'autant qu'il n'y a pas, *a priori*, d'incompatibilité entre les molécules d'acide gras et les polymères qui nous intéressent.

I.3.c. Considérations vis-à-vis de l'acide gras et du white spirit contenu dans la pâte

Par contre, l'utilisation de ces pigments recouverts d'acide gras nécessite des précautions particulières. La forte affinité entre le white spirit présent dans la pâte de départ et les pigments

d'aluminium recouverts d'acide oléique doit être prise en compte pour éviter l'agglomération de ces pigments et favoriser leur dispersion efficace dans l'eau. Aussi, le white spirit doit-il être éliminé de la pâte de départ, tout en évitant l'agrégation des particules entre elles. La méthode adoptée dans cette étude sera décrite dans les pages suivantes. De la même manière, tout au long du processus d'encapsulation, l'agglomération des particules doit être évitée. Pour cela, l'identification des divers facteurs ou interactions de surface à l'origine de ces phénomènes est nécessaire afin de pouvoir y remédier.

I.3.d. Considérations vis-à-vis des propriétés optiques

Dans les travaux précédents de Morvan ou Batzilla, les propriétés optiques ne semblent pas avoir été étudiées lors de tels traitements d'encapsulation en phase aqueuse. Or, l'idéal serait d'obtenir les mêmes propriétés optiques après encapsulation. Une des causes pouvant affecter les propriétés optiques d'un grade de pigments est leur agglomération, laquelle peut être évaluée par mesure de la répartition granulométrique. Nous avons présenté dans le Chapitre précédent un processus d'agglomération résultant du phénomène d'oxydation des particules. Il est donc important d'identifier les étapes critiques qui y participent lors de l'étape d'encapsulation afin de mettre en œuvre des conditions optimales permettant de conserver la répartition granulométrique du produit de départ, et donc d'avoir une chance d'en conserver le rendu métallique. De plus, les interactions qui existent entre l'amorceur, jouant aussi le rôle d'inhibiteur de corrosion, et l'aluminium, ont été présentées. Il est nécessaire de tenir compte de ce mécanisme d'interaction afin d'optimiser l'emploi du persulfate en tant qu'inhibiteur de corrosion.

I.3.e. Considérations vis-à-vis de l'encapsulation

En ce qui concerne la réaction de polymérisation, il nous faut se placer dans le cas le plus favorable à la polymérisation en surface des pigments sachant que nos pigments ont une taille supérieure au micromètre. Pour cela nous avons décidé de privilégier l'utilisation de composés présentant des propriétés optimales par rapport à l'état de l'art. Ainsi, comme l'a mentionné Morvan dans la conclusion de ses travaux, l'utilisation de monomères plus hydrophobes et conduisant à un polymère plus filmogène associé à un tensioactif moins mobile nous semble une première piste intéressante. Dès lors, la nature des composés et la détermination des quantités et concentrations à mettre en œuvre durant l'expérience vont être les premières étapes de ce travail. Ensuite, l'analyse de la longueur des chaînes formées peut être un atout majeur nous permettant d'identifier le processus de nucléation mis en jeu. Ceci dans le but de valider, ou non, les choix effectués et, par la suite, d'interpréter le mécanisme réactionnel mis en œuvre. Enfin, de façon à optimiser les propriétés du produit final, dont notamment l'homogénéité du film polymère et sa compatibilité avec les peintures poudres, plusieurs systèmes seront testés pour arriver à obtenir de hauts rendements d'encapsulation et de polymérisation.

II. PREPARATION DES PIGMENTS AVANT DISPERSION

Comme nous venons de l'expliquer (*cf.* §I.3.c. – p.85), le processus d'encapsulation étant réalisé en phase aqueuse, il est donc nécessaire d'éliminer le white spirit et l'excès d'acide gras

(composé hydrophobe) présents dans les pâtes d'aluminium classiques. Dans cette partie, nous présenterons donc les différents traitements possibles des pigments, la technique choisie et ses avantages, avant de la valider. Enfin, nous présenterons différentes options permettant d'améliorer encore le traitement employé et de limiter le nombre de manipulations.

II.1. TECHNIQUES DE PREPARATION

II.1.a. Séchage complet des pigments

Différentes techniques permettant d'éliminer le solvant d'une pâte pigmentaire existent. La plus intuitive est certainement le **séchage** à l'étuve ou au four. Ainsi, la technique utilisée dans la littérature⁽⁵⁸⁾ prévoit une succession d'étapes de lavage et de séchage. Le lavage peut être effectué par du white spirit propre pour éliminer l'excès d'acide gras⁽⁶⁾, et de l'acétone⁽⁵⁸⁾ ou encore des solvants miscibles à l'eau comme le 1-méthoxy-2-propanol (ou Dowanol PM[®] que l'on nommera PM dans la suite)⁽⁷⁾ pour éliminer le white spirit. Ensuite la filtration peut être effectuée sur verre fritté, ou sur *pan-filter* en unité pilote. Suivant le temps de filtration, une quantité variable de solvant peut être éliminée jusqu'à obtenir une poudre sèche après des temps suffisamment longs. Nous avons testé ce type de préparation en utilisant le protocole suivant.

Mode opératoire : Traitement de la pâte d'aluminium par lavage et séchage complet :

2kg de pâte d'aluminium à 70% de NV sont dispersés dans 20L de WS à l'aide d'un mélangeur. Le mélange est agité durant 20 minutes puis filtré sur pan-filter durant 1h. Le gâteau récupéré est dispersé dans 20L de PM et le mélange est agité durant 20 minutes. Après filtration sur pan-filter durant 1h, le gâteau est dispersé dans 20L de WS. Le mélange est agité durant 20 minutes puis filtré sur pan-filter durant une nuit. Le gâteau récupéré est complètement sec.

Le problème principal observé au cours de ces séchages est l'agglomération des particules. De fortes interactions apparaissent entre elles pour former de gros agrégats. Ces interactions résultent très certainement d'interactions hydrophobes entre les chaînes carbonées des molécules d'acides gras présentes en surface des particules. Il est en effet impossible de redisperser la totalité des particules même dans un très bon milieu de dispersion comme le white spirit. De plus, l'agglomération est croissante avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation de la surface spécifique. Les grades à haut rendu optique, qui sont en général assez fins, sont complètement dénaturés par ce traitement. Il est donc nécessaire de rester toujours à un taux d'extrait sec suffisamment bas ou bien d'utiliser d'autres techniques.

II.1.b. La substitution de solvant

La première piste consiste alors à substituer le white spirit par un solvant miscible à l'eau. Dans ce cas, il est possible de répéter plusieurs fois les étapes de dilution dans le nouveau solvant et de filtration en s'arrêtant à un taux de solide inférieur à celui où il y a agglomération. Ainsi en mélangeant 2kg d'une pâte à 70% de taux de solide dans 20L de PM, il ne reste théoriquement plus que 3,1% en masse de white spirit dans le solvant résiduel après filtration jusqu'à 70% de taux de solide. Après un second lavage, il en reste moins de 0,1%, etc. Plusieurs solvants peuvent être utilisés. Outre le PM mentionné dans l'exemple précédent, l'isopropanol ou l'éther méthylique de dipropylène glycol (ou Dowanol DPM[®]) sont de bons candidats. Ceux-ci sont déjà utilisés par Toyal Europe pour le traitement des pâtes aluminium pour les formulations *waterborne*. Leur compatibilité avec les systèmes de peinture traditionnels n'est donc pas à démontrer.

II.1.c. La substitution de solvant et la préparation pour la polymérisation en émulsion

Une seconde piste consiste à effectuer le même processus de substitution, avec dans la dernière étape de lavage, l'ajout supplémentaire de réactifs. Cet ajout peut être complété par l'ajout d'additifs afin d'effectuer une dispersion ultérieure des particules directement dans l'eau. Les solvants cités dans la partie précédente sont tout à fait utilisables. Concernant les réactifs, plusieurs choix peuvent être effectués. Le premier qui semble le plus simple est l'ajout de tensioactif ; il peut être introduit dans le solvant de substitution pour qu'il vienne se positionner en surface des particules. Les molécules susceptibles de s'adsorber le plus durablement possible seront favorables à cette méthode. Ainsi, la formation d'une bicouche mixte entre acide gras et tensioactif ou l'adsorption d'une bicouche de tensioactif peut être envisagée. Dans notre cas, le bromure de didécyltriméthylammonium (DDAB) sera utilisé (des précisions sont indiquées au § III.3.a. – p.97). D'autre part, il est possible de s'inspirer des traitements développés pour les grades *waterborne* pour passer les particules d'aluminium. L'oxydant peut par exemple être introduit dans le PM en présence d'eau. Ainsi l'ajout des inhibiteurs de corrosion, et en l'occurrence du persulfate, pourrait être envisagé dès cette étape de préparation.

II.1.d. Séchage de la pâte substituée

Enfin, dans le cas où le solvant contenu dans la pâte aurait une influence néfaste sur le procédé de polymérisation, il peut être envisageable de sécher la pâte obtenue, par passage à l'étuve, même si le séchage n'est que partiel. Dans ce cas, la présence de tensioactif pourrait être modifier les propriétés de surface et diminuer les phénomènes d'agglomération. Ces phénomènes observés sur des particules de taille nanométrique recouvertes de tensioactif ionique semblent tout de même difficilement applicables à ces particules beaucoup plus grosses, d'autant que la forme aplatie procure une surface de contact direct non négligeable.

II.2. METHODES DE CARACTERISATION DES PREPARATIONS

II.2.a. Mesures colorimétriques après application en formulation de contrôle

Pour toute pâte issue de la production, un contrôle des propriétés optiques (flop, pouvoir couvrant et force teintante) est effectué par rapport à un standard qui définit la qualité du produit souhaité par le client (*cf.* Figure 56). Pour de telles applications, une analyse par l'œil du spécialiste est encore le meilleur moyen de caractérisation. Cependant, les mesures colorimétriques ont l'avantage de pouvoir quantifier les propriétés optiques. Pour estimer ces propriétés dans des films de peinture ou des solutions, il existe de nombreux systèmes de mesure de la couleur. Ils ont été uniformisés sous le système CIELab. Dans ce système, toute couleur peut être caractérisée par ses 3 coordonnées L, a et b et ainsi être positionnée sur le diagramme de la Figure 57. Sur ce graphe, l'axe vertical caractérise la luminosité L de la couleur et la coloration est caractérisée par des valeurs positives de b pour le jaune et négatives pour le bleu, et des valeurs positives de a pour le rouge et négatives pour le vert. A partir de là, d'autres éléments peuvent être calculés, comme l'angle $h = \arctan[b/a]$ représentant la teinte et la distance à l'axe C = $[a^2+b^2]^{1/2}$ mesurant la saturation de la couleur.

Aujourd'hui, un appareil permet de quantifier la force teintante du grade de pigments après application comme définit dans le mode opératoire qui suit. Le mélange de pigments aluminium au sein d'une formulation bleue permet d'estimer la compétitivité entre pigments colorés et pigments aluminium. A masse égale d'aluminium, la saturation (C) ou le caractère bleu (-b), sont plus importants si les pigments ont moins de force teintante. La force teintante permet donc d'évaluer l'agglomération pour un même grade.

Mode opératoire : Caractérisation de la force teintante

L'équivalent de 1,05 g de pigments aluminium de la pâte à contrôler et du standard sont dispersés dans 48,5 g d'une formulation bleue de référence. Les deux préparations contenant donc la même masse d'aluminium sont ensuite appliquées de façon à obtenir un film régulier et d'épaisseur homogène comme décrit sur la Figure 56. Les mesures sont ensuite effectuées à l'aide d'un appareil MINOLTA CR-300 series.

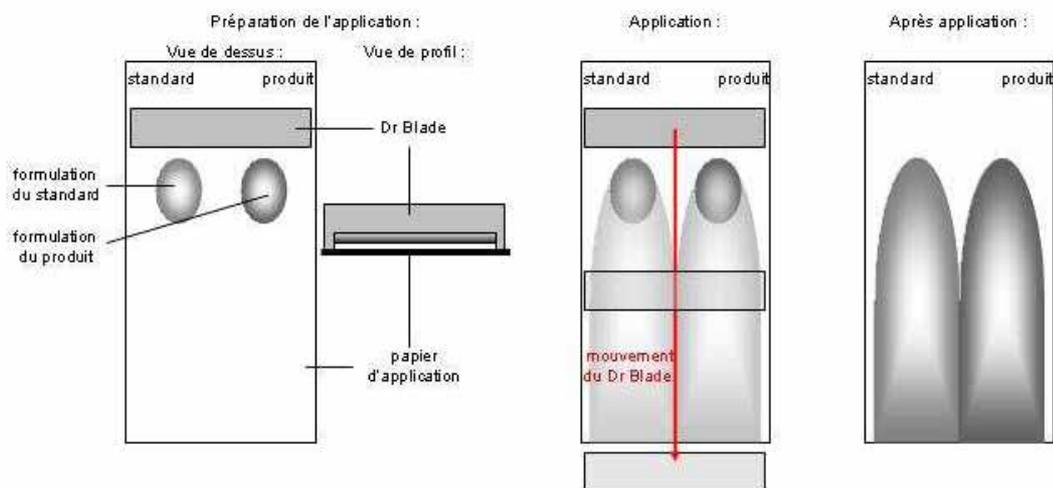


Figure 56 : Les différentes étapes de l'application de formulations solvantées à l'aide d'un Dr Blade.

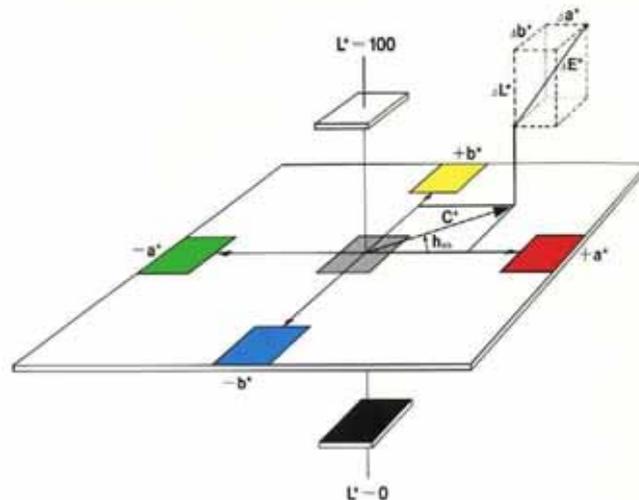


Figure 57 : Représentation du système de coloration CIELab et de ses différentes composantes.

II.2.b. Détermination de la répartition granulométrique

Le granulomètre laser analyse l'interaction qui se produit entre un faisceau lumineux monochromatique et une particule en suspension. Cette interaction est à l'origine de phénomènes de réflexion, d'absorption et de transmission qui modifient la trajectoire et les propriétés de polarité du faisceau incident. Il s'avère que l'angle de déviation de la lumière et son intensité sont

caractéristiques de la taille de la particule. L'application de la théorie de Mie, en connaissant les indices de réfraction du matériau et du milieu de dispersion, permet alors de remonter à la taille des particules dispersées. Lors de la mesure, un laser traverse une cellule où une dispersion des particules à analyser est mise en circulation. Le signal dont l'intensité est mesurée à différents angles est traité mathématiquement et assimilé au signal diffusé à chacun de ces angles par des sphères de taille équivalente. Cette distribution peut être convertie en plusieurs représentations granulométriques (représentation en volume, surface ou nombre).

Dans le cas des pigments aluminium, l'analyse rapportée au volume de la sphère équivalente n'est pas vraiment représentative. La différence de géométrie entre la surface du disque et celle de la sphère induit nécessairement une erreur ou au moins une déviation sur l'interprétation mathématique qui est faite à partir du modèle. Il nous semble complexe et hasardeux de vouloir comparer et interpréter les différences de comportement de la diffusion entre ces deux objets. Cependant par comparaison avec les applications en milieu formulé, nous avons pu observer que la moindre agglomération de particules est facilement décelable à l'aide du granulomètre par décalage vers les grandes tailles. Nous avons donc tout de même choisi d'utiliser cette technique, notamment pour sa reproductibilité liée à l'analyse de très nombreuses particules.

Mode opératoire : Analyse au granulomètre des pâtes pigmentaires :

0,4g de pâte pigmentaire sont dispersés dans 10mL de 2-butoxyéthanol. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'une tige en verre avant d'ajouter 40mL d'éthanol technique. La cuve de l'appareil Mastersizer 2000 de la société Malvern est remplie avec de l'éthanol technique. Le bruit de fond est mesuré avant chaque analyse. Quelques gouttes de la préparation sont ajoutées jusqu'à arriver à une obscurité comprise entre 10 et 20% de l'intensité du faisceau. Quatre cycles de mesure sont effectués successivement sur chaque échantillon en attendant 10 secondes entre chacune. La stabilisation du système et l'homogénéisation de la dispersion est alors vérifiée avec les 3 mesures précédentes. Une seconde série de mesure est effectuée après passage durant 30 secondes aux ultrasons à 50% de la puissance de la sonde. La cuve est ensuite vidangée et rincée deux fois par de l'éthanol avant la mesure suivante.

II.3. VALIDATION DE LA METHODE DE PREPARATION

La préparation par substitution de solvant a été validée d'abord à l'échelle du laboratoire (par filtration sur verre fritté) puis transférée à l'échelle semi-industrielle (par filtration sur *pan-filter*) pour en estimer la reproductibilité. Le temps final durant lequel la pâte est laissée à filtrer sur le *pan-filter* dépend de la granulométrie du grade de départ. Le but est d'obtenir un taux de solide compris entre 65 et 75 %, où l'on est sûr qu'il n'y a pas agglomération.

Mode opératoire : Préparation de pâte pigmentaire miscible à l'eau par substitution de solvant

2kg de pâte sont dispersés dans 20L de white spirit dans un mélangeur de 30L. L'agitation est maintenue durant 20' puis la dispersion est filtrée sur *pan-filter* jusqu'à disparition du surnageant. Le gâteau récupéré est dispersé dans 20L de PM dans le mélangeur. Après 20' d'agitation, la dispersion est filtrée sur *pan-filter* jusqu'à disparition du surnageant. Le gâteau récupéré est dispersé à nouveau dans 20L de PM dans le mélangeur. Après 20' d'agitation, la dispersion est filtrée sur *pan-filter* durant un temps supérieur à la disparition du surnageant.

Mode opératoire : Préparation de pâte pigmentaire miscible à l'eau par substitution de solvant et ajout de tensioactif

Les deux premiers mélanges sont identiques. Après récupération du gâteau lors de la seconde filtration, il est dispersé à nouveau dans 20L de PM dans le mélangeur, puis le tensioactif est ajouté. Après 20' d'agitation, la dispersion est filtrée sur *pan-filter* durant un temps supérieur à la disparition du surnageant.

Dans le cas où du tensioactif est ajouté, la quantité utilisée dépend de la surface développée par le grade. A chaque fois, elle est calculée pour être en excès par rapport à la surface totale

développée par l'ensemble des pigments traités. Lors de ce traitement, la morphologie des pigments n'est pas modifiée car un mélangeur adéquat est utilisé pour ne pas induire de contraintes de cisaillement sur les particules. En comparant la pâte de départ à celle obtenue après traitement, la diminution de force teintante est directement imputable aux phénomènes d'agglomération entre particules.

Les analyses granulométriques associées aux analyses colorimétriques nous montrent que la substitution de solvant s'avère tout à fait adéquate. Le seul changement apparu à l'œil lors de l'application est une légère modification de teinte. En effet, ce sont les propriétés rhéologiques de la formulation, la vitesse d'évaporation du solvant et le mouillage des particules qui conditionnent le placement et l'orientation des paillettes lors de la formation du film de peinture. Et donc en présence de solvants différents, le comportement des particules n'est pas le même au sein du film de peinture. C'est pourquoi la comparaison d'une pâte dans le white spirit et d'une pâte dans le PM induit une légère modification de teinte.

La substitution de solvant avec ajout de tensioactif est elle aussi tout à fait adéquate. Le suivi au cours des différentes substitutions montre bien la conservation de la granulométrie, de manière similaire à la substitution sans introduction de tensioactif (*cf.* Figure 58). Pour certains grades, un léger décalage vers les petites tailles est même observé et corrélé par les deux techniques (cas de la 7601NP sur Figure 58). Il a aussi été observé sur d'autres grades de très faible épaisseur (<0,1 μm). Cela pourrait être dû à la bonne dispersion des particules induite par les différents lavages. Il y a alors séparation des petites particules qui restent collées habituellement en surface des plus grandes.

Lorsque le séchage de la pâte est entrepris, les résultats montrent par contre une agglomération pour les grades fins (type SD80 *cf.* Figure 58 courbe rouge en pointillés). Elle n'est pas observée pour les grades plus gros (type 7601NP *cf.* Figure 58 & Figure 59). Le suivi à différents taux de solide sur un grade au comportement intermédiaire (type 5422NS) montre alors que l'agglomération est progressive lors du séchage (*cf.* Figure 60 & Figure 61). Sur ce dernier graphe, l'augmentation de la coordonnée colorimétrique $-b$ (et donc du caractère bleu) signifie que la force teintante diminue et donc qu'il y a agglomération des pigments. Elle est faible au début du séchage et très importante vers la fin du séchage, et dans ce cas au-delà de 90% de taux de solide. Au final, l'agglomération augmente donc avec l'augmentation de la surface spécifique du grade et avec le taux de solide.

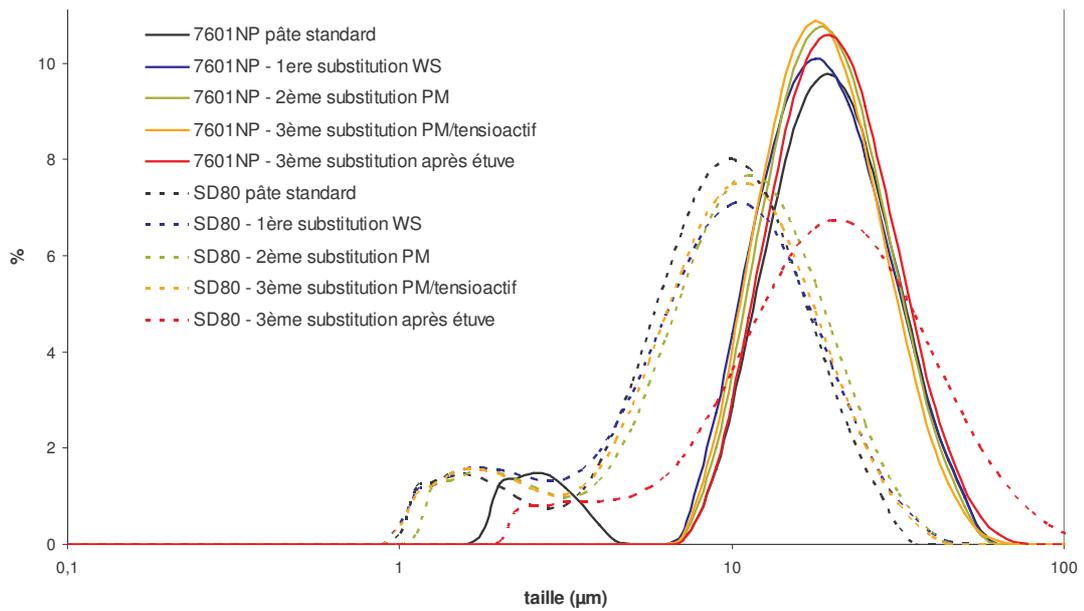


Figure 58 : Evolution de la distribution granulométrique (répartition en surface) au cours de la substitution de solvant sur un grade gros (type 7601NP) et un grade fin (type SD80). Comparaison après séchage à l'étuve.

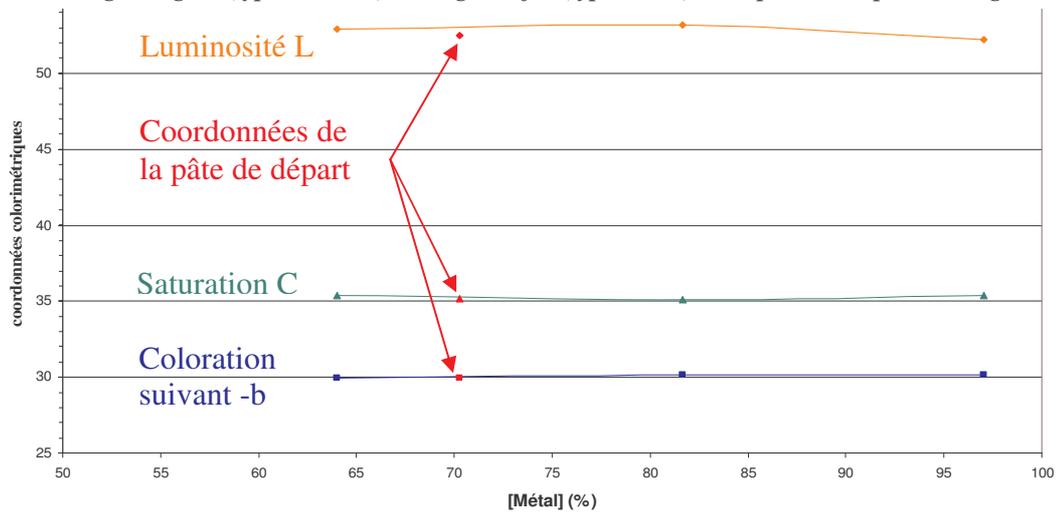


Figure 59 : Evolution des coordonnées colorimétriques en fonction du taux de solide lors du séchage, après substitution PM/tensioactif, sur un grade gros (type 7601NP – application en formulation bleue).

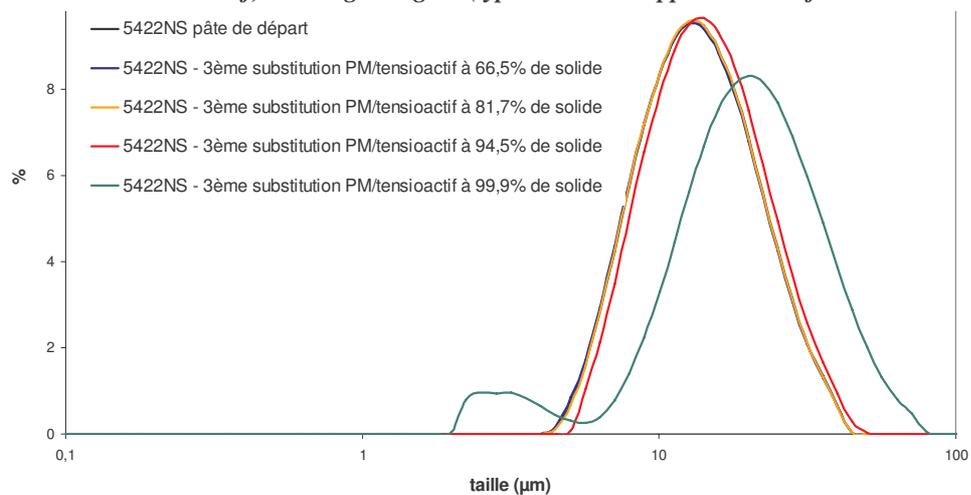


Figure 60 : Evolution de la distribution granulométrique (répartition en surface) en fonction du taux de solide lors du séchage, après substitution PM/tensioactif, sur grade intermédiaire (type 5422NS).

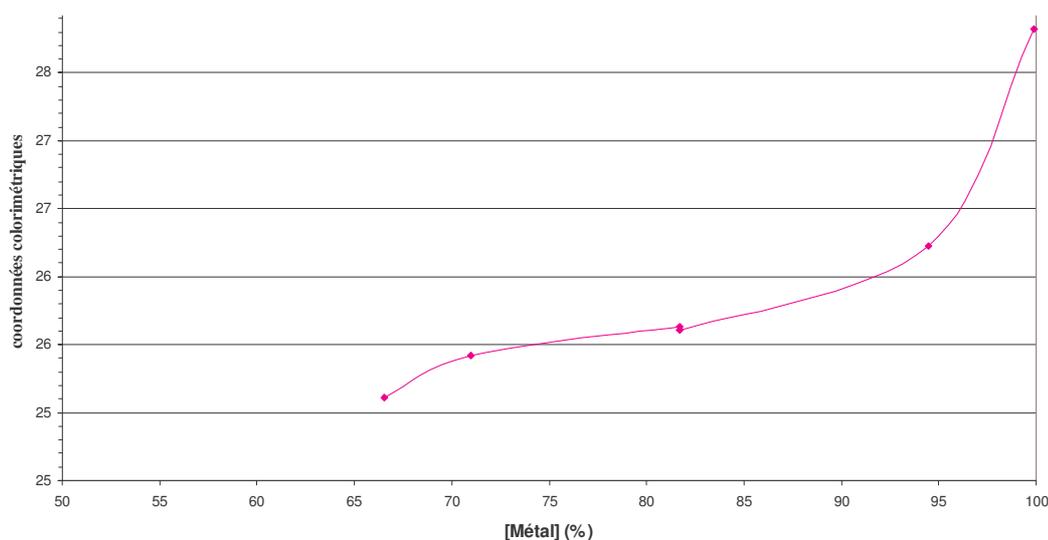


Figure 61 : Evolution de la composante colorimétrique -b en fonction du taux de solide lors du séchage, après substitution PM/tensioactif, sur grade intermédiaire (type 5422NS – application en formulation bleue).

D'autre part, nous avons voulu vérifier que le tensioactif se positionnait bien en surface des particules lors de ces préparations. Comme le tensioactif utilisé est ionique, nous avons mis en œuvre des mesures de conductimétrie où la conductivité d'une dispersion pigmentaire a été suivie lors de l'ajout progressif du tensioactif ionique (cf. Figure 62 & Figure 63).

Mode opératoire : Suivi de la conductivité avec la concentration en tensioactif

Une solution de tensioactif de concentration connue est préparée. Dans une éprouvette, 50 mL d'eau déminéralisée sont portés à 25°C dans un bain thermorégulé. Après plusieurs dizaines de minutes, et la température stabilisée, la conductivité est mesurée, puis des ajouts de la solution de tensioactif sont effectués et la conductivité est mesurée après homogénéisation à l'aide d'un agitateur magnétique.

Mode opératoire : Suivi de la conductivité en présence de pigments aluminium

Une solution de tensioactif de concentration connue est préparée. La pâte est pesée puis ajoutée à 50mL d'eau préalablement mise à 25°C pendant plusieurs dizaines de minutes. Une fois homogénéisée à l'aide de l'agitateur magnétique, la conductivité est mesurée. Des ajouts de la solution de tensioactif sont effectués et la conductivité est mesurée après homogénéisation.

Plusieurs comportements ont alors été identifiés. Tout d'abord, en l'absence de pâte, la conductivité de l'eau déminéralisée est quasiment nulle, et elle augmente de manière linéaire avec la concentration en tensioactif car nous nous situons à de faibles concentrations. En présence de pigments et plus précisément d'une pâte dans le DPM, la dispersion des pigments est très bonne et la haute conductivité mesurée peut être liée à celle des pigments. D'ailleurs elle augmente avec la concentration en aluminium. Par contre, une pâte dans le PM conduit à une bien moins bonne dispersion et la conductivité est bien moindre, ce qui concorde aussi avec l'explication précédente. Ensuite, lors de l'ajout de tensioactif, trois comportements sont identifiés. Sur la pâte dans le DPM, la conductivité ne cesse de diminuer. Sur la substitution PM/DDAB, l'écart de conductivité est continu mais moins important que dans le cas du tensioactif seul. Enfin, dans le cas de la pâte dans le PM, sans mise en contact préalable avec du tensioactif, la conductivité diminue dans les faibles concentrations en tensioactif, puis augmente à nouveau avec les plus fortes concentrations. Or, d'après les calculs de recouvrement de la surface des pigments par les molécules de tensioactifs, il semble que la conductivité retrouve son niveau initial pour un recouvrement compris entre 1 monocouche et une bicouche de tensioactif. De plus, dans le cas de la substitution PM/DDAB, ce phénomène n'apparaît pas donc le DDAB serait déjà en surface des particules. Et l'augmentation de

conductivité n'est pas aussi importante qu'en l'absence de pigments car une partie du tensioactif peut interagir avec le tensioactif déjà présent à leur surface. Enfin, pour ce qui est de la pâte dans le DPM, l'adsorption de tensioactif en surface des pigments peut conduire à des interactions entre pigments qui vont donc diminuer la qualité de la dispersion et donc sa conductivité. Il semble donc que ces trois cas concordent pour montrer qu'il y a une forte interaction avec le tensioactif en surface des pigments.

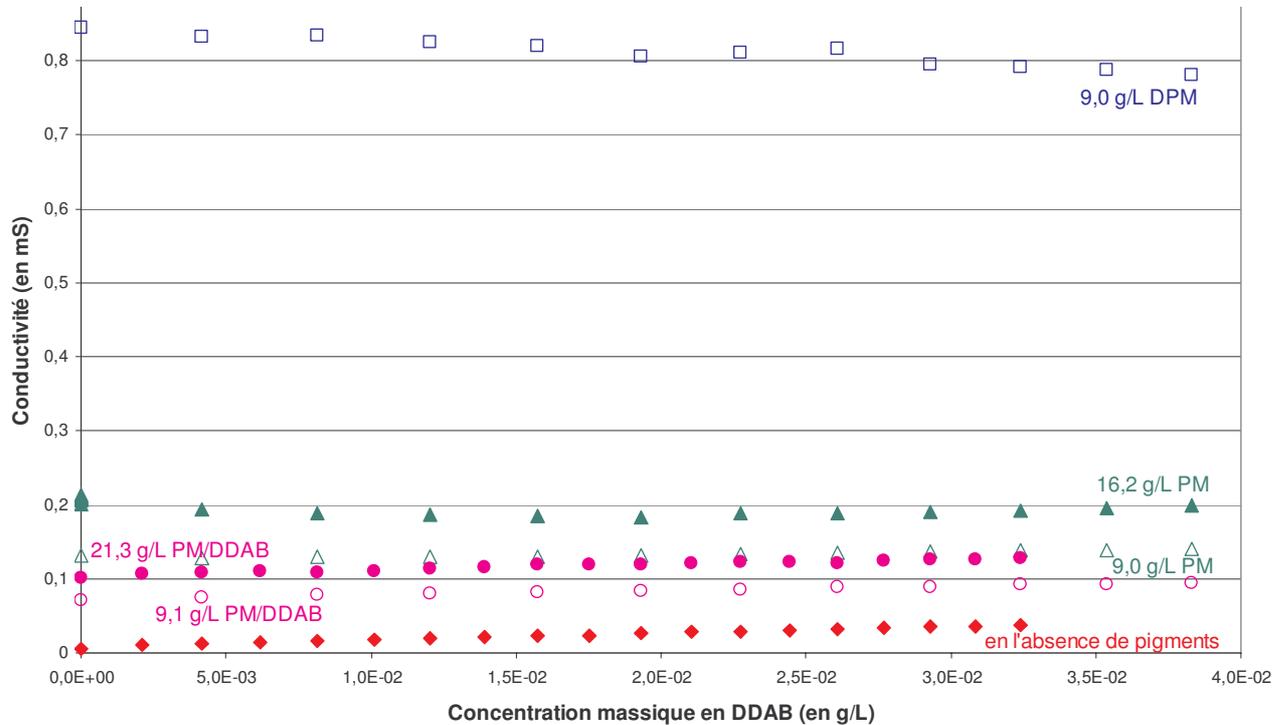


Figure 62 : Evolution de la conductivité de dispersions pigmentaires en fonction de la concentration massique en tensioactif.

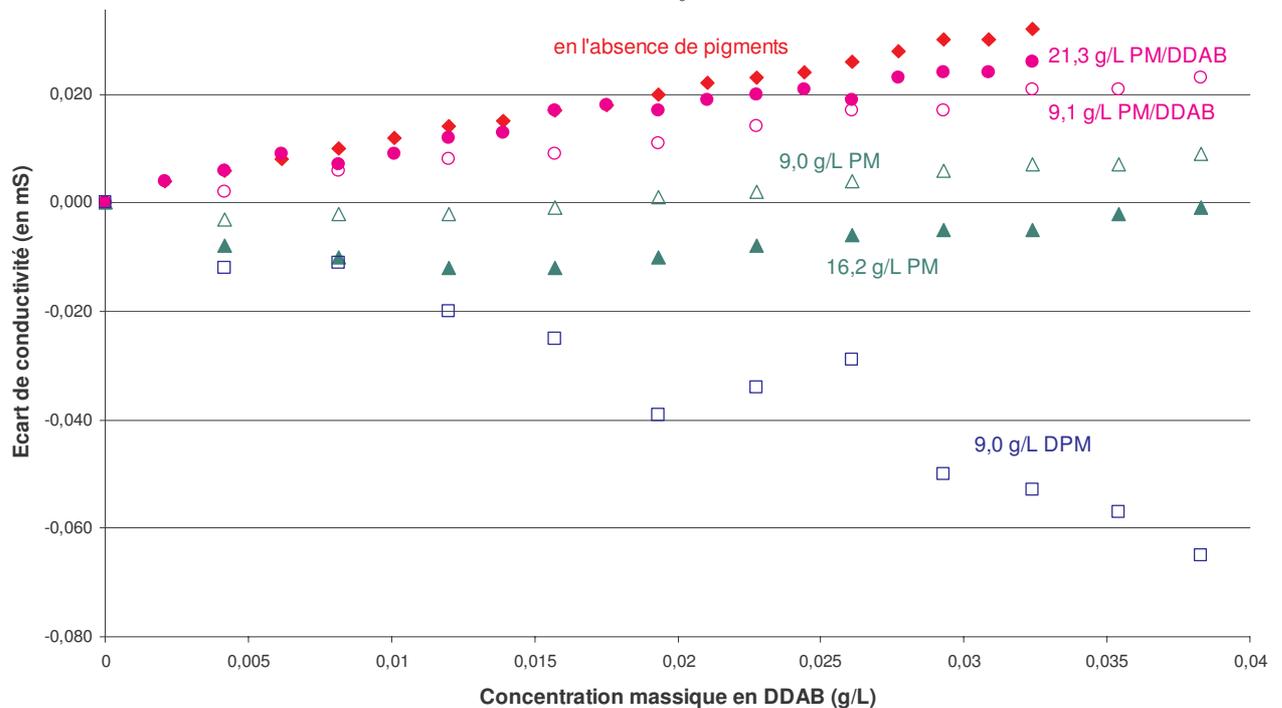


Figure 63 : Evolution de l'écart de conductivité de dispersions pigmentaires par rapport à la conductivité à concentration nulle en tensioactif en fonction de la concentration massique en tensioactif.

II.4. CONCLUSIONS

Nous avons donc développé et validé une technique de préparation des pigments pour qu'ils soient facilement dispersables dans l'eau et surtout sans agglomération préalable. Nous gardons à l'esprit que ces étapes de substitution ne sont pas « propres » car consommatrices de solvant. Cependant, la quantité mise en jeu est toujours plus faible que celles utilisées dans les procédés actuels (30L par kg de pâte standard au lieu de 45 L au minimum).

III. DESCRIPTION DU PROCEDE D'ENCAPSULATION

III.1. DISPOSITIF DE SYNTHESE

Le dispositif employé pour encapsuler les pigments est constitué d'un réacteur à double paroi régulé à la température désirée (50 à 95°C). La dispersion des pigments dans l'eau est introduite dans le réacteur puis elle est mise sous agitation par un agitateur en forme d'ancre entraîné par un moteur d'agitation. Les vapeurs produites (eau et autres composés volatils) sont condensées à l'aide d'un réfrigérant où circule de l'eau froide et au bout duquel se situe un bulleur pour évacuer les surpressions éventuelles de gaz (cf. Figure 64). Après avoir atteint la température souhaitée, les réactifs et le tensioactif supplémentaire sont ajoutés au milieu réactionnel. Le monomère est généralement ajouté de manière continue à l'aide d'un pousse-seringue.

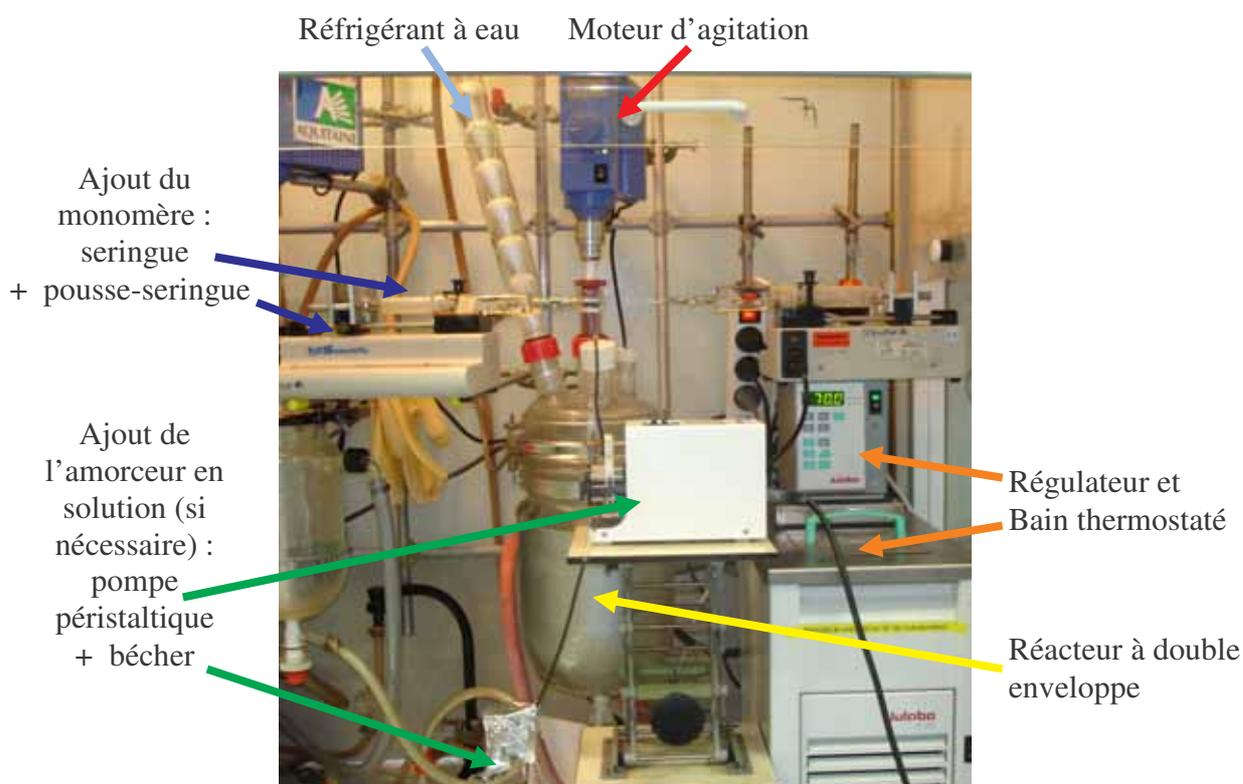


Figure 64 : Photo du dispositif de polymérisation utilisé.

III.2. PROCEDE INITIAL

Le procédé de départ, développé par Morvan⁽⁷⁾, décrit dans le protocole suivant (procédé d'encapsulation n°0), est constitué de plusieurs étapes. Dans la première, les paillettes d'aluminium sont dispersées au sein d'une solution d'eau dégazée. Celle-ci contient le tensioactif (dodécylsulfate

de sodium ou SDS), le cotensioactif (2-méthylpropan-1-ol) qui joue le rôle d'anti-mousse et la moitié du persulfate de potassium. Après agitation, le mélange est versé dans le réacteur porté à la température de polymérisation souhaitée, soit 80°C. Puis, sont ajoutés le reste de persulfate et le monomère, ce dernier étant ajouté progressivement. En fin de réaction, la température du réacteur est augmentée jusqu'à 90°C pour terminer la polymérisation. Le réacteur est ensuite vidangé par sous-tirage pour récupérer les particules par filtration.

Mode opératoire : Procédé d'encapsulation n°0

700 mL d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur et dégazés pendant ~10' sous agitation (525 tr.min⁻¹) et sous bullage d'argon. 500 mL exactement (fiOLE jaugée) sont prélevés après dégazage et seront utilisés pour l'encapsulation. 5g de paillettes (pâte lavée et séchée), 1,5g de tensioactif (SDS), 8mL d'agent mouillant (2-méthylpropan-1-ol) et la moitié des 1,5g d'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 de 80°C, 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 (rinçage du bÉcher par les derniers ~100 mL d'eau dégazée) et l'addition de 10mL de monomère (MMA) à l'aide du pousse-seringue marquent le début de la réaction d'encapsulation. La vitesse d'ajout est de 10mL.h⁻¹ et dure donc 2h. 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.

A titre indicatif, des éléments caractéristiques sont la concentration massique en pigments : 10g/L, le rapport massique monomère/aluminium proche de 200%.

De façon à améliorer ce procédé, nous allons détailler un par un les différents éléments qui nous semblent importants, concernant aussi bien la nature des réactifs que sa mise en œuvre. Et après avoir proposé des pistes d'amélioration, nous pourrions entrer dans le détail des expériences menées.

III.3. CONSIDERATIONS GÉNÉRALES VIS-A-VIS DES RÉACTIFS

III.3.a. Le tensioactif

Nous rappelons que les tétraalkyl d'ammonium sont parmi les tensioactifs ioniques les moins mobiles et pour cela, le bromure de dioctadecyldiméthyl-ammonium (ou DODAB) a déjà été utilisé pour l'encapsulation par Zirkzee⁽⁸⁰⁾. Cependant, son caractère très hydrophobe est tellement marqué qu'il est difficile de le solubiliser dans l'eau. Il faut passer au-delà d'une température de transition « de solubilisation » située vers 55°C. La combinaison entre chauffage et utilisation d'ultrasons permet d'accélérer cette dissolution. Son homologue chloré (ou DODAC) est commercialisé, lui, sous forme de solution dans un mélange eau/alcool. Seulement la présence d'ions chlorure dans le milieu n'est pas souhaitée, pour éviter l'apparition de phénomènes de piqûration sur l'aluminium (cf. chapitre précédent). Le tensioactif (DODAB) s'organise alors sous forme de bicouches lamellaires ou de vésicules suivant les conditions d'emploi^(99,100). Pour encapsuler des nanoparticules de silice, Zirkzee a donc valorisé ce tensioactif par sa faculté à s'adsorber sous forme de bicouches en leur surface^(80,93). De plus, les mêmes molécules avec des chaînes plus courtes existent comme le bromure de didecyldiméthyl-ammonium (ou DDAB – cf. Figure 65). Celui-ci est stable sous forme de gel dans l'eau à température ambiante et s'y dissout donc nettement plus facilement.

Pour l'encapsulation, une quantité minimale de tensioactif est préférable. Pour la déterminer, quelques informations ont été collectées sur la surface développée par chaque molécule. Lorsque les molécules de DODAB ou DDAB s'arrangent en bicouches, il semble que chacune couvre une surface similaire comprise entre 60 et 80 Å² par molécule^(101,102). Lors de l'adsorption du DODAB en surface de particules de silice ou de polymère chargé négativement les données sont équivalentes^(93,103). L'avantage des interactions électrostatiques avec les charges de surface de ces particules leur confère une forte affinité pour s'adsorber, dès les faibles concentrations. Il semble que les bicouches s'adsorbent directement en surface des particules sans passer par un stade de dissociation de la structure. Enfin, en quantité importante elles peuvent former des structures de multi-bicouches superposées. A contrario, en quantité trop faible, elles ont un fort pouvoir floculant en s'adsorbant en surface de plusieurs particules⁽¹⁰³⁾. C'est ce que l'on a aussi pu observer avec les mesures conductimétriques précédentes (*cf.* II.3 – p.100).

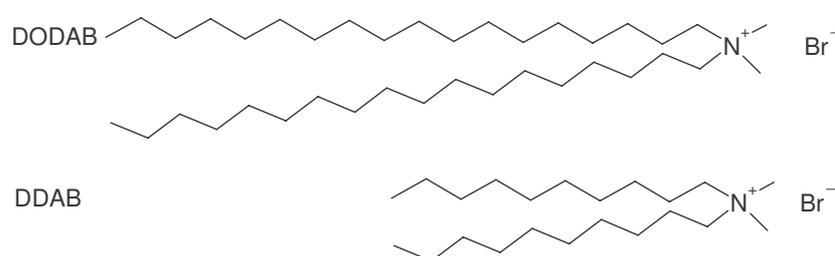


Figure 65 : Formule chimique de deux tensioactifs de type ammonium quaternaire présentant des chaînes de longueurs différentes.

III.3.b. L'amorceur

Deux types de persulfate ont été employés au cours de cette étude. L'amorceur employé pour l'encapsulation au début de ces travaux est le persulfate de potassium. Mais le persulfate d'ammonium est ensuite préféré pour les ajouts continus car il est plus soluble dans l'eau, ce qui facilite la préparation de la solution (*cf.* Tableau 11). L'effet qu'il a sur le pH et qui a été noté dans le chapitre précédent (*cf.* Figure 26 – p.57) s'ajoute alors à la diminution de pH déjà observée lors de la réaction entre le persulfate et l'aluminium. Le protocole n°0 indique que le persulfate était initialement introduit en deux ajouts. Le premier lors de la dispersion pour profiter de ses propriétés inhibitrices de la corrosion et le second au début de l'ajout de monomère pour profiter plus des propriétés d'amorçage de la polymérisation. Dès lors, il peut être ajouté après introduction de la dispersion dans le réacteur. Par la suite, des essais seront réalisés pour voir si l'utilisation d'un amorceur non-hydrosoluble serait aussi adéquate pour favoriser l'encapsulation. Un composé soluble dans le monomère comme l'AIBN a été employé, puis l'utilisation de ces différentes espèces a été envisagée seuls ou en parallèle.

III.3.c. Le monomère

Les monomères modérément solubles dans l'eau, comme le MMA, ne favorisent pas l'encapsulation. L'emploi d'autres monomères a donc été envisagé en considérant à la fois leur hydrophobie et la Tg du polymère associé (*cf.* Tableau 12). Par exemple, le méthacrylate de butyle présente une faible solubilité dans l'eau qui peut être intéressante pour l'encapsulation. Cependant, le polymère formé présente une très faible Tg proche de l'ambiante. Le risque est alors d'agglomé-

rer les particules d'aluminium en formant une couche polymère certes filmifiante mais aussi collante en surface.

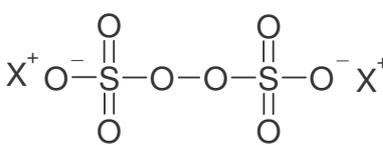
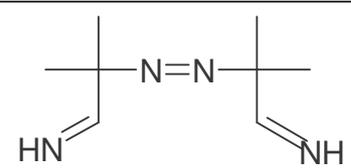
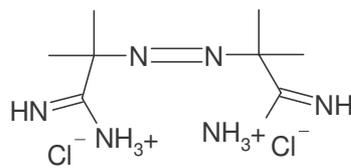
Amorceur	Solubilité dans l'eau	Formule chimique
Persulfate de potassium (X=K)	1,62g/100g à 0°C 9,89 g/100g à 40°C	
Persulfate d'ammonium (X=NH ₄)	58,2g/100g à 0°C	
Azobisisobutyronitrile (AIBN)	/	
Dihydrochlorure de 2,2-azobis-(2-méthylpropionamide) (dérivé hydrosoluble de l'AIBN)	Non précisée	

Tableau 11 : Données physico-chimiques sur des amorceurs de polymérisation radicalaire.

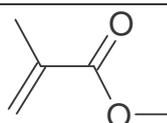
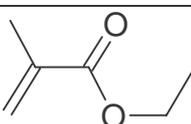
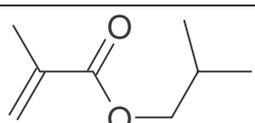
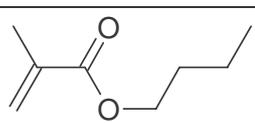
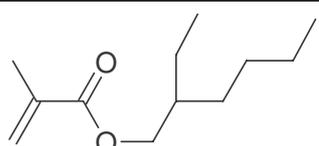
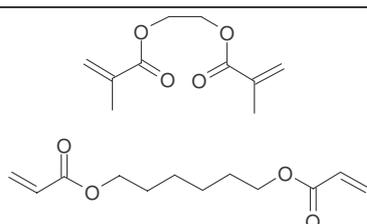
Monomère	Formule chimique	Solubilité dans l'eau (à 20°C)	Tg du polymère ⁽¹⁰⁴⁾
Méthacrylate de méthyle (MMA)		16 g/L	105-135°C
Méthacrylate d'éthyle (EMA)		5 g/L	57-87°C
Méthacrylate d'isobutyle (IBMA)		?	53-65°C
Méthacrylate de butyle (BuMA)		6 g/L	15-35°C
Méthacrylate de 2-éthylhexyle (EHMA)		< 0,1 g/L	-10°C
Réticulants : Diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) Diacrylate de 1,6-hexanediol		/	/

Tableau 12 : Données sur différents monomères méthacryliques et leurs polymères associés.

En s'inspirant des méthodes d'élaboration de particules *core-shell* (ou coeur-écorce) polymère-polymère, plusieurs approches peuvent être envisagées. Il est alors possible d'effectuer la polymérisation en régime affamé, ce qui nécessite une vitesse d'addition en monomère inférieure à la vitesse de polymérisation. Mais elle peut être très faible et la durée de la réaction devient vite importante. Un mode pseudo-affamé peut donc être préféré pour conserver une durée de polymérisation limitée. Dans ce cas, le monomère est ajouté progressivement et suffisamment lentement au fur et à mesure qu'il est consommé dans le milieu. De cette manière, le profil d'alimentation des différents monomères peut même être optimisé pour contrôler les différentes réactions de polymérisation et favoriser le développement d'une morphologie spécifique⁽¹⁰⁵⁾.

A partir de là, le système qui nous semble idéal serait de former un système multicouche dont chacune aurait des propriétés différentes pour une action spécifique (cf. Figure 66). La première couche, filmifiante, viendrait recouvrir efficacement la surface des particules. Une seconde couche plus dure viendrait ensuite recouvrir la première, qui risque d'être collante, pour limiter les interactions ultérieures entre particules. Enfin une dernière couche, si besoin, viendrait compléter l'enrobage pour lui conférer une bonne compatibilité avec le reste de la formulation de peinture poudre. Dans un premier temps, le système d'enrobage double par du PBMA filmifiant puis du PMMA nous semblait donc être une piste intéressante.

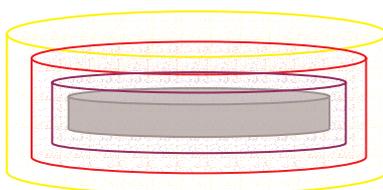


Figure 66 : Représentation schématique de l'encapsulation des particules d'aluminium par un système multicouche idéal (échelle arbitraire).

III.4. PREMIERES ENCAPSULATIONS

A partir de ces considérations, le protocole initial a été modifié au profit du protocole suivant :

Mode opératoire : Procédé d'encapsulation n°1

700 mL d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur et dégazés pendant ~10' sous agitation (525 tr.min⁻¹) et sous bullage d'argon. 500 mL exactement (fiOLE jaugée) sont prélevés après dégazage et seront utilisés pour l'encapsulation. Les paillettes (pâte lavée et séchée), le tensioactif (DODAB ou DDAB), l'agent mouillant (2-méthylpropan-1-ol) si besoin et une première portion de persulfate de potassium sont agités pendant ~10' dans ~100 mL d'eau désaérée. Lorsque la température du réacteur a atteint la température de travail de 80°C, 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 portion d'amorceur (persulfate de potassium, AIBN ou dérivé de l'AIBN) est préparée et ajoutée (rinçage du récipient par les derniers ~200 mL d'eau dégazée). L'addition du ou des monomères à l'aide du pousse-seringue marquent le début de la réaction d'encapsulation. La vitesse d'ajout est de 1 ou 2 mL.h⁻¹. 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.

III.4.a. Préparation de la dispersion

Au départ, la dispersion des pigments dans l'eau a été réalisée en préparant une solution aqueuse pouvant contenir le tensioactif et le persulfate. Pour obtenir cette solution, le tensioactif est

alors dissout dans une petite quantité d'eau préalablement dégazée entre 35 et 60°C. Pour le DDAB, cette dissolution est d'autant plus rapide que la température de l'eau est élevée, et un passage supplémentaire aux ultrasons est nécessaire dans le cas du DODAB. Le persulfate de potassium se dissout rapidement dans l'eau et son homologue ammoniacé instantanément. Les pigments sont ensuite progressivement ajoutés à cette solution.

Nous avons pu vérifier la présence du tensioactif en surface des particules (*cf.* §II.3. – p. 90). Deux cas peuvent se présenter suivant si le tensioactif s'adsorbe sous forme de bicouche ou de monocouche (*cf.* Figure 54 – p. 89), ce qui n'a pas pu être identifié par les mesures de conductimétrie. Or la grande stabilité du système de bicouche est vraisemblablement favorable à son adsorption telle quelle. Seulement aux pH mis en jeu, la surface de l'aluminium est chargée positivement car le point isoélectrique de l'alumine se situe autour de 9. Il est alors vraisemblable que l'interaction entre l'aluminium et le persulfate conduise à la présence d'anions comme les ions $S_2O_8^{2-}$ et SO_4^{2-} en surface de l'aluminium qui vont favoriser l'adsorption de bicouches (*cf.* Figure 67 haut). D'ailleurs, lorsqu'une solution de persulfate est ajoutée rapidement dans une dispersion des pigments avec seulement le tensioactif, un phénomène d'agglomération est observé par perte de l'aspect métallique de la dispersion. On peut invoquer dans ce cas que la présence des anions dans le milieu conduit à ce phénomène en créant de fortes interactions attractives entre bicouches. Ce qui serait aussi possible dans le cas où une monocouche, complémentaire de l'acide gras déjà adsorbé en surface, se formerait (*cf.* Figure 67 bas).

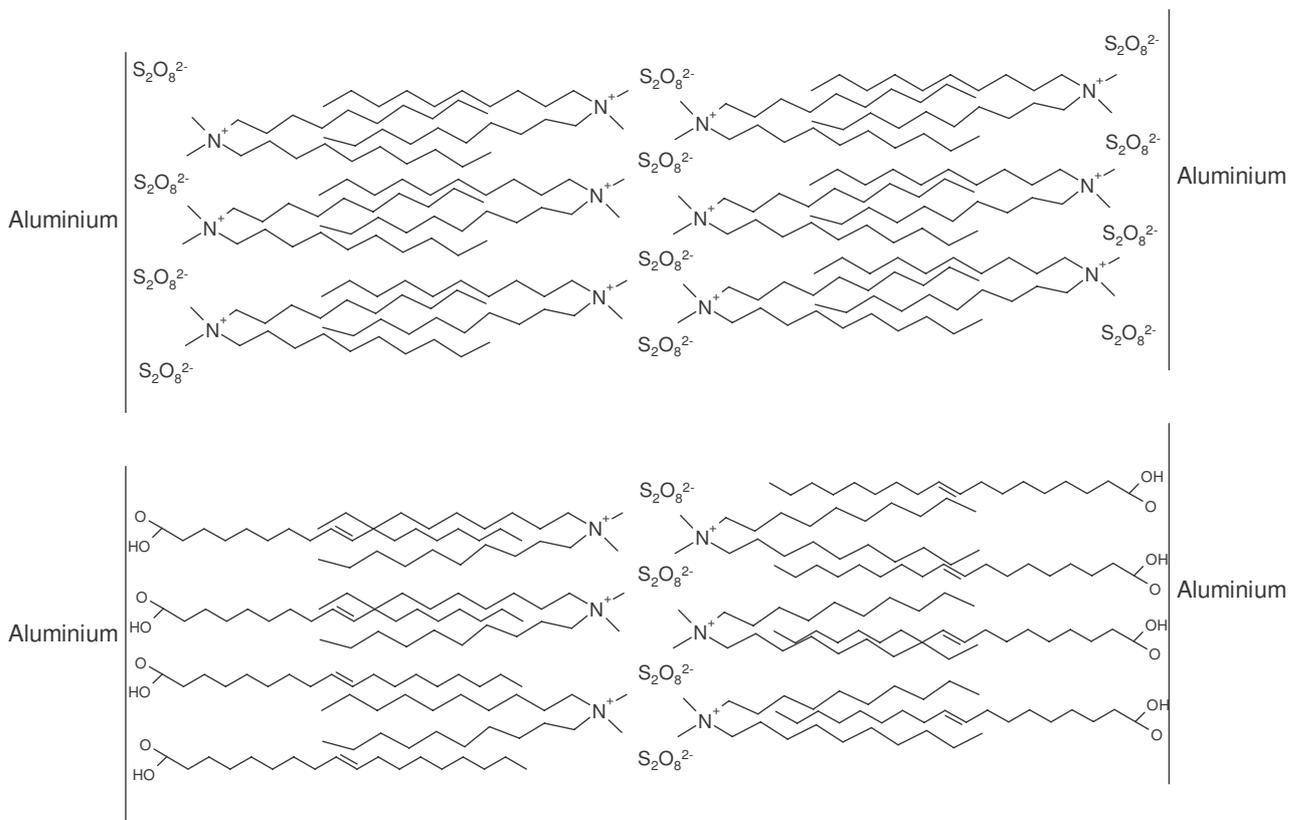


Figure 67 : Représentation schématique de l'organisation des molécules en surface des pigments aluminium pour expliquer les phénomènes de floculation (par adsorption de monocouche de DDAB en bas et de bicouches en haut).

III.4.b. Observations et interprétations

Pour aider au choix des réactifs, de nombreux paramètres ont été modifiés sur quelques expériences résumées dans le tableau suivant (*cf.* Tableau 13).

III.4.b.i. *Élimination de la production de latex*

La première observation importante a été l'élimination de la production de **latex** par les modifications de protocole effectuées. Nous avons aussi observé que les conditions d'ajout du **tensioactif** influent nettement sur la stabilité de la dispersion. La quantité ajoutée initialement était juste suffisante pour former une bicouche. Celle-ci a donc été calculée à partir des données surfaciques en considérant le cas moyen où les molécules de DDAB développent 70 \AA^2 par molécule. Cependant elle n'est pas suffisante pour conserver une dispersion stable durant l'ajout de monomère. Des pigments se déposent en effet sur la paroi du réacteur et sur la pâle d'agitation. Par la suite, un certain nombre d'expériences a donc été effectué en présence d'excès de tensioactif pour améliorer les conditions d'encapsulation, et revenir au final à des quantités plus faibles pour éviter la présence de tensioactif dans le milieu.

III.4.b.ii. *Considérations vis-à-vis du taux d'avancement de la réaction*

Les **taux d'avancement** ont été calculés par différence de masse entre la quantité initiale d'aluminium et le produit encapsulé après séchage, rapportée à la masse de polymère théoriquement formée soit $r = 100 \cdot (m_{\text{produit récupéré}} - m_{\text{aluminium initiale}}) / m_{\text{monomère}}$. Dans l'ensemble, ils sont assez faibles (< 30% - P006-8,14-16,24), ce qui est corrélé avec une forte odeur résiduelle de monomère, voire négatifs dans le cas de la formation d'agglomérats (P021). Dans d'autres cas, des taux d'avancement supérieurs à 100% ont été atteints (P023) trahissant l'**oxydation** des paillettes, ce qui est confirmé par le ternissement (P011-12,16,22-23) voire un blanchiment (P017), des particules. Ainsi, comme en l'absence de persulfate, les pigments peuvent se transformer complètement en oxyde, en présence d'une quantité importante de persulfate, comme on l'a vu dans la partie précédente (R=15 à 30% de P004 à P017).

De plus, malgré l'emploi de ces quantités importantes de persulfate, les taux d'avancement restent faibles. Il est alors probable, à l'image des résultats exposés dans la partie précédente, que la proportion de persulfate réduit en sulfate soit assez importante voire quasiment totale. Dès lors, la **quantité d'amorceur** restante au bout de quelques dizaines de minutes ne serait plus suffisante pour effectuer la réaction de polymérisation. D'autant que la vitesse d'ajout du monomère est plus lente que dans le mode opératoire n°0 de façon à ne pas déstabiliser la dispersion. Dès lors, la faible quantité d'amorceur résiduel ne pourrait conduire à de hauts taux de conversion durant plusieurs heures.

Parallèlement, l'emploi d'**AIBN** semble favoriser quelque peu le taux d'avancement, en passant au-delà de 30% (P013). Cependant, nous avons vérifié que son utilisation seule n'est pas possible car cet amorceur ne permet pas d'oxydation protectrice. Dès lors, des ajouts successifs d'amorceur peuvent être envisagés, en particulier s'il s'agit uniquement de persulfate, de façon à le faire réagir « pour la polymérisation » et non « pour l'oxydation ». Cette stratégie peut être combinée avec la baisse de la température de polymérisation à 70°C de façon à limiter la corrosion et donc la quantité initiale de persulfate à utiliser pour passiver les pigments. Par contre, la durée de

Encapsulation de Pigments Aluminium par un Revêtement Polymère pour une Application Peinture Poudre

Expérience	P004	P006	P007	P008	P010	P011	P012	P013	P014	P015	P016	P017	P021	P022	P023	P024	P030							
Grade de pigments	SD80																							
masse alu (g)	5,11	5,00	5,00	5,01	10,01	5,02	5,01	5,00	5,00	5,01	5,01	5,03	5,02	5,01	15,01	10,00	6,30							
Tensioactif	DODAB																							
masse (mg)	2 996	65	65	66	130	44	61	104	125	121	196	243	123	85	218	303	486							
Nombre théorique de monocouches	98	2,2	2,2	2,2	2,2	1,5	2,1	3,5	4,2	4,1	6,5	8,1	4,1	4,4	3,8	7,9	20,1							
Masse de Cotensioactif	DDAB																							
2-méthyl-1-propanol (g)	/	8,00	8,00	8,03	15,97	8,05	/	8,00	5,00	4,02	8,03	8,08	/	/	/	/	/							
Masse du 1 ^{er} ajout de persulfate de potassium (mg)	755	758	751	756	1 528	739	757	755	1 008	1 009	1 112	1 028	170	197	517	597	1 015							
2eme amorceur	P																							
masse (mg)	755	758	751	756	/	P	DA	A										/						
R = m _{persulfate} /m _{aluminium} (w-%)	30	30	30	30	15	23	15	15	20	20	22	20	3	4	3	6	16							
1er monomère	BMA																							
volume (mL)	4,00	4,00	4,00	4,00	2,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	6,00	2,00	2,00	6,00	4,00	2,00							
2ème monomère	MMA																							
volume (mL)	4,00	4,00	8,00	12,00	1,60	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	1,00	2,00	1,00	/	3,00	2,00	/							
3ème monomère	EGDMA																							
volume (mL)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	EGDMA							
w-% Monomère / Al	143	146	221	296	37	146	146	146	146	71	90	144	54	36	54	54	28							
masse de produit récupérée (g)	9,7	7,1	6,3	7,6	12,8	8,7	10,8	8,7	5,3	5,7	6,2	9,8	3,5	6,1	49,2	9,7	8,5							
Taux d'avancement de la polymérisation	55	27	12	17	62	47	68	47	7	19	25	59	-44	69	402	3	90							
Latex produit (mg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
aspect visuel	M	M	M	M	M	G	G	M	M	M	G	B	M	G	G	M	M							

Abréviations :

Cotensioactif : O=Oui / Amorceur : P=Persulfate, A=AIBN, DA=dérivé de l'AIBN / Monomère : MMA=méthacrylate de méthyle, BMA=méthacrylate de butyle, IBMA=méthacrylate d'isobutyle, EGDMA=diméthacrylate d'éthylène glycol

Aspect visuel : M=métallique, G=gris terne, B=blanc

Tableau 13 : Quantités de réactifs utilisés lors de la première série de manipulations et caractérisation du produit obtenu afin de dégager les premières tendances.

la réaction peut être augmentée pour compléter la polymérisation. En effet, une fois que la surface des pigments sera recouverte de polymère, le persulfate ne sera plus en contact avec l'aluminium et sera alors 100% utilisé pour la polymérisation.

III.4.b.iii. Identification de la couche polymère

Il apparaît que des quantités très importantes de monomère sont utilisées. Or, la formation d'une **couche polymère** en surface serait possible à plus faible quantité (*cf.* Tableau 14.a) bien que la couche qui nous semble être du polymère ne recouvre pas parfaitement les particules. Une morphologie un peu similaire est formée aussi bien en présence qu'en l'absence de MMA ou de réticulant comme l'EGDMA (*cf.* Tableau 14.b & Tableau 14.c). Par contre, il semble qu'une quantité de polymère plus importante soit nettement identifiable sur les clichés MEB (*cf.* Tableau 14.d). Les problèmes liés à la caractérisation seront discutés et résolus au §IV.2. De plus, à ce stade de l'étude, il est difficile de déterminer si les « excroissances » de polymères observées à la surface des paillettes sont dues à un phénomène d'hétérocoagulation ou de démixtion de phase entre une couche supposée filmogène et continue de PBMA et le PMMA formé lors de la polymérisation du second monomère.

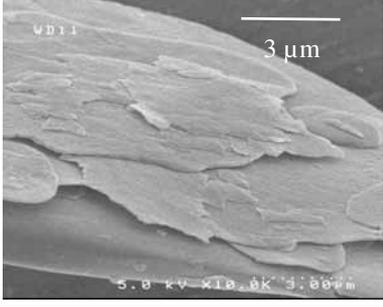
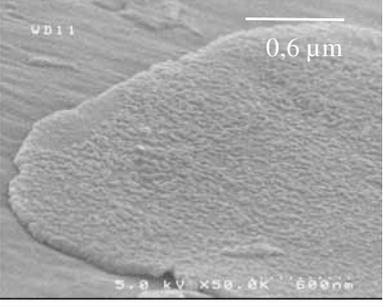
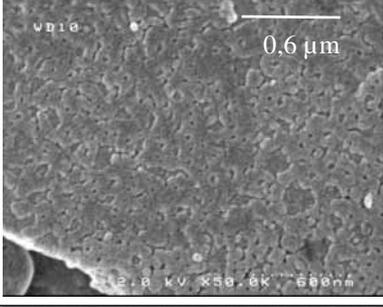
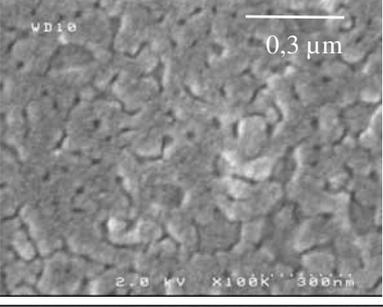
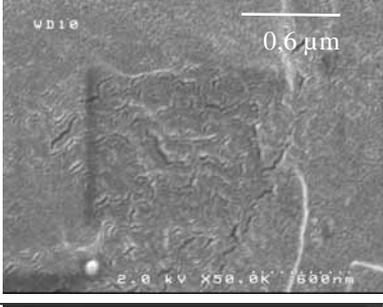
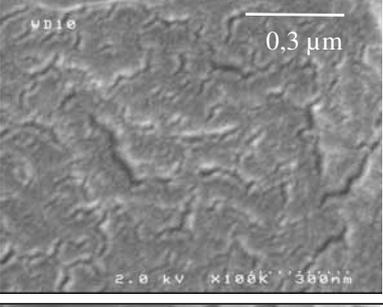
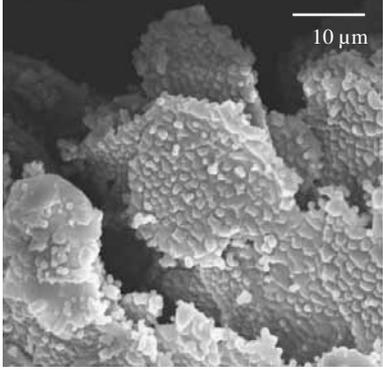
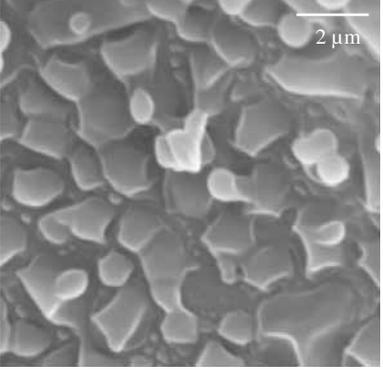
<p>a. P010 w-15% Persulfate/Aluminium w-37% Monomère/Aluminium (BMA + MMA-EGDMA (80/20))</p>	 <p>3 μm</p>	 <p>0,6 μm</p>
<p>b. P006 w-30% Persulfate/Aluminium w-146% Monomère/Aluminium (BMA + MMA)</p>	 <p>0,6 μm</p>	 <p>0,3 μm</p>
<p>c. P015 w-20% Persulfate/Aluminium w-71% Monomère/Aluminium (BMA)</p>	 <p>0,6 μm</p>	 <p>0,3 μm</p>
<p>d. P012 w-15% Persulfate/Aluminium w-146% Monomère/Aluminium (BMA + MMA)</p>	 <p>10 μm</p>	 <p>2 μm</p>

Tableau 14 : Clichés MEB montrant l'influence de la nature et de la quantité de monomère sur la morphologie de la couche polymère formée en surface de pigments aluminium.

III.4.c. Modifications du protocole

En résumé, voici les paramètres qu'il nous a semblé opportun de modifier dans le mode opératoire :

- la quantité d'amorceur et
- l'addition de monomères croisées pour limiter les phénomènes de démixtion (les copolymères formés au cours de la période intermédiaire devant assurer la compatibilité).

Parallèlement, pour fixer un certain nombre de paramètres expérimentaux parmi les très nombreux facteurs à contrôler, diverses mesures ont été prises :

- comme le cotensioactif ne semble pas avoir d'impact majeur lors de ces expériences, il a donc été éliminé pour éviter d'employer un réactif supplémentaire,
- la vitesse d'agitation a été diminuée parce qu'il a été démontré qu'elle n'avait pas d'influence majeure sur le processus d'encapsulation⁽⁷⁾,
- la température a été baissée à 70°C pour limiter la vitesse et l'ampleur des phénomènes d'oxydation, tout en envisageant de favoriser la cinétique de polymérisation,
- en fin de réaction, le mélange est conservé dans le réacteur jusqu'à refroidissement complet avant vidange. De cette façon, une partie de l'agglomération par effet de trempe depuis 90°C, où les polymères sont collants, jusqu'à température ambiante est évitée.
- dans le même but, lors de la filtration, le séchage sur fritté est limité en durée et la mise à l'étuve est préférée.

Ces diverses observations ont donc permis d'établir un nouveau protocole expérimental (protocole d'encapsulation n°2).

Mode opératoire : Procédé d'encapsulation n°2

700 mL d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur et dégazés pendant ~10' sous agitation (525 tr.min⁻¹) et sous bullage d'argon. 500 mL exactement (fiolle jaugée) sont prélevés après dégazage et seront utilisés pour l'encapsulation. Le tensioactif et le persulfate (de potassium ou d'ammonium selon le cas) sont dispersés séparément dans une partie de l'eau dégazée (2x50mL). Les paillettes (sous forme de pâte) sont ajoutées au mélange des solutions préparées, avec 100 mL d'eau supplémentaire et la dispersion est agitée pendant ~10'. Pendant ce temps, le réacteur a atteint la température de travail de 70°C et le mélange est versé dans le réacteur sous agitation à 300 tr.min⁻¹. 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 ~50 mL d'eau préalablement dégazée, puis ajoutée et le bécher est rincé par les derniers ~50 mL d'eau dégazée. A ce moment, l'addition du BMA à l'aide du pousse-seringue marque le début de la réaction d'encapsulation. Puis le MMA est ajouté. Enfin, le réacteur est conservé à 70°C durant toute la nuit avant d'être porté à l'ambiante. Une fois le réacteur refroidi, il est vidangé dans 1 L d'eau déminéralisée. Puis le mélange est filtré sur verre fritté et lavé par 500 mL d'eau déminéralisée. Le gâteau est récupéré et mis à sécher à l'étuve à ~40°C.

IV. CARACTERISATION DES PIGMENTS ENCAPSULES

IV.1. Détermination des taux de conversion et des rendements

Afin de déterminer la composition réelle du produit après polymérisation, deux approches pouvaient être envisagées : le dosage de l'aluminium ou celui du polymère

- le **titrage de l'aluminium** peut être effectué après sa dissolution en milieu acide suivant un protocole détaillé dans les travaux précédents⁽⁷⁾. Ce test bien que très précis, s'avère tout de même très long à mettre en œuvre pour cet usage. Nous nous sommes donc orientés vers les techniques de dosage du polymère.
- la **détermination du carbone organique total**, ou COT, par carbonisation de l'échantillon à haute température sous flux d'oxygène permet de doser la quantité de carbone, mais il est alors difficile de remonter à la masse réelle de polymère sans connaître précisément sa composition,

- la **détermination de la masse de polymère** après dissolution de l'aluminium en milieu acide est utilisé notamment pour déterminer la quantité de polymère recouvrant les pigments des grades PCF et PCZ,
- afin d'éviter l'emploi d'acides, nous avons préféré effectuer une **dissolution du polymère** dans un bon solvant, s'il n'est pas réticulé, à partir du protocole suivant.

Mode opératoire : Caractérisation de la quantité de polymère encapsulant par dissolution dans l'acétone et détermination du taux de conversion

Une masse m_0 de 3 à 4 g de poudre préalablement séchée à l'étuve est pesée précisément puis introduite dans un erlenmeyer de 500 mL et dispersée avec 250 mL d'un bon solvant (acétone, THF ou mélange des deux). Après 4h d'agitation à l'aide d'un barreau aimanté, la dispersion est filtrée sur un verre fritté à membrane, après avoir préalablement pesé précisément la masse m_r de la membrane et du récipient de stockage final. Le gâteau récupéré est lavé avec 50 mL de solvant supplémentaire. Ensuite, il est récupéré dans le récipient puis mis à l'étuve à 37°C jusqu'à stabilisation de la masse m_f . Le taux d'aluminium est alors déterminé par la relation : $\%Al = 100.(m_f - m_r)/m_0$ et le taux de polymère : $\%Pol = 100 - \%Al$. Le taux de conversion de la réaction de polymérisation est alors déterminé par l'équation : $Taux\ de\ Conversion = 100.(m_f - m_r)/m_{monomère\ introduit}$.

Avec cette technique, la récupération des pigments par filtration est alors possible. Il a cependant fallu vérifier que du polymère ne restait pas accroché en surface des particules aluminium. Des interactions entre l'aluminium et les bouts de chaîne polymère contenant des groupements sulfate pourraient en effet favoriser son adsorption résiduelle en surface des paillettes. Or, les observations MEB (*cf.* Tableau 15) montrent qu'aucune particule polymère n'est conservée en surface des pigments après le premier lavage, sauf dans le cas où il y a eu réticulation. En effet, les traces observées ci-dessous en surface des pigments après dissolution du polymère sont dues à la croissance de la couche d'oxyde durant l'encapsulation entre les particules polymère formées. De plus, des lavages successifs dans le même solvant ont montré que la différence de masse lors des lavages ultérieurs sont négligeables.

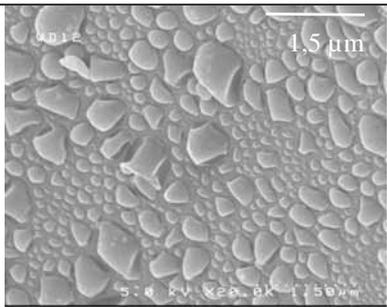
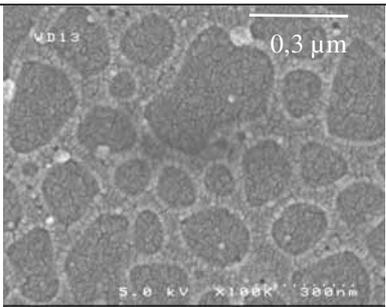
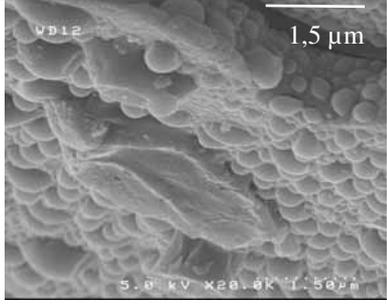
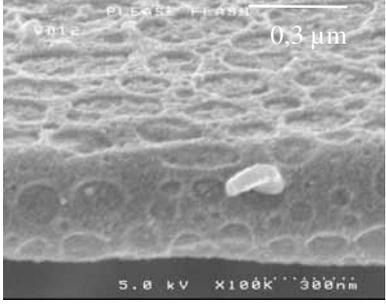
Référence expérience	Particules après encapsulation	Après dissolution à l'acétone
P126 (sans réticulant)		
P127 (sans réticulant)		

Tableau 15 : Observations MEB de particules encapsulées et des mêmes particules après lavage à l'acétone.

IV.2. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA TEXTURE DE LA SURFACE

Les produits issus des nombreuses expériences d'encapsulation ont été observés en microscopie électronique à balayage. Le but initial était de mettre en évidence l'encapsulation par le polymère et d'observer l'uniformité et la texture du recouvrement des particules par le polymère. En réalité, un film continu et d'épaisseur homogène étant difficile à mettre en évidence au MEB classique (grossissement jusqu'à 20 000), nous sommes donc passé au microscope à haute résolution (*cf.* Chapitre II – II.3.c. – p. 56). Avec un tel microscope, l'observation de la morphologie et de la texture des différentes composantes présentes en surface des particules a été facilitée. Dans les cas où une couche uniforme de polymère est formée, il a alors été possible de différencier la texture de la couche polymère de celle de l'oxyde à la surface des pigments. Sur les observations reportées Tableau 16, il est possible d'observer cette différence à fort grossissement. La couche d'oxyde apparaît plus finement granuleuse, alors que la couche polymère présente des microfissures plus espacées et est moins bien définie.

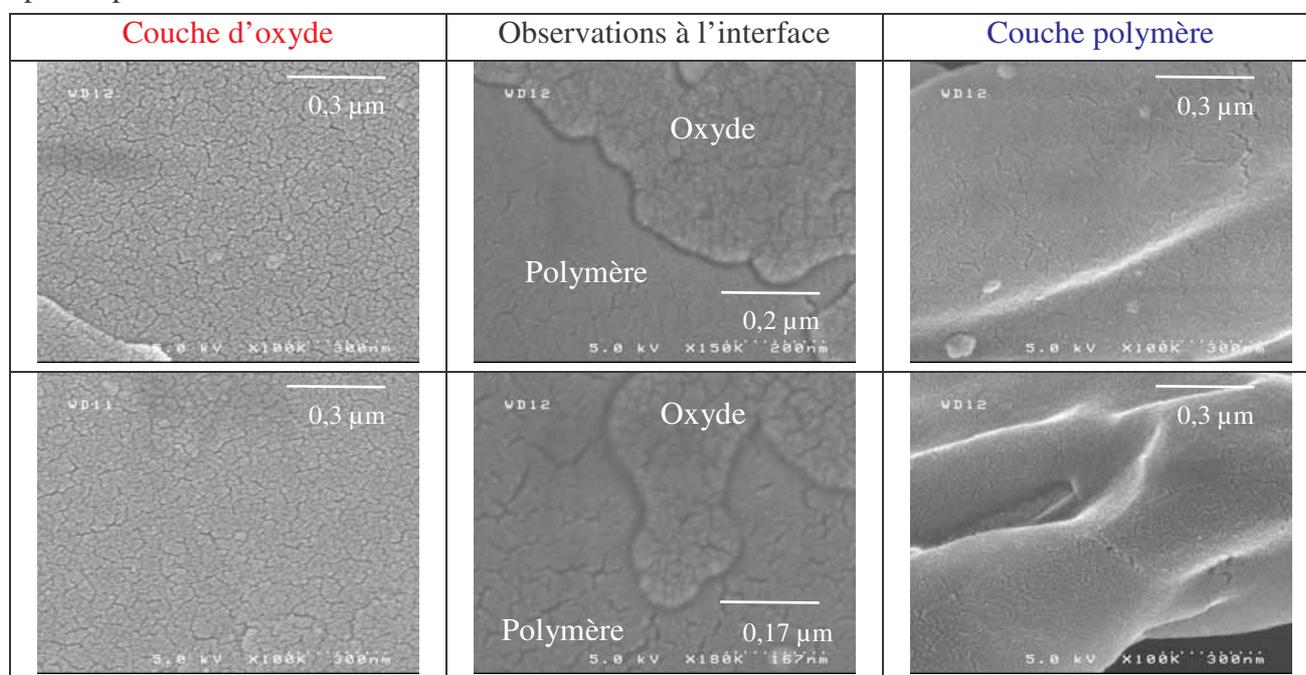


Tableau 16 : Différence de texturation entre couche d'oxyde et couche polymère

IV.3. CARACTERISATION DE L'AGGLOMERATION

IV.3.a. Analyses granulométriques

Afin de déterminer le taux d'agglomération des pigments après encapsulation, nous avons analysé le produit final par **granulométrie laser** suivant le protocole décrit précédemment (*cf.* p.90). Les pâtes sont traditionnellement pré-dispersées dans du butyl glycol mais il s'avère que ce solvant de prédispersion est un assez bon solvant des polymères méthacryliques (*cf.* Tableau 17), tout comme le PM ou l'isopropanol (IPA). Les mesures par granulométrie laser effectuées par dispersion des pigments encapsulés dans ces milieux ne peuvent rendre compte de l'effet de l'encapsulation sur l'état d'agrégation réel en fin de polymérisation, exception faite du cas où du réticulant est utilisé. Cependant, de cette manière il est possible de rendre compte « indirectement »

de l'état d'agglomération lié à l'oxydation des pigments, car ce solvant n'élimine pas ce phénomène.

Mode opératoire : Analyse au granulomètre de pigments encapsulés (idem p.90).

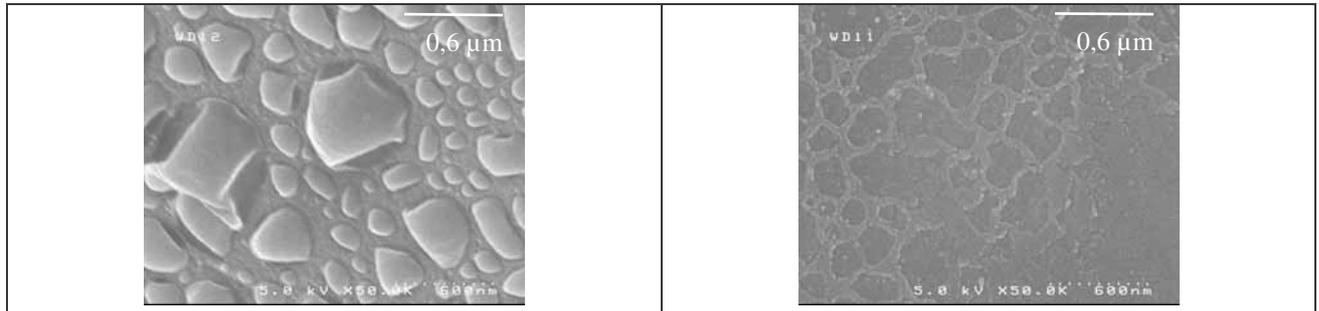


Tableau 17 : Observations MEB d'une particule encapsulée (à gauche) et d'une particule où le polymère a été dissous après mélange dans du 2-butoxyéthanol.

IV.3.b. Analyses colorimétriques

Des mesures colorimétriques (force teintante) peuvent aussi permettre d'identifier l'état d'agglomération des particules. Dans ce cas, des applications en milieu solvanté, *waterborne* ou poudre ont été effectuées.

- Les **applications solvantées** sont effectuées selon la procédure décrite précédemment (*cf.* p.89). Cependant, il s'avère que ces formulations contiennent de bons solvants des polyméthacrylates, comme les éthers de glycols. Une corrélation peut être mise en évidence par comparaison entre mesures au granulomètre laser et mesures de la force teintante sur ces applications.
- En **milieu *waterborne***, les systèmes traditionnels de contrôle ne sont pas particulièrement compatibles avec nos particules enrobées. En effet, une agglomération importante a lieu lors du séchage de la peinture alors que la formulation préparée semble être homogène initialement. Des composants intervenant dans sa formulation (tensioactifs ou dispersants spécifiques) conduisent certainement à une ségrégation ou une floculation des particules.
- Enfin, il est aussi possible de tester ces produits en **application poudre**. La compatibilité de la couche de surface avec la formulation poudre n'est pas forcément optimale non plus dans ce cas. En effet, ce critère n'a pas été sélectionné parmi les facteurs déterminants dans le cahier des charges de notre procédé puisqu'il n'y a pas *a priori* de formulation incompatible, ni de formulation de référence. Cependant des applications ont tout de même été effectuées avec un système standard de résine polyester après mélange à sec des pigments avec la poudre.

IV.3.c. Microscopie Electronique

Enfin, pour identifier un lien entre la formation de polymère et l'agglomération des particules, des observations **MEB** ont été effectuées sur le refus au tamis à 200µm en sortie de réacteur (*cf.* Tableau 18.a). Ces clichés nous montrent que de très grosses particules se forment en surface de certains pigments. D'autre part, sur le passant au tamis, il semble que le caractère filmifiant et surtout collant de la couche polymère ne soit pas non plus étranger à ce type de phénomènes (*cf.*

Tableau 18.b). Cependant ce risque semble évident en mettant en oeuvre des matériaux avec de telles propriétés en surface de particules présentant des surfaces de contact direct très développées. Finalement, cette analyse des clichés MEB n'est que qualitative, mais possède l'avantage de mettre en évidence clairement le type d'interaction au contraire des autres méthodes. Les grosses morphologies de polymère observées sur le refus seraient alors susceptibles de se développer suite à l'agglomération des paillettes due au caractère collant de la couche polymère en formation. Cette agglomération serait alors plus ou moins réversible suivant la nature et la quantité de polymère intervenant.

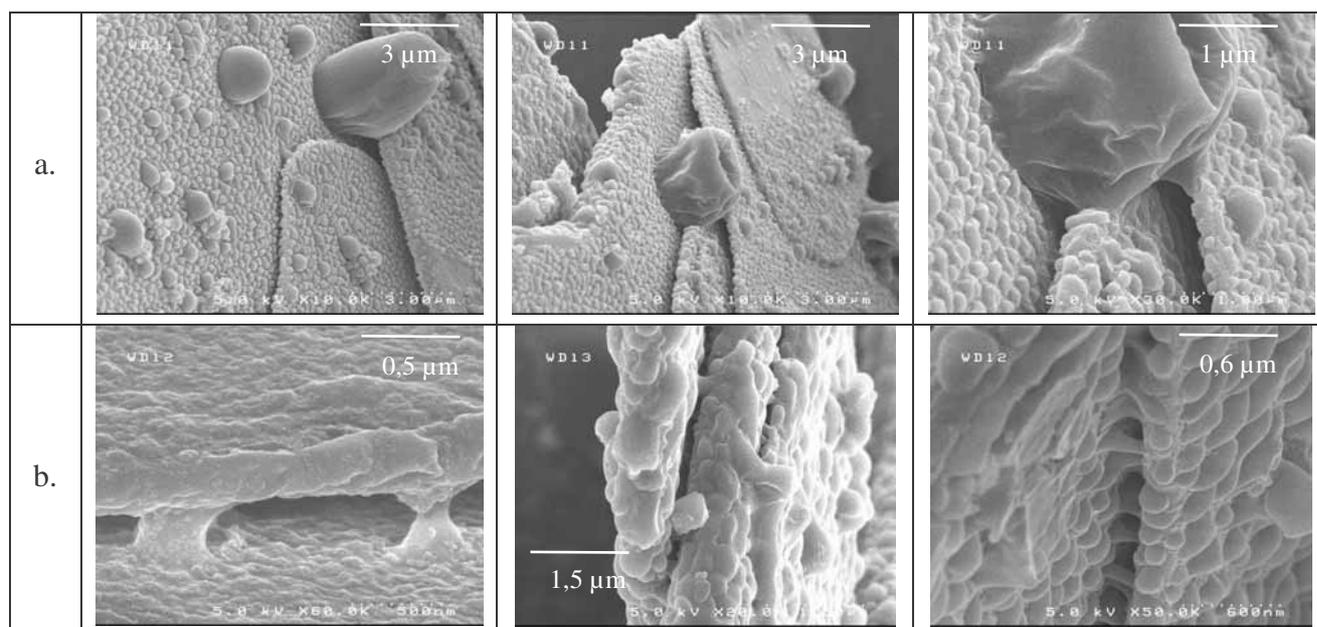


Tableau 18 : Exemples de clichés MEB montrant des particules encapsulées agglomérées sur le refus au 200µm (a.) ou le passant au 200µm (b.).

IV.4. CARACTERISATION DE LA RESISTANCE CHIMIQUE

Dans certains cas d'application en peinture poudre, il n'y a pas de revêtement *clear-coat*, par soucis d'économie (exemple des portables) et car les couches de peinture déposées sont déjà épaisses. Les pigments peuvent alors être directement exposés aux agressions extérieures (comme la sueur dans l'exemple des portables). Une façon de tester la résistance des pigments dans ces conditions d'utilisation consiste à tester la résistance aux alcalins et aux acides sur des films de peinture après application. Dans notre cas, il est plus facile de tester directement au laboratoire la résistance des pigments au test de gassing. Ainsi, un bon recouvrement des pigments signifierait une bonne résistance chimique et serait garante d'une bonne conservation de la coloration du film peinture.

Pour cela, le système le plus simple à mettre en œuvre au laboratoire reste le test de gassing (*cf.* chapitre II p.47). Initialement, du 2-butoxyéthanol était utilisé pour la formulation de ces tests. Or ce composé est aussi solvant des polyméthacrylates. La résistance chimique testée dans ce cas, n'est que celle issue de l'oxydation des particules et non pas de l'encapsulation par une couche polymère. Il a donc été abandonné par la suite pour constituer un système eau-tensioactif sans risque de dissolution du polymère.

Mode opératoire : Test de résistance chimique au gassing

40 mL de Brij[®]30 sont introduits dans 2L d'eau puis mis sous agitation. Le pH de la solution est ajusté à 9 par ajout de quelques gouttes d'une solution diluée de N-N-diméthyléthanolamine. Après avoir dosé le pourcentage d'aluminium contenu dans le produit encapsulé, une masse correspondant à environ 5g d'aluminium est pesée précisément. Elle est introduite dans la cuve de dégazage. Puis 200 mL de la solution de dégazage sont ajoutés et mis sous agitation pendant 15' durant le montage des têtes de dégazage et l'introduction de la quantité nécessaire d'eau dans celle-ci. Le système est ensuite mis en place dans le bain thermorégulé et mis sous agitation pendant 15' pour atteindre la stabilisation de la température à 50°C. Le bouchon de la tête de dégazage est ensuite fermé et c'est le début effectif de la mesure.

V. INFLUENCE DE CERTAINS FACTEURS SUR LES CONDITIONS D'ENCAPSULATION

Dans cette seconde phase, un certain nombre de facteurs ont donc été étudiés plus précisément. Le grade 7601NP a été employé car il permet de conserver exactement les propriétés optiques du grade standard lors de la préparation par substitution de solvant. Les modifications engendrées lors de l'encapsulation sont alors uniquement liées à l'étape de polymérisation et aux différences de compatibilité entre particules et formulations. Cet avantage nous permet notamment de pouvoir évaluer le procédé en comparant notre produit à ceux déjà développés par la société Toyal Europe. Pour cela, le mode opératoire n°2 (*cf.* p. 104) a été utilisé et le produit a été systématiquement tamisé en sortie de réacteur pour séparer le refus du passant à 200 µm. Dans ce cas, pour la détermination des rendements de polymérisation, le risque est de fausser le calcul si la proportion de polymère est différente sur les deux portions. Or, d'après les observations précédentes, elle risque d'être supérieure dans le refus avec la présence de gros agglomérats. Par conséquent, le risque devient minime et ne consistera qu'à minimiser le rendement réel de la polymérisation.

Dans tous les cas qui sont présentés dans la suite, outre les éléments indiqués qui peuvent varier, les comparaisons sont effectuées dans des conditions similaires. Le nombre de facteurs modifiables étant élevé, tous les détails ne sont pas mentionnés afin de ne pas surcharger ce manuscrit.

V.1. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DISPERSION

Les éléments rapportés dans la littérature (*cf.* I.2.b.v) nous ont conduit à étudier le comportement de la réaction en augmentant la concentration en aluminium dans le réacteur. Initialement située entre 5 et 10g/L, elle a été étudiée jusqu'à plus de 100 g/L. Avec cette augmentation de teneur en solide, la viscosité du mélange augmente rapidement et sa mise en œuvre se complique. La concentration moyenne a donc été limitée à 50g/L. Dès lors, pour la préparation de la dispersion des particules, l'agitation réalisée au préalable à l'aide d'un agitateur magnétique a été abandonnée au profit d'une addition progressive des additifs au sein de la pâte, avant d'ajouter progressivement le diluant. En agissant ainsi, une agitation à l'aide d'une spatule est alors suffisante.

V.2. ETUDE DES TAUX DE CONVERSION DU MONOMERE

La détermination de la quantité de polymère formée nous a permis de mettre en évidence que le taux de conversion de la réaction de polymérisation dépend d'un certain nombre de paramètres :

- la quantité d'amorceur et la multiplication des ajouts,
- la nature des monomères et leur mélange,
- la température.

V.2.a. Influence de la quantité d'amorceur

Tout d'abord, la quantité de polymère formé dans des conditions semblables de polymérisation est supérieure en augmentant la quantité d'amorceur (*cf.* Tableau 19), même si elle reste faible car une grande portion du persulfate est consommée rapidement par la réaction d'oxydation de l'aluminium.

Expérience	P091	P090
Masse initiale d'amorceur (mg)	743	1 791
% molaire Amorceur/ Monomère	5,0	12,2
Volume BMA	1	1
Volume EMA	6	6
Taux de conversion (%)	18 %	44 %

Tableau 19 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion de polymérisation obtenus. Influence de la nature de la quantité d'amorceur ajoutée initialement.

V.2.b. Influence de la nature du monomère

Cependant, suivant le système qui est polymérisé, les taux de conversion varient aussi en fonction des conditions d'ajout du monomère et notamment de sa nature (*cf.* Tableau 20). Il semble que le BMA polymérise en moins grande quantité que le MMA et l'EMA. Plusieurs raisons peuvent alors être prises en compte. Son hydrophobie, qui le placerait en surface des particules, devrait conduire à une augmentation des taux de conversion, ce qui ne semble pas être le cas. Sa réactivité ou au moins sa réactivité vis-à-vis de l'amorceur peut alors être mise en cause. Dans la littérature, la constante de propagation k_p du BMA en polymérisation en émulsion est pourtant légèrement supérieure à celle du MMA⁽¹⁰⁶⁾. Il semble alors que ce soit le caractère hydrophobe des monomères comme le BMA qui soit mise en cause, et qui favorise la nucléation dans le milieu, là où le persulfate est solubilisé. D'autre part, la proportion d'amorceur est élevée par rapport à la quantité de monomère utilisée. Mais les dosages nous ont montré que la proportion *réelle* d'amorceur présente au bout de quelques dizaines de minutes n'est plus si élevée. Cela pourrait donc expliquer que ce soit cette étape d'amorçage de la réaction dans le milieu qui conditionne l'obtention d'un bon taux de conversion.

Expérience	P088	P089
Masse initiale d'amorceur (mg)	1 778	1 776
% molaire Amorceur/ Monomère	10,5	14,0
Volume BMA (mL)	1	6
Volume MMA (mL)	6	1
Taux de conversion (%)	41 %	29 %

Tableau 20 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence de la nature de l'ajout de monomère.

V.2.c. Influence des ajouts complémentaires de persulfate

Ce qui est conforté en outre par la mise en œuvre d'ajouts complémentaires d'amorceur au cours de la polymérisation qui montre de meilleurs taux de conversion que dans le cas où un seul ajout initial a lieu (*cf.* Tableau 21). Ces deux éléments nous ont poussé à employer une plus faible quantité d'amorceur avec des ajouts multiples et en employant des mélanges de BMA et MMA ou

EHMA et MMA. Dans ce cas, les taux de conversion sont meilleurs (cf. Tableau 22) et ils augmentent très légèrement avec la quantité de mélange. La réactivité du BMA peut alors être exacerbée nettement par la présence de MMA. Les mêmes résultats sont observés avec l'EHMA, et les meilleurs taux de conversion sont bien obtenus lorsqu'une quantité maximale de MMA est employée. L'importance de l'amorçage peut d'ailleurs être mieux montrée à 90°C, où le persulfate est consommé d'autant plus vite par la réaction d'oxydation, et dans ce cas la polymérisation de l'EHMA est très faible (cf. Tableau 23).

Expérience	P086	P084	P083	P087
Masse initiale d'amorceur (mg)	1 775	733	1 835	3 574
% molaire Amorceur/ Monomère	12,0	4,9	12,4	24,2
Autre ajout d'amorceur (mg)		888	887	889
% molaire Amorceur/ Monomère		6,0	6,0	6,0
Taux de conversion (%)	12 %	68 %	67 %	77 %

Tableau 21 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence des ajouts complémentaires d'amorceur.

Expérience	P093	P095	P094
Masse initiale d'amorceur (mg)	727	731	721
% molaire Amorceur/ Monomère	4,91	4,94	4,87
Autre ajout d'amorceur (mg)	351	354	354
% molaire Amorceur/ Monomère	2,37	2,39	2,39
Volume BMA (mL)	1,0	2,0	2,5
Volume BMA/MMA (mL)	5,0	3,0	2,0
Volume MMA (mL)	1,0	2,0	2,5
% de mélange / volume total (%)	71	43	29
Taux de conversion (%)	76 %	74 %	73 %

Tableau 22 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence du mélange de monomère.

Expérience	PJ007	PJ014
Rapport volumique EHMA/MMA	50/50	0/100
Taux de conversion (%)	10 %	63 %

Tableau 23 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence du rapport volumique EHMA/MMA (Rq : Température de polymérisation = 90°C).

Comme décrit par la suite, la morphologie de la couche polymère formée est plus uniforme avec des ajouts plus lents de monomère. Dès lors, pour favoriser la polymérisation, non seulement des ajouts complémentaires d'amorceur ont été envisagés, mais l'ajout continu d'une solution de persulfate a aussi été mise en oeuvre. Dans ce cas, de meilleurs taux de conversion sont obtenus en augmentant bien entendu la quantité ajoutée tout en la conservant inférieure aux quantités utilisées au préalable (cf. Tableau 24).

Expérience	P118	P116
Masse initiale d'amorceur (mg)	359	357
% molaire Amorceur/ Monomère	2,2	2,2
Autres ajouts d'amorceur (mg)	183	357
	184	358
	183	355
	180	366
	183	360
% molaire Amorceur/ Monomère	5,6	10,9
Taux de conversion (%)	85 %	88 %

Tableau 24 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence de la quantité employée lors des ajouts complémentaires.

V.2.d. Influence des ajouts d'AIBN

L'emploi d'AIBN a aussi été repris pour voir l'influence qu'il pouvait avoir dans des conditions de polymérisation plus adaptées. Dans ce cas, il semble qu'il favorise une augmentation, dans des conditions strictement équivalentes par ailleurs, du taux de conversion par rapport à l'emploi de persulfate seul, en ajouts successifs ou en ajout continu (cf. Tableau 25). Et les mêmes observations sont effectuées quant à l'augmentation des taux de conversion avec la quantité d'amorceur (cf. Tableau 26) à condition de rester dans des concentrations assez faibles à chaque instant par l'ajout de faibles quantités.

Expérience	P119	P121	P120
Masse initiale d'amorceur (mg)	362	358	358
% molaire Amorceur/ Monomère	2,3	2,3	2,3
Autres ajouts d'amorceur (mg)	185	1 012 (ajout continu en solution)	179
	179		181 (AIBN)
	185		185 (AIBN)
	180		184 (AIBN)
	180		186 (AIBN)
% molaire Amorceur/ Monomère	5,8	6,4	6,2
Taux de conversion (%)	81 %	82 %	85 %

Tableau 25 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence des ajouts complémentaires et de la nature de l'ajout (le cas spécifique de l'AIBN est indiqué).

Expérience	P111	P112	P113	P114
Masse initiale d'amorceur – persulfate de potassium (mg)	362	362	357	359
% molaire Amorceur/ Monomère	2,4	2,4	2,3	2,3
Autres ajouts d'amorceur - AIBN (mg)	180	360	183	360
	179	360	183	361
	179	360	182	359
	179	360	186	360
% molaire Amorceur/ Monomère	5,1	10,3	5,1	10,0
Volume de BMA (mL)	1	1		
Volume de EMA (mL)	5	5	6	6
Volume de MMA (mL)	1	1	1	1
Taux de conversion (%)	92 %	96 %	93 %	96 %

Tableau 26 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence de la quantité d'amorceur ajoutée et de la nature du monomère polymérisé.

V.2.e. Influence de la température

Enfin, dans le cas d'un ajout continu d'une solution de persulfate, l'influence de la température de réaction est aussi primordiale (cf. Tableau 27). En effet, elle conditionne la vitesse de disparition du persulfate par oxydation de l'aluminium, puisque il est consommé plus rapidement par la réaction d'oxydation à plus haute température (cf. chapitre II). Dès lors, pour obtenir de meilleurs taux de conversion, il semble que la température de 70°C soit bien le bon compromis pour conserver une vitesse de polymérisation suffisante tout en évitant de trop favoriser la réaction d'oxydation.

Expérience	PJ06	PJ08	PJ07
Température (°C)	70	80	90
Taux de conversion (%)	43 %	38 %	10 %

Tableau 27 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence de la température de polymérisation.

V.2.f. Bilan

En résumé, voici les paramètres qui favorisent des taux de conversion élevés :

- des ajouts multipliés de faibles quantités d'amorceur, voire un ajout en continu de persulfate,
- si possible l'ajout d'AIBN,
- l'augmentation de la proportion de MMA ajouté à tout instant, et
- une température de 70°C.

V.3. ETUDE DE L'AGGLOMERATION

Les mesures granulométriques effectuées nous ont permis de caractériser l'impact des réactifs sur l'état d'agglomération des particules.

V.3.a. Cas des systèmes sans réticulant

V.3.a.i. Influence liée à l'oxydation

Dans un premier temps, il est intéressant de corréliser l'impact de la quantité de persulfate utilisée sur l'agglomération des particules. Dans ce cas, les mesures ont été effectuées en utilisant le 2-butoxyéthanol. Les résultats ont ensuite été corrélés avec les applications en formulation solvantée. Il n'y a alors que l'agglomération résultante d'une **oxydation de la surface** des particules qui peut être identifiée, puisque le polymère (non réticulé) est dissout dans le solvant utilisé dans chacune de ces deux méthodes de caractérisation.

V.3.a.i.a Influence de la quantité de persulfate ajouté

De la même manière que dans le chapitre précédent, la diminution de la quantité initiale de persulfate permet de limiter l'agglomération des particules (*cf.* Tableau 28). Et dans le cas de faibles proportions, des modifications minimales interviennent à partir du moment où des ajouts d'amorceur complémentaires sont effectués pour former suffisamment de polymère encapsulant (*cf.* Tableau 29).

Expérience	P084	P083	P087
Rapport Persulfate (1 ^{er} ajout) / Aluminium	2,0	5,2	10,1
Polymère encapsulant (%)	10 %	10 %	11 %
d(0,5) du produit	24,8 µm	27,3 µm	31,0 µm
Ecart au d(0,5) de la pâte de départ	+ 4,8 µm	+ 7,3 µm	+ 11,0 µm

Tableau 28 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Influence de la quantité initiale de persulfate.

Expérience	P111	P118	P117
Rapport Persulfate (1 ^{er} ajout) / Aluminium	1,0	1,0	1,0
Autre amorceur pour les ajouts	AIBN	Persulfate	Persulfate
Nombre d'ajouts	4	5	5
Rapport Amorceur (ajouts sup) / Aluminium	2,0	2,6	5,0
Polymère encapsulant (%)	14 %	13%	12%
d(0,5) du produit	22,4 µm	22,8 µm	22,8 µm
Ecart au d(0,5) de la pâte de départ	+ 2,4 µm	+ 2,8 µm	+ 2,8 µm

Tableau 29 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Influence de la quantité initiale de persulfate associée à la nature des ajouts suivants.

V.3.a.i.6 Influence de la nature de l'amorceur, des monomères et de leur mode d'ajout

En outre, au cours de la polymérisation, il semble équivalent d'employer du persulfate ou de l'AIBN, mais un ajout continu de persulfate semble être préférable (cf. Tableau 30). Lors de ce type d'ajout, la nature des monomères employés ne semble pas avoir d'influence (cf. Tableau 31) mais des ajouts lents semblent être favorables à la minimisation de l'agglomération (cf. Tableau 32).

Expérience	P119	P120	P121
Rapport Persulfate (1 ^{er} ajout) / Aluminium	1,0	1,0	1,0
Autre amorceur pour les ajouts	Persulfate	AIBN	Persulfate continu
Rapport Amorceur (ajouts sup) / Aluminium	2,6	2,6	2,8
Polymère encapsulant (%)	12	13	12
Taux de conversion (%)	81	85	83
d(0,5) du produit Ecart au d(0,5) de la pâte de départ	22,8 µm + 2,8 µm	22,9 µm + 2,9 µm	21,6 µm + 1,6 µm

Tableau 30 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Influence de la quantité initiale de persulfate associée à la nature des ajouts suivants.

Expérience	P121	P122
Rapport Persulfate (1 ^{er} ajout) / Aluminium	1,0	1,0
Nature des monomères	BMA/EMA/MMA	EMA/MMA
Autre amorceur pour les ajouts	Persulfate continu	Persulfate continu
Rapport Amorceur (ajouts sup) / Aluminium	2,8	2,3
Polymère encapsulant (%)	12	12
Taux de conversion (%)	83	64
d(0,5) du produit Ecart au d(0,5) de la pâte de départ	21,6 µm + 1,6 µm	21,4 µm + 1,4 µm

Tableau 31 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Influence de la nature des monomères.

Expérience	P126	P127	P124
Rapport Persulfate (1 ^{er} ajout) / Aluminium	1,0	1,0	1,0
Durée de l'ajout de monomère (h)	3	4	5
Autre amorceur pour les ajouts	Persulfate continu	Persulfate continu	Persulfate continu
Rapport Amorceur (ajouts sup) / Aluminium	1,9	2,2	3,0
Taux horaire de masse de persulfate ajouté par gramme d'aluminium (%/h)	0,63	0,55	0,60
Polymère encapsulant (%)	8	13	13
Taux de conversion (%)	54	67	74
d(0,5) du produit Ecart au d(0,5) de la pâte de départ	20,3 µm + 0,3 µm	19,7 µm - 0,3 µm	20,0 µm + 0,0 µm

Tableau 32 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Différentes conditions adéquates pour minimiser l'oxydation.

V.3.a.i.6 Bilan

Tous ces éléments semblent en fait indiquer l'importance de l'agglomération ayant lieu lors de la réaction de passivation de l'aluminium par le persulfate, et donc à la formation de la couche polymère. En son absence, la surface d'oxyde développée est importante et peut favoriser ce phénomène. Au contraire, à partir du moment où suffisamment de polymère est formé, il limite l'interaction entre surfaces oxydées. Dès lors, des quantités plus importantes de persulfate peuvent même être utilisées sans soucis vis-à-vis de l'agglomération. L'ajout continu de persulfate est donc le cas le plus favorable, car la quantité introduite durant les premiers instants est nécessairement plus faible.

V.3.a.ii. Influence de l'encapsulation par le polymère

D'autres analyses granulométriques ont été menées afin de caractériser l'effet de l'encapsulation, donc sans dissoudre le polymère encapsulant. Pour cela, l'eau nous semble être un milieu adéquat. Cependant, l'emploi de tensioactif pour disperser les pigments perturbe le signal à cause de la formation de micelles. En outre, sans tensioactif, les mesures se sont avérées difficiles à corréler aux différents paramètres car il y a peu de différences entre les valeurs mesurées.

V.3.b. Cas des systèmes avec réticulant

Nous avons tout de même différencié le cas où il y a **réticulation**. Les mesures effectuées dans le 2-butoxyéthanol montrent en effet que l'agglomération y est autrement plus importante (cf. Tableau 33). D'autre part, lorsque la quantité de BMA ajoutée augmente, l'agglomération y est autrement plus importante (cf. Tableau 34). Notre hypothèse se base alors sur le fait qu'il y aurait agglomération dans tous les cas (cf. IV.3.c. – p. 113), et elle serait réversible en l'absence de réticulant mais irréversible en sa présence. Pour y remédier, il nous semble qu'un écoulement moins laminaire serait plus adéquat ; l'étude de la forme du réacteur et des écoulements devrait donc être effectuée, en particulier, si une phase de pré-industrialisation est envisagée.

Expérience	P102	P103
Rapport Persulfate (1 ^{er} ajout) / Aluminium	2,0	1,0
Monomères	EMA	50% EMA + 50% EMA/EGDMA (v-10%)
Monomère ajouté (%)	15 (Polymère encapsulant = 12%)	15
Rapport Amorceur (ajouts sup) / Aluminium	1 + 1 (Persulfate)	1 + 1 (AIBN)
d(0,5) du produit	20,6 µm	24,2 µm
Ecart au d(0,5) de la pâte de départ	+ 0,6 µm	+ 4,2 µm

Tableau 33 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'encapsulation en présence de réticulant. Influence de la présence de réticulant.

Expérience	P128	P130	P125
Monomères	14% BMA +43%BMA/EMA +43%MMA/EGDMA (v-30%)	14% BMA + 72% BMA/EMA +14%MMA/EGDMA (v-30%)	57% BMA +43%BMA/EGDMA (v-30%)
d(0,5) du produit	24,7 µm	31,4 µm	38,9 µm
Ecart au d(0,5) de la pâte de départ	+ 4,7 µm	+ 11,4 µm	+ 18,9 µm

Tableau 34 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'encapsulation en présence de réticulant. Influence de la proportion de BMA. (Le rapport 1^{er} ajout de persulfate/Aluminium est égal à 1% et le rapport monomère/aluminium à 15%).

V.3.c. Bilan

En résumé, les paramètres favorisant la non-agglomération sont :

- l'ajout continu d'une solution de persulfate,
- l'emploi majoritaire de MMA (pour favoriser de bons taux de conversion) et
- l'absence de réticulant.

V.4. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DU FILM POLYMERE

A partir du moment où des taux de conversion supérieurs à 70% ont été obtenus, l'étude de la morphologie du polymère a pu être envisagée plus en détail dans le but d'obtenir un film encapsulant uniforme.

V.4.a. Influence de la nature des monomères

Malgré la présence d'une plus grande quantité apparemment suffisante de polymère pour recouvrir l'ensemble de la surface, les morphologies, similaires à du latex hétérocoagulé telles que celles observées précédemment, ont tout de même toujours été formées. Plusieurs monomères ont été combinés avec le BMA, pour remplacer le MMA, mais le même résultat a toujours été obtenu (cf. Tableau 35). En fait, dans la littérature, une très forte incompatibilité entre le PBMA et le PMMA^(107,108,109,110) est rapportée. Ainsi dans l'étude de copolymères à blocs poly(BMA-b-MMA), le facteur d'interaction χ est très élevé quel que soit le rapport entre unités monomères. Ceci se traduit par une **ségrégation** en deux phases polymère. L'épaisseur de l'interface entre les deux zones est alors très faible. Ce qui correspond à peu de points de contact, au contraire des polymères miscibles où l'interface est large.

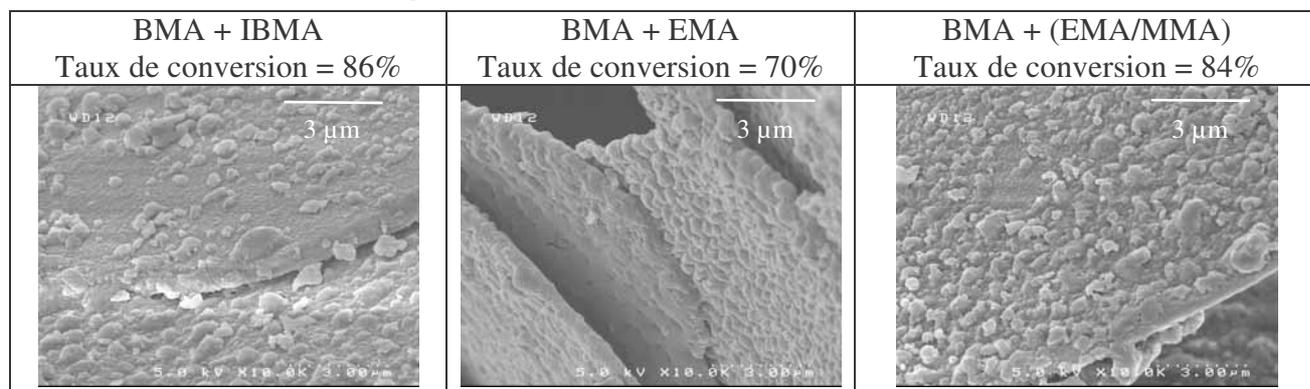


Tableau 35 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés suivant la nature du second monomère ajouté.

V.4.b. Stratégies visant à augmenter la quantité de polymère formé

Pour obtenir un revêtement uniforme, une stratégie est alors d'augmenter la quantité de polymère formée. Lorsque la couche du second polymère est suffisamment épaisse, elle peut finir par recouvrir entièrement la première couche. On peut tout de même craindre que le manque de compatibilité ne soit pas favorable à un bon comportement au sein de formulations de peinture.

V.4.b.i. Etude des rapports de réactivité

Lorsque l'on considère les **rapports de réactivité** entre monomères, ils nous indiquent un comportement différent suivant le couple mis en jeu (cf. Tableau 36). Pour mémoire, si $r_A > 1$: A^\bullet préfère réagir avec le monomère A et si $r_A < 1$: A^\bullet préfère réagir avec le monomère B. Ainsi les rapports quasiment égaux et proches de 1 pour le couple MMA-EMA indiquent qu'il est probable d'obtenir un copolymère statistique (ABBBABAABBA). Tandis que pour le couple MMA-BMA, la différence importante entre les coefficients reportés à la 1^{ère} ligne nous montre qu'il est difficile d'incorporer du méthacrylate de méthyle dans les enchaînements de son homologue butyle (BBBBBBBABBB). Cependant des conditions spécifiques doivent le permettre vu que les coefficients répertoriés peuvent varier sensiblement, comme dans le cas répertorié à la ligne suivante où $r_1=1,27$ est très proche de $r_2=1,2$. Des coefficients proches supérieurs à 1 montrent que l'obtention de copolymères séquencés (AAAABBBBBBAAAA) serait alors possible. Dans ce cas, la formation d'un tel copolymère entre les deux polymères permettrait d'obtenir une plus grande interface entre les deux phases.

Pour cela, une stratégie peut être envisagée en s'inspirant de celles employées pour élaborer des latex structurés en procédé semi-continu^(111,112). Le moyen est alors de mélanger progressivement les deux monomères par l'intermédiaire d'**un gradient de concentration**. Et le but est d'insérer progressivement le second monomère dans les chaînes polymères, en apportant donc plus de compatibilité entre les macromolécules formées au cours de la réaction. Cependant, plusieurs autres facteurs peuvent avoir une influence sur la morphologie finale, et notamment la solubilité du second monomère dans le polymère déjà formé, la concentration en amorceur, la réticulation du cœur et la vitesse d'ajout du monomère^(113,105).

monomère 1	monomère 2	r ₁	r ₂
MMA	BMA	0,52	2,11
		1,27	1,2
MMA	IBMA	0,62	1,88
		0,92	0,48
MMA	EMA	0,81	0,86
		1,08	1,08
		1,16	1

Tableau 36 : Rapports de réactivités entre monomères⁽¹¹⁴⁾.

V.4.b.ii. Mise en place d'un ajout de monomère de composition évolutive

Dans notre cas, plusieurs expériences ont consisté à étudier différentes formes de **profils d'alimentation en monomères** qui peuvent varier suivant la durée d'ajout de chaque échelon, les quantités de mélange ajoutées et la nature des monomères (*cf.* Figure 68). Il semble que l'utilisation d'un **mélange intermédiaire à 50/50** ne soit pas concluant car des morphologies identiques aux précédentes ont été obtenues (*cf.* Tableau 37). Une amélioration est tout de même mise en avant dans ce cas, en combinant plusieurs facteurs. Tout d'abord, en faisant varier les ajouts d'amorceur, **l'augmentation des taux de conversion** a été favorable à la formation du polymère en plus grande quantité en surface des particules (*cf.* Tableau 38). Cependant, la répartition du polymère n'est pas vraiment homogène lorsque cette quantité augmente. Pour en améliorer l'uniformité, il nous semble que le **mouillage de la surface** par le polymère soit toujours le plus important. Pour cela, les facteurs déterminants semblent être la diminution de la vitesse d'ajout du monomère et la formation initiale d'un polymère à faible Tg (*cf.* Tableau 39).

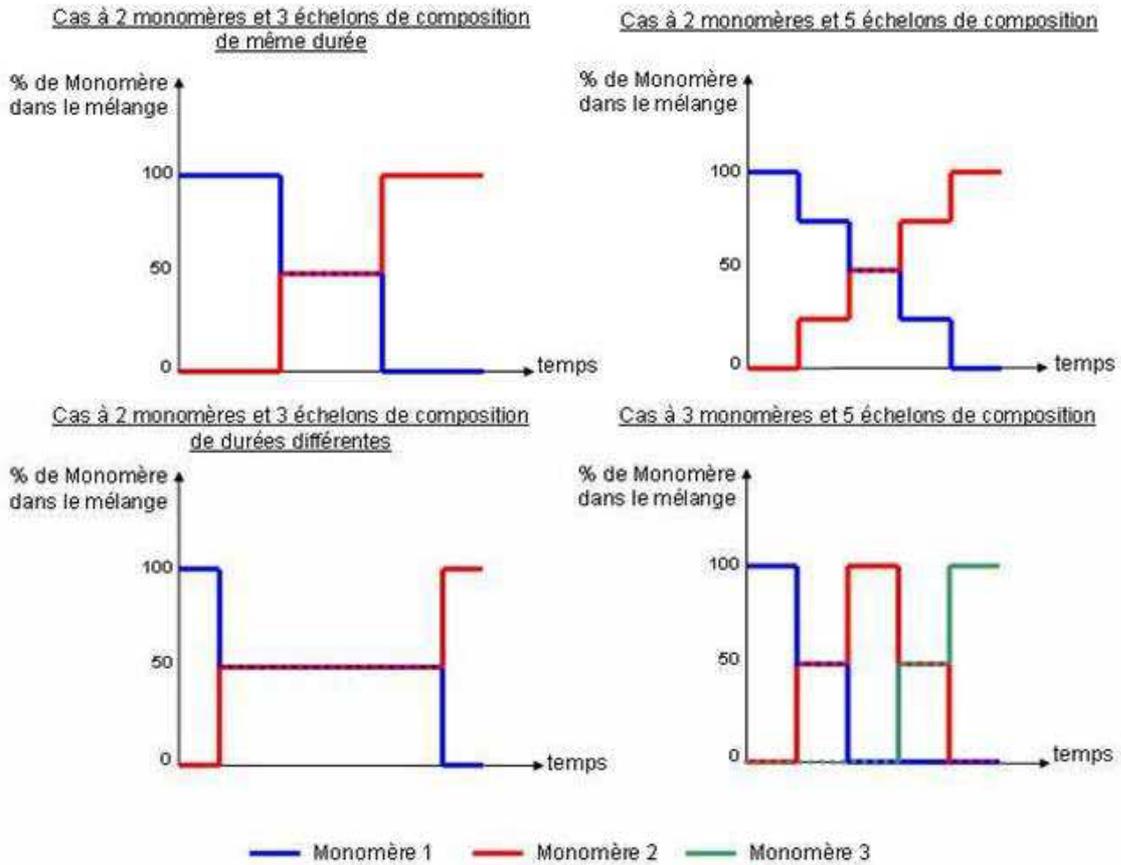


Figure 68 : Différents types de profils de concentration en monomère pour le cas d'une alimentation à débit constant.

P094 (BMA : 36% / mélange : 28% / MMA : 36%)	P095 (29 / 42 / 29)	P093 (14 / 72 / 14)

Tableau 37 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés dans le cas où 2 monomères sont ajoutés avec 3 échelons de composition de même durée (les pourcentages volumiques de chaque échelon sont indiqués entre parenthèses).

Encapsulation de Pigments Aluminium par un Revêtement Polymère pour une Application Peinture Poudre

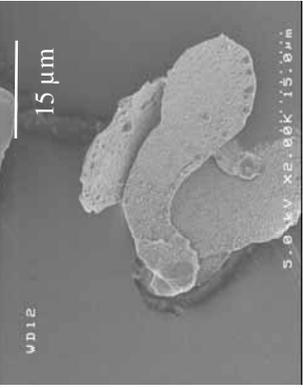
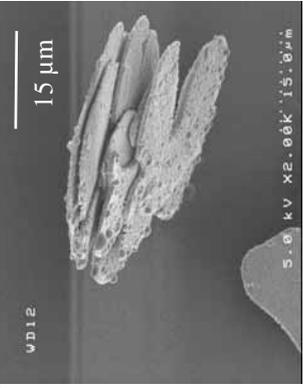
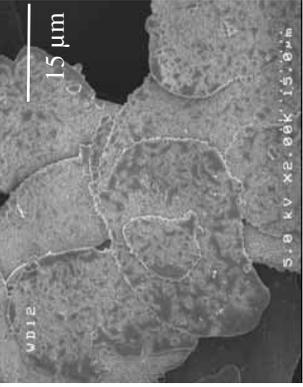
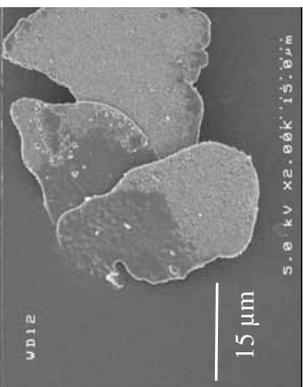
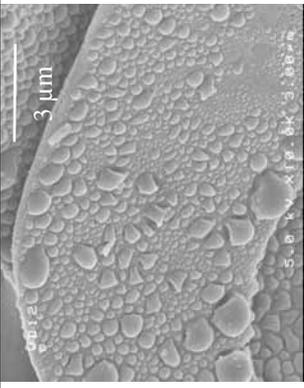
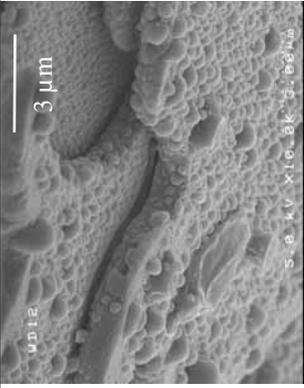
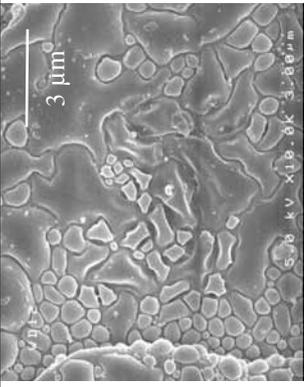
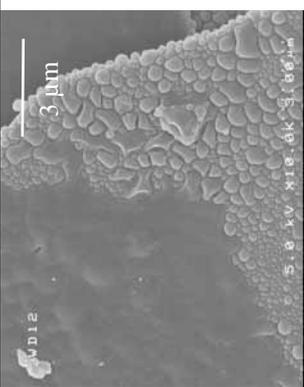
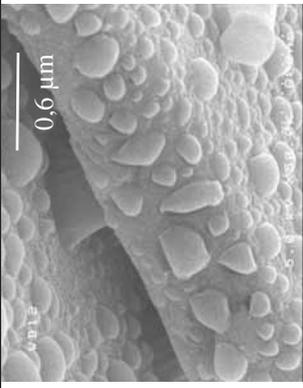
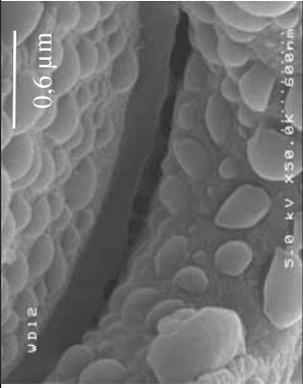
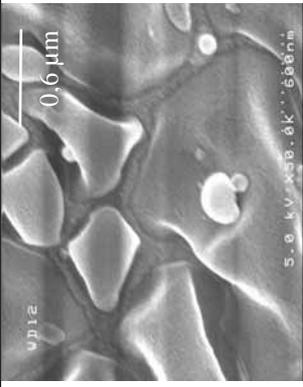
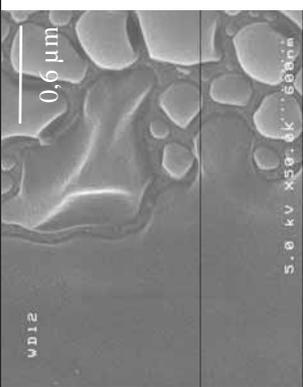
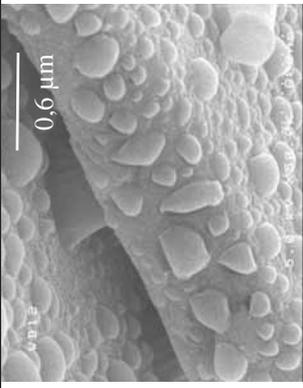
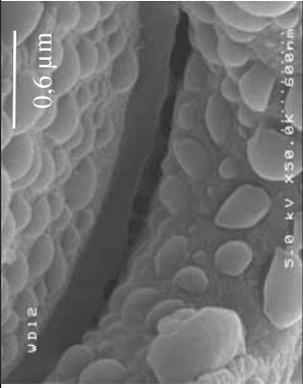
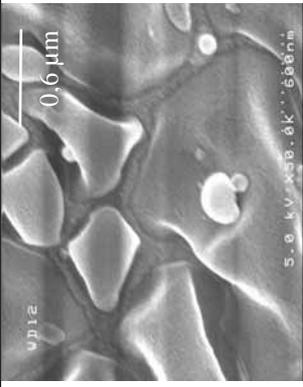
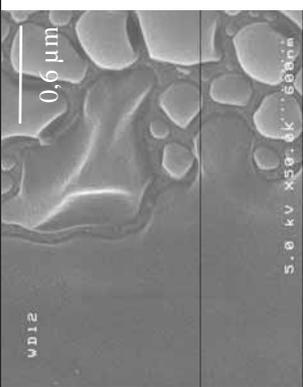
<p>P126 Mélange BMA/MMA % de polymère encapsulant = 8% Taux de conversion = 54%</p>		<p>P127 Mélange BMA/MMA % de polymère encapsulant = 12% Taux de conversion = 67%</p>		<p>P132 Mélange BMA/MMA % de polymère encapsulant = 15% Taux de conversion = 72%</p>		<p>P136 Mélange BMA/MMA % de polymère encapsulant = 20% Taux de conversion = 82%</p>	
							
							

Tableau 38 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés dans le cas où 2 monomères sont ajoutés avec 3 échelons de composition suivant des conditions spécifiques.

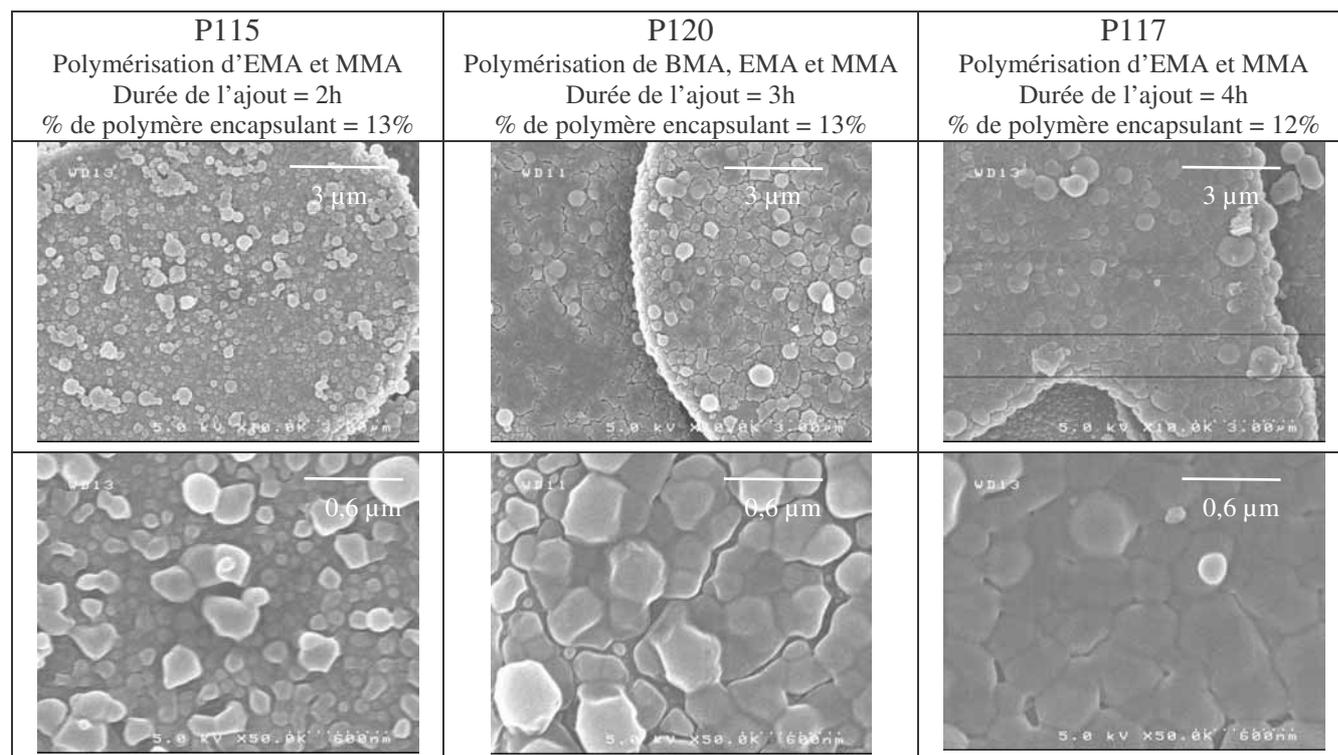


Tableau 39 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés dans le cas où 2 ou 3 monomères sont ajoutés avec 3 échelons de composition suivant des conditions spécifiques.

V.4.c. Stratégies visant à augmenter la miscibilité entre polymères

Une autre piste est d'ajouter des éléments qui vont créer une interaction attractive entre les deux composés. Cette méthode a été employée pour augmenter la miscibilité entre poly(méthacrylate d'isobutyle) et poly(styrène-co-acide acrylique) par ajout de chaînes aminées⁽¹¹⁵⁾. De même, la formation de copolymères styrène-acrylonitrile ou MMA-(méthacrylate de lauryle) diminue la ségrégation entre PS et PMMA⁽¹¹⁶⁾. Cependant l'utilisation de composés peu connus nécessitant une étude approfondie de la cinétique de copolymérisation pour arriver à contrôler les propriétés dépendantes de leur composition nous paraît être contraignante dans un système déjà suffisamment complexe. D'autant plus, que d'autres choix techniques peuvent être envisagés pour éliminer ou réduire au moins partiellement cet inconvénient.

V.4.c.i. Ajout de monomères formant des polymères miscibles

Tout d'abord, le choix d'un couple de **polymères miscibles** a été envisagé. Dans ce cas, un polymère comme le PEMA peut être intéressant car sa Tg est plus élevée mais tout de même inférieure à la température de polymérisation mise en oeuvre. Cependant il faut qu'il soit suffisamment filmifiant pour être utilisé à la place du PBMA. Il s'avère que les essais effectués n'ont pas permis de le montrer et un manque d'homogénéité importante peut être observé dès que la quantité de polymère augmente (Tableau 40).

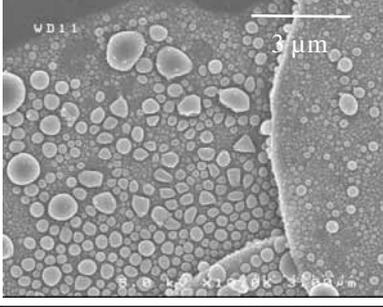
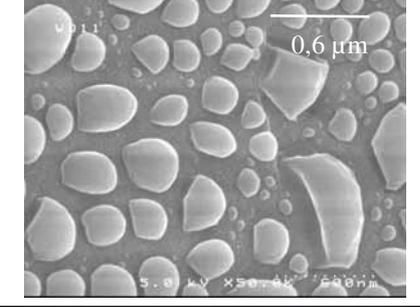
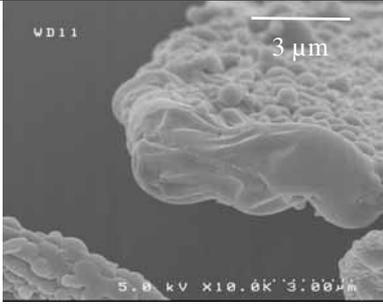
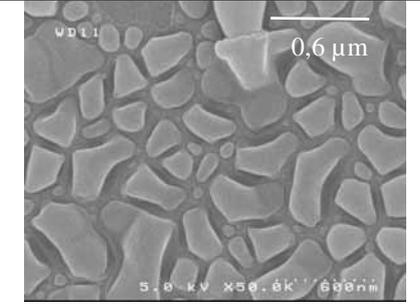
<p>P122 Ajout d'EMA puis de MMA % de polymère encapsulant = 11,5% Taux de conversion = 64%</p>		
<p>P123 Ajout d'EMA puis de MMA % de polymère encapsulant = 19% Taux de conversion = 89%</p>		

Tableau 40 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés par le couple EMA/MMA.

V.4.c.ii. Alimentation en monomère à échelons multiples

Ensuite une approche technique différente a été étudiée par l'emploi d'un **profil d'alimentation en monomère avec de nombreux échelons**. Dans ce cas, le milieu a été alimenté par un mélange d'EHMA et de MMA. Le profil de concentration croissant en MMA a été réalisé de différentes manières et permet sous certaines conditions d'obtenir un recouvrement important des particules dès la formation d'une faible quantité de polymère (cf. Tableau 41). Le caractère filmifiant de l'EHMA serait alors intéressant.

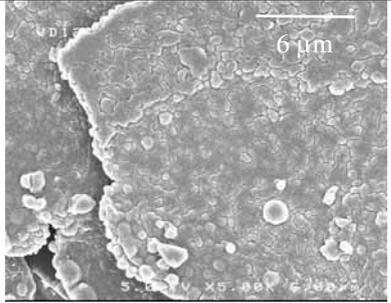
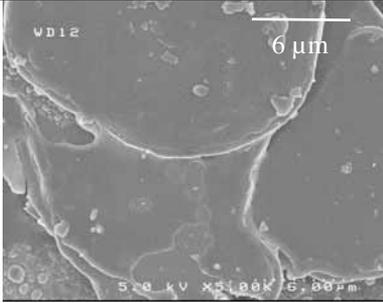
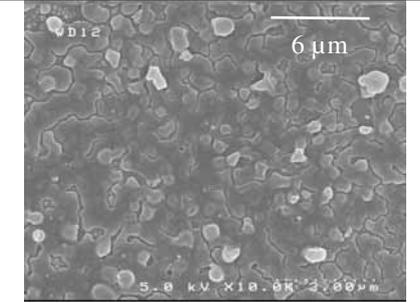
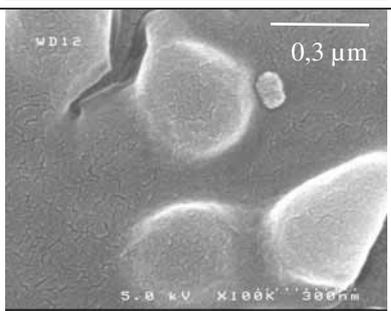
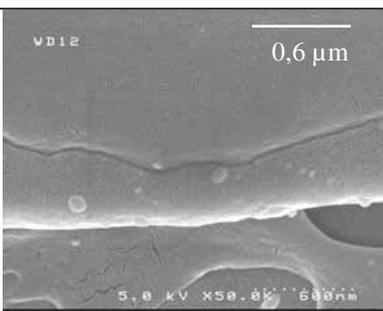
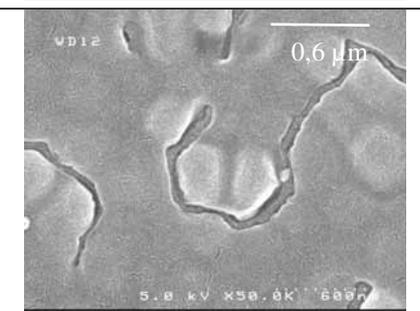
<p>P142 Ajout de 7 échelons de même volume d'EHMA et MMA (de 60/40 à 0/100) % de polymère encapsulant = 10% - Taux de conversion = 71%</p>		
		
		

Tableau 41 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés par ajout d'un gradient du couple EHMA/MMA (zoom en bas).

En réalité, le polymère formé ne semble pas forcément réparti de manière homogène. Nous identifions sur les clichés MEB des particules quasiment isolées au sein d'une matrice plus filmifiante. Il pourrait s'agir alors par exemple de particules riches en PMMA qui peuvent croître en fin de réaction au sein d'un film plus riche en PEHMA. La caractérisation locale de la dureté du film par microscopie à force atomique (AFM) pourrait alors nous donner des indications à ce sujet.

V.4.d. Combinaison des différentes stratégies

En outre, l'obtention de faibles taux de conversion et donc de peu de polymère limite l'obtention d'un recouvrement complet. Ainsi, lorsque la quantité de polymère formé augmente, le film est plus couvrant mais il est moins régulier, car on note alors le retour de phénomènes d'hétérocoagulation (*cf.* Tableau 42). Ceux-ci sont liés à l'ajout de grandes quantités de monomère et surtout de MMA seul, ou au moins en très large proportion, en fin de réaction. De façon à mieux contrôler ces phénomènes, tout en ayant des taux de conversion intéressants, il faut tenir compte du fait que la température de la réaction ne peut pas être augmentée. Un traitement thermique pourrait être envisagé, en portant par exemple le réacteur jusqu'à 95°C après l'ajout des monomères. Cependant celui-ci n'a pas montré d'amélioration flagrante du mouillage de la surface des pigments par le polymère.

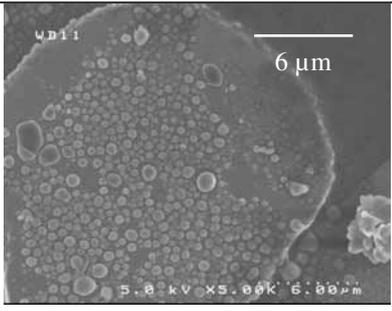
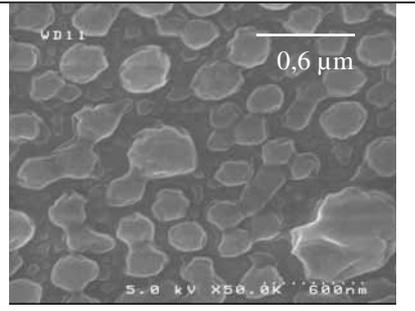
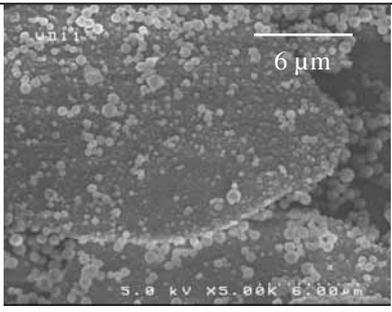
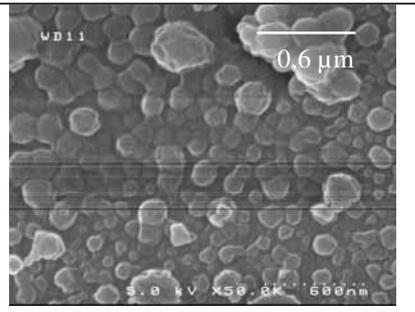
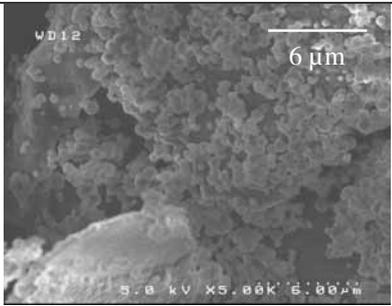
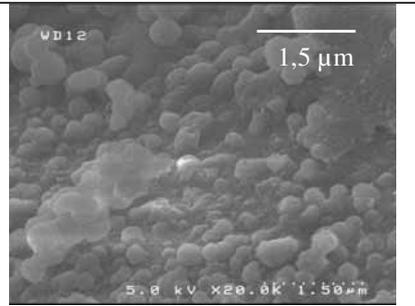
<p>P145 Ajout d'EHMA/MMA 8 échelons de 70/30 à 0/100 % de polymère encapsulant = 17%</p>	 <p>6 μm</p>	 <p>0,6 μm</p>
<p>P146 Ajout d'EHMA/MMA 8 échelons de 70/30 à 0/100 % de polymère encapsulant = 20%</p>	 <p>6 μm</p>	 <p>0,6 μm</p>
<p>P144 Ajout d'EHMA/MMA 8 échelons de 70/30 à 0/100 % de polymère encapsulant = 42%</p>	 <p>6 μm</p>	 <p>1,5 μm</p>

Tableau 42 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés en fonction de la quantité de polymère formée lors de l'ajout d'un gradient du couple EHMA/MMA.

V.4.e. Bilan

En résumé, les paramètres favorisant la formation d'un film uniforme et homogène sont :

- l'alimentation en monomère suivant un profil de type gradient de concentration entre un monomère initialement majoritaire, formant un polymère filmifiant, et un autre monomère par la suite majoritaire formant un polymère à plus haute Tg,
- la formation d'une quantité suffisante de polymère encapsulant avec un polymère suffisamment filmogène (> 10% pour un mélange PEHMA/PMMA).

Mais leur combinaison ne semble pas aller vers l'obtention d'un film uniforme avec le système de monomère choisi.

V.5. ETUDE DE LA RESISTANCE CHIMIQUE

A partir du processus mis en évidence ci-dessus, il semble que les pigments restent en contact avec l'eau à température de polymérisation durant 10 à 20h. N'étant pas entièrement recouvertes de polymère, il est alors remarquable que les particules ne se corrodent pas. Il convient donc de différencier les deux types de protection qui ont lieu grâce au polymère et grâce à la couche de passivation.

V.5.a. Influence de la quantité de persulfate utilisée

Les tests de dégazage mettent clairement en évidence **l'influence de la quantité d'oxydant** employé sur l'inhibition de la corrosion. Elle augmente avec le rapport massique persulfate/aluminium indépendamment de la quantité de polymère encapsulant (*cf.* Figure 69). La partie qui n'est pas recouverte est en fait exposée au persulfate présent dans le milieu. Dès lors, la croissance de la couche d'oxyde est favorisée. Ce phénomène est aussi observé sur les clichés MEB obtenus après dissolution du polymère (*cf.* Tableau 15 & Tableau 17). L'empreinte laissée par le polymère montre une couche d'oxyde plus épaisse là où il n'était pas présent. De la même manière, lorsqu'un polymère plus filmifiant est formé, la couche d'oxyde croît jusqu'à une épaisseur équivalente au niveau de la couche polymère formée. Lors des tests de dégazage, l'oxyde va entrer en contact avec la solution qui présente un pH supérieur au pH de dépassivation. Dès lors, plus vite il sera dissout et plus rapide sera la corrosion et la production de dihydrogène. Une épaisseur importante liée à une oxydation importante limite donc le dégazage dans les premiers temps du test.

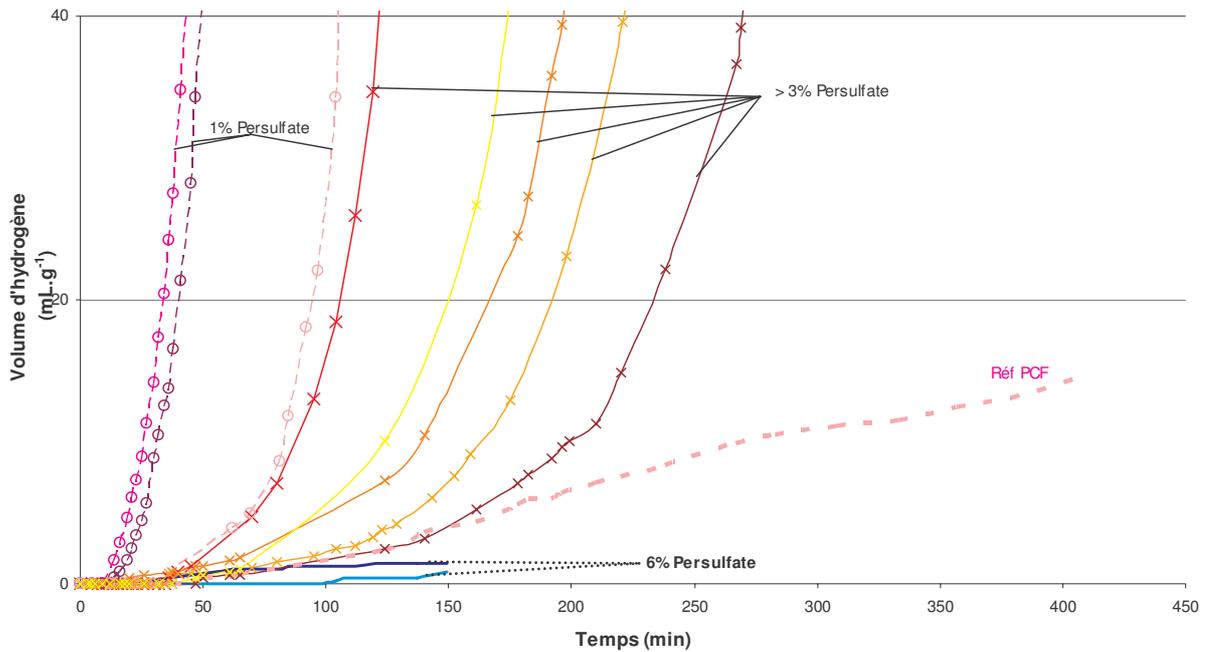


Figure 69 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de particules encapsulées en solution aqueuse à pH=9 et 60°C en fonction de la proportion de persulfate utilisée (la composition en polymère se situe entre 11 et 14% pour tous les échantillons).

V.5.b. Influence du recouvrement par le polymère

Il est ensuite intéressant de différencier par cette technique la part du persulfate qui sert à la polymérisation et celle qui sert à l'oxydation. Pour cela, l'étude de la polymérisation par l'AIBN est intéressante. En effet, à quantité équivalente de polymère formé, les clichés MEB montrent que le recouvrement par le polymère est similaire et les résultats des tests de gassing montrent l'importance de l'oxydant (*cf.* Figure 70). En utilisant de l'AIBN, le seul cas où le dégazage est retardé se présente lorsque le polymère recouvre bien les particules. La surface d'aluminium exposée est alors beaucoup moins grande. Cependant, on voit bien qu'avec des quantités équivalentes de persulfate au lieu de l'AIBN, la protection est plus importante malgré un moins bon recouvrement du polymère.

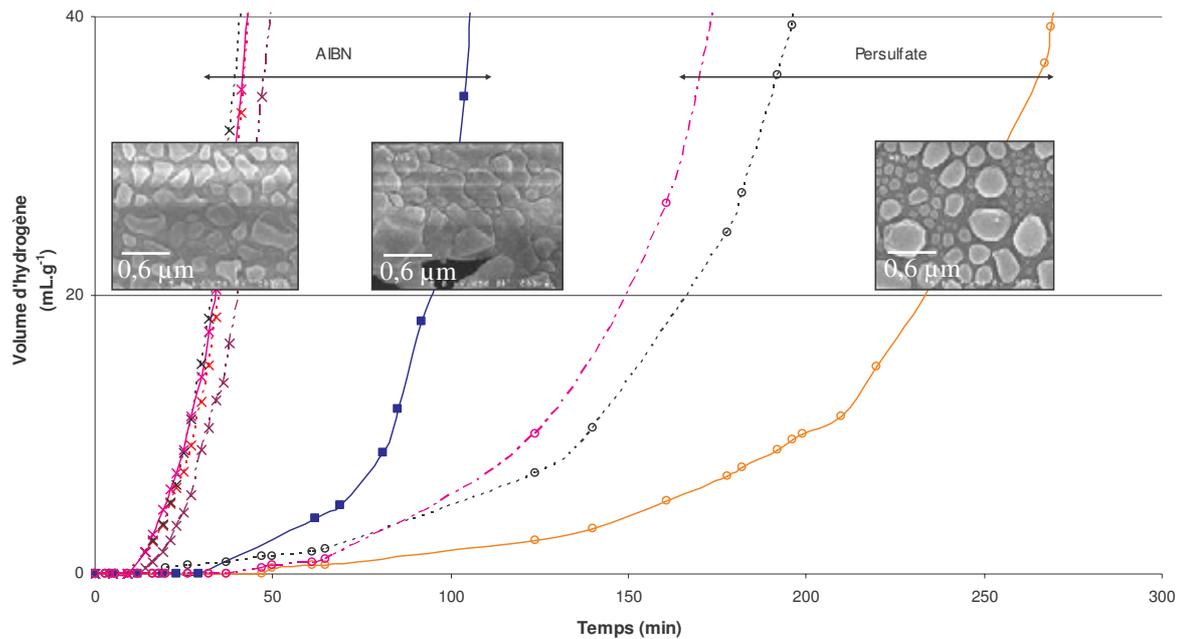


Figure 70 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de particules encapsulées en solution aqueuse à pH=9 et 60°C en fonction de la nature de l'amorceur utilisé.

V.6. MECANISME DE FORMATION DE LA COUCHE POLYMERE

V.6.a. Processus de nucléation

Les observations en microscopie sur le produit obtenu nous permettent déjà d'émettre des hypothèses sur les phénomènes de nucléation mis en jeu. Même à forte concentration en tensioactif il n'y a pas formation de latex. Les seuls cas où du latex hétérocoagulé a été observé sont ceux, déjà mentionnés auparavant, où beaucoup de MMA a été utilisé (comme dans le procédé original) ou en présence d'amorceur hydrophobe comme l'AIBN (*cf.* Tableau 43). Dans ce cas, un mécanisme de type nucléation micellaire semble alors se développer. Tandis que l'utilisation du tensioactif spécifique combinée à un amorceur qui interagit avec la surface des particules, comme le persulfate, semble donc suffire pour éviter la formation de latex, avec des quantités raisonnables de MMA. D'après les éléments présentés au début de ce chapitre, le caractère hydrosoluble du persulfate n'est pas un avantage pour l'encapsulation ; des interactions importantes doivent alors apparaître avec les pigments pour limiter à la fois l'amorçage et/ou la durée de vie des oligoradicaux en solution et aussi augmenter l'hétérocoagulation si des particules croissent en solution.

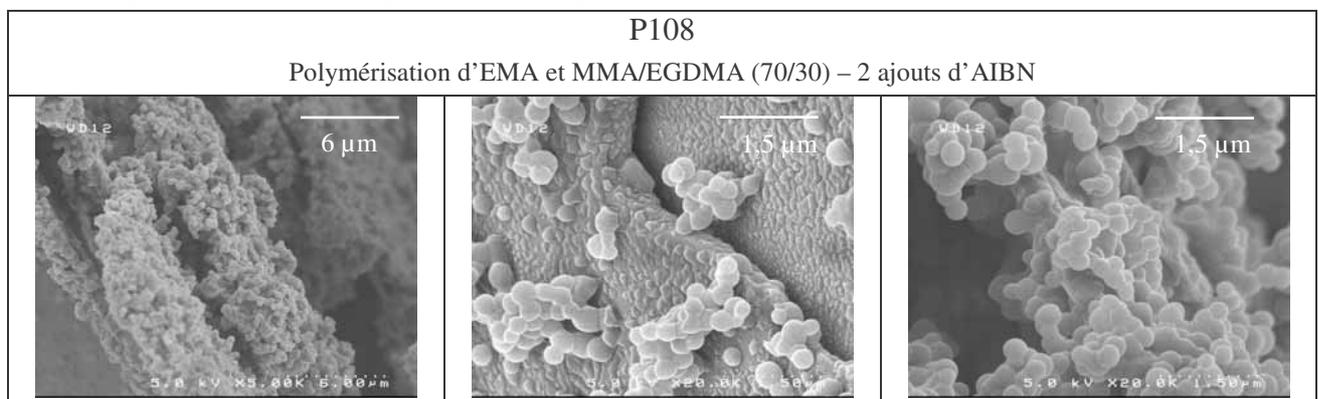


Tableau 43 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés en présence d'amorceur hydrophobe.

V.6.b. Croissance de la couche polymère

Comme indiqué en introduction de cette partie, la mesure des masses molaires du polymère encapsulant doivent aussi nous permettre de comprendre les mécanismes mis en jeu. En réalité, il est très complexe de pouvoir analyser par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) des copolymères⁽¹⁰⁵⁾, ce qui a été vérifié avec notre procédé pour un copolymère EHMA-MMA (cf. Figure 71). Dès lors, une étude a été menée sur la formation uniquement de PMMA par comparaison entre polymérisation en émulsion et encapsulation de pigments, dans les mêmes conditions spécifiques de débit d'amorceur et de monomère, et en présence du même tensioactif (cf. protocole de polymérisation en émulsion ci-dessous). Une différence notable de longueur de chaîne apparaît alors entre le polymère encapsulant, à longues macromolécules, et le latex, à chaînes beaucoup plus courtes (cf. Tableau 44). Même en s'affranchissant de la première portion de persulfate (qui est rapidement consommée lors de l'encapsulation pour l'oxydation de l'aluminium) les macromolécules formées en l'absence de paillettes sont beaucoup plus courtes.

Ceci peut s'expliquer par la modification des conditions de polymérisation lors de l'encapsulation. En effet, comme l'ont mentionné Caris⁽⁷⁹⁾ et Morvan⁽⁷⁾, le modèle théorique de Smith-Ewart, développé pour la polymérisation en émulsion classique, ne prévoit pas la présence d'une barrière inorganique à travers laquelle les radicaux ne peuvent migrer. A son contact, une particule polymère en croissance ne voit donc plus que « la moitié du milieu environnant » et la probabilité de rencontre avec un autre radical est alors réduite. Par conséquent, la probabilité de terminaison dans cette particule est plus faible et favorise donc l'addition d'unités monomères, d'où la formation de macromolécules plus longues. Ces résultats nous montre donc que la croissance des particules polymère a bien lieu en surface des pigments.

Mode opératoire : Polymérisation radicalaire en émulsion de MMA

1L d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur et dégazés pendant ~10' sous agitation (300 tr.min⁻¹) à 50°C et sous bullage d'argon. 700 mL sont prélevés après dégazage et seront utilisés pour la réaction. Le tensioactif (DDAB) et la 1^{ère} portion de persulfate, s'il y a lieu, sont dispersés dans une partie de l'eau dégazée (2x50mL). Pendant ce temps, le réacteur contenant 500mL d'eau préparée a atteint la température de travail de 90°C et les deux solutions sont mélangées et versées dans le réacteur sous agitation. Le bécher contenant le mélange est rincé par les derniers 100 mL d'eau. A ce moment, l'addition de 12mL de MMA à 3mL/h à l'aide du pousse-seringue marque le début de la réaction. Parallèlement une solution de persulfate d'ammonium est ajoutée continûment. Après la fin des ajouts, le réacteur est conservé à 90°C durant 1h avant d'être mis à la consigne de l'ambiante pour refroidir durant la nuit.

Mode opératoire : Extraction du polymère encapsulant pour l'analyse chromatographique

500 mg de pigments encapsulés sont introduits dans un erlenmeyer et dispersés avec 25mL d'acétone puis laissés durant 2h sous agitation. La dispersion est ensuite filtrée et le filtrat est passé à l'évaporateur rotatif pour éliminer la majorité du solvant (volume final ≈ 1mL). La solution obtenue est alors précipitée par addition au goutte à goutte dans 50 mL d'éthanol. La dispersion est alors répartie dans plusieurs tubes à essais puis le polymère est concentré par centrifugation. Il est lavé 3 fois à l'éthanol de façon à éliminer le tensioactif dont la présence fausse les mesures de masses molaires. Au final le polymère est récupéré et séché à l'étuve.

Mode opératoire : Préparation du latex pour l'analyse chromatographique

2 tubes à essais sont remplis avec le latex, puis passés à la centrifugeuse. Après séparation, le polymère est ainsi lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer le tensioactif dont la présence fausse les mesures de masses molaires. Au final le polymère récupéré est séché à l'étuve.

Mode opératoire : Détermination de la masse molaire des macromolécules

Le polymère est dissout dans du THF (1mg/mL), puis la solution est filtrée avant d'être analysée par chromatographie d'exclusion stérique (colonne PL Poly Pore, solvant THF, détection par réfractométrie). Les masses molaires moyennes sont calculées par référence à une courbe de calibration obtenue avec des étalons de PMMA.

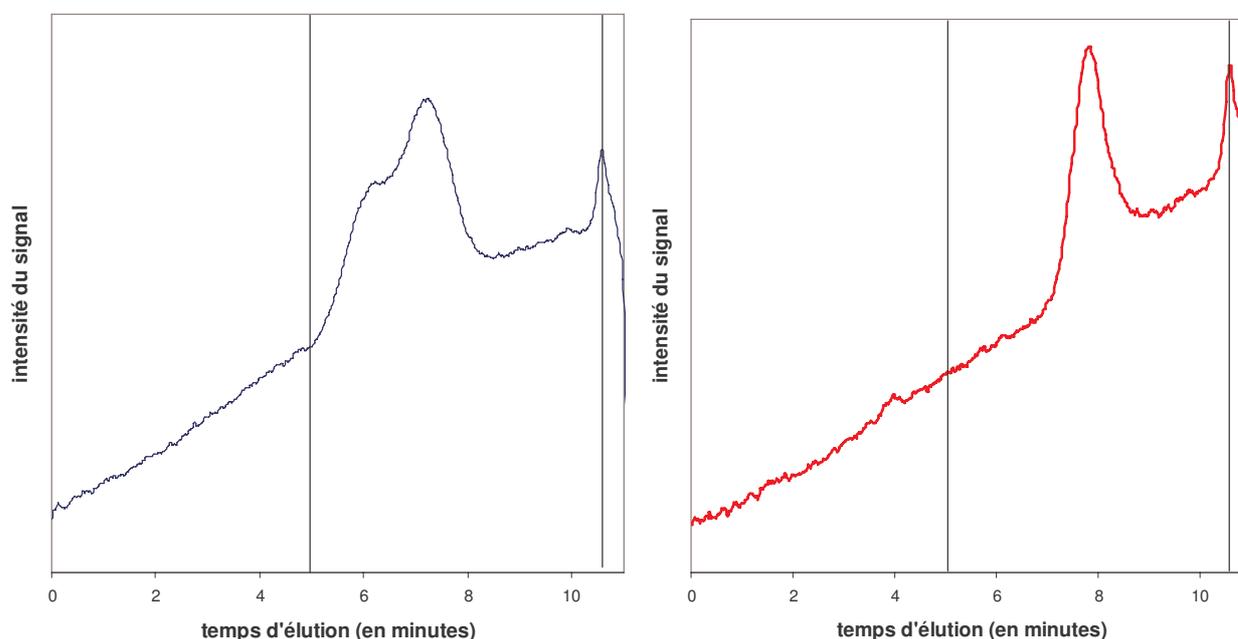


Figure 71 : Chromatogrammes SEC de polymère encapsulant. A gauche : encapsulation avec un profil d'alimentation en 11 échelons de 100/0 à 0/100 en EHMA/MMA (PJ006). A droite : encapsulation par ajout de MMA (PJ014).

Expérience	Avec paillettes			Sans paillettes			
	PJ006	PJ014	PJ015	PJ016	PJ017	PJ020	PJ021
Monomères	EHMA/MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA
% amorceur au 1er ajout	1%	1%	1%	1%	1%	0	0
% amorceur lors de l'ajout continu	5%	5%	1%	5%	1%	5%	1%
Mn (x10³ g/mol)	63,8	17,7	26,1	3,7	6,2	5,9	9,8
lp	2,7	1,3	1,3	1,8	2,0	2,0	1,8

Tableau 44 : Evolution de la masse molaire des macromolécules mesurée par SEC en fonction des conditions opératoires.

L'évolution suivie par MEB de la morphologie des paillettes au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation a permis de mieux vérifier que la croissance des particules polymères se fait bien en surface des paillettes (cf. Figure 72). Il semble qu'une phase de nucléation assez longue intervienne. Ensuite, les particules isolées les unes des autres croissent assez rapidement. Comme elles sont fixées en partie en surface de l'aluminium, la croissance de la particule s'effectue dans toutes les directions où des demi-sphères se forment progressivement. Quand les particules en croissance viennent à entrer en contact les unes avec les autres, elles peuvent coalescer pour former cette fois un film. Il apparaît dans ce cas une amélioration du mouillage de la surface d'aluminium par les particules ou au moins de la coalescence entre particules polymère en utilisant des polymères à propriétés filmifiantes comme le PBMA ou le PEHMA.

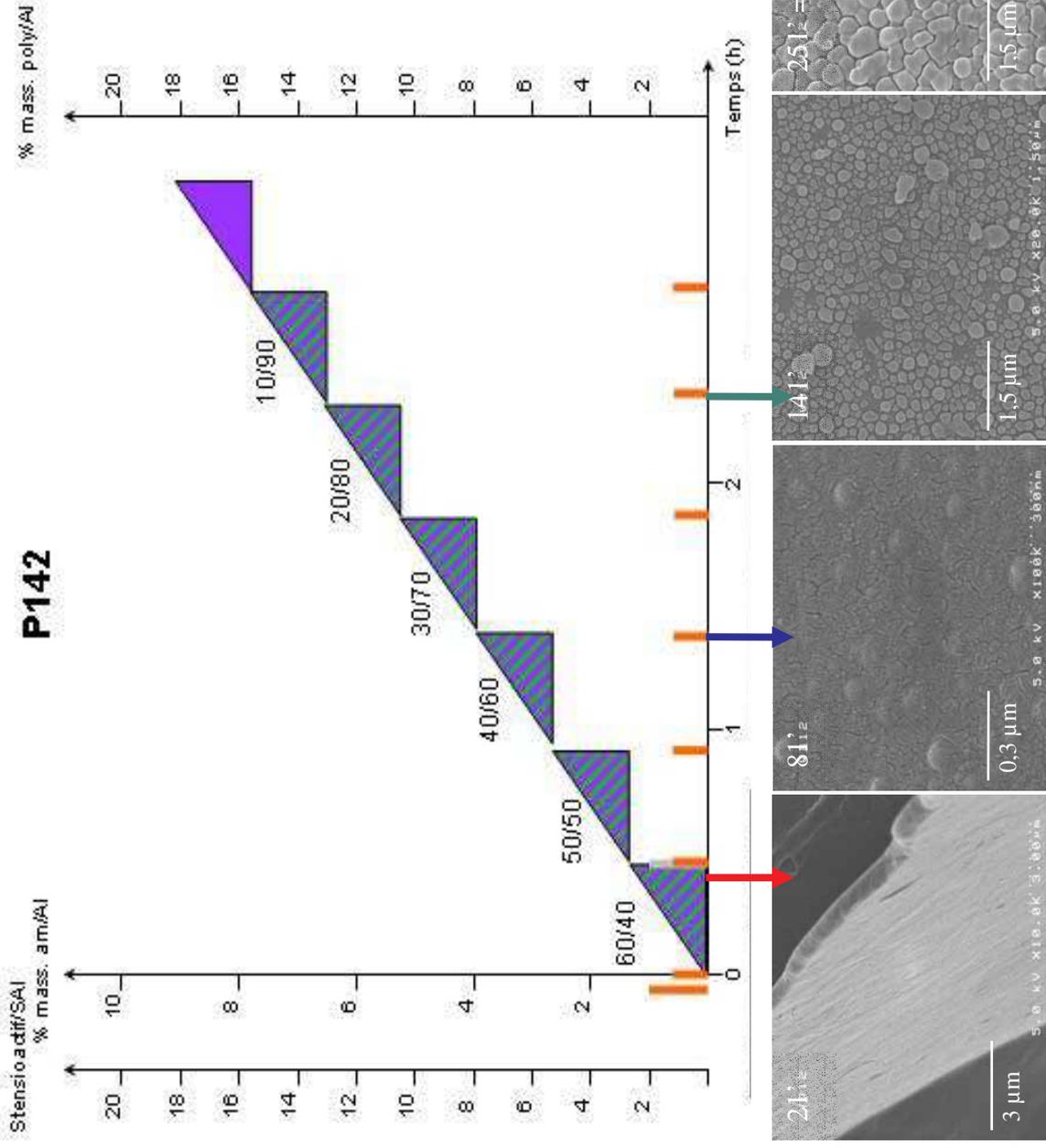


Figure 72 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments au cours de la réaction de polymérisation lors de l'ajout du profil de concentration représenté (tensioactif en gris, amorceur en orange, MMA en violet et mélange EHMA/MMA de proportion volumique XY en violet hachuré vert).

V.6.c. Interprétation

V.6.c.i. Phase de nucléation

La durée de la phase de nucléation des particules polymère peut être liée principalement à la faible concentration en monomère durant toute cette période, à sa réactivité par rapport au persulfate en solution et à la consommation du persulfate par oxydation de l'aluminium. Cette phase peut donc faire intervenir deux processus d'amorçage en présence du persulfate :

- D'une part, la **nucléation en solution** intervient par réaction de la faible portion de monomère solubilisé dans le milieu sur l'amorceur hydrosoluble, et qui est donc minime avec un monomère hydrophobe.
- D'autre part, la nucléation peut se dérouler aussi **en surface** des pigments où le monomère serait préférentiellement stabilisé, et là où le persulfate est consommé par l'aluminium.

Et dans ces deux cas, l'association persulfate/monomère hydrophobe ne favorise aucun de ces mécanismes. Par contre, il semble que l'emploi de MMA, partiellement hydrosoluble, favorise l'avancement de la réaction dès cette étape, et favorise donc l'hypothèse d'une nucléation en solution.

Dans le cas où l'AIBN est employé, il est préférentiellement stabilisé dans le monomère, donc sa stabilisation en solution doit être évitée et l'emploi d'une quantité minimale de tensioactif s'impose.

Finalement, les facteurs critiques de cette phase sont

- l'emploi d'un monomère partiellement soluble permettant de réagir avec le persulfate hydrosoluble,
- l'utilisation du tensioactif spécifique, qui va permettre de limiter la stabilisation des nucléi formés en solution,
- combinée à l'emploi de persulfate qui interagit avec la surface d'aluminium et favorise leur accroche en surface des pigments.

V.6.c.ii. Croissance des particules

Une fois formées, les particules croissent alors continûment en surface de l'aluminium par alimentation lente en monomère. La présence du « cœur » métallique limite cette croissance car cette alimentation s'effectue, à l'échelle de la particule, par un seul côté et toutes les particules situées à proximité entrent alors en concurrence. Cependant, il est légitime de penser que le monomère est tout de même préférentiellement stabilisé dans les particules que dans le milieu. De cette manière l'amorçage par l'AIBN qui se fait directement au sein des particules est favorable à l'encapsulation et permet d'obtenir de hauts taux de conversion. Tandis que dans le cas du persulfate, l'entrée de radicaux dans les particules est toujours nécessaire et complique l'obtention de hauts taux de conversion, car il est en grande partie consommé par la réaction d'oxydation de l'aluminium.

V.6.c.iii. Uniformité de la couche polymère

En théorie, ce sont les propriétés du polymère qui conditionnent le mouillage de la surface. Dès lors, dans un premier temps, un film local ou des demi-sphères seront préférentiellement formés suivant si le polymère formé est plus ou moins filmifiant ou présente une plus ou moins

grande affinité pour la surface. La faible réactivité qui nous semble liée à l'utilisation de monomères assez hydrophobes, comme le BMA ou l'EHMA, ne nous a pas permis de valider la formation d'un film dès le début de l'encapsulation. C'est seulement par la suite, lors de la croissance de ces particules, que leur coalescence peut conduire à former un film. Cependant, le manque de mouillabilité de la surface d'aluminium montre qu'il faut une quantité suffisante de polymère pour cela (au moins 20% en poids pour le grade 7601NP). Dans le cas d'un polymère filmifiant et mouillant, la quantité nécessaire serait assez faible. Dans le cas contraire, qui est le nôtre, des particules en demi-sphères ou des sphères de taille croissante sont conservées en surface des pigments. Finalement, ce serait plutôt l'ajout initial de MMA qui permettrait de former suffisamment de polymère et l'emploi au final d'une quantité de BMA ou d'EHMA qui permettrait de faire coalescer plus facilement les particules entre elles. Cependant, nous n'avons pas eu le temps de tester ce cas. Nous avons tout de même pu vérifier, en suivant l'encapsulation par polymérisation uniquement de MMA, que la formation et la croissance des particules en surface est plus rapide mais peut laisser place à la formation de latex, observé après hétérocoagulation (*cf.* Figure 73).

V.6.c.iv. Cas de la polymérisation du MMA seul

Le suivi des taux de conversion au cours de la réaction nous montre que la polymérisation est lente dans les premiers instants. En effet, la concentration en monomère est faible et, en l'absence de polymère, la surface d'interaction entre persulfate et aluminium est maximale, ce qui ne favorise pas une vitesse de polymérisation élevée. Par la suite, les taux de conversion augmentent, de même que la surface recouverte par le polymère. En fin de polymérisation, la surface des pigments est presque complètement recouverte, même mieux qu'avec des polymères plus filmifiants utilisés jusque là. Cela semble nous confirmer qu'une grande quantité de polymère nous permet d'obtenir un film homogène par coalescence des particules polymère formées en surface, ce qui est corrélé par les mesures chromatographiques, où des masses molaires élevées sont obtenues. De plus, une différence notable de masses molaires est observée par rapport aux expériences PJ014 et PJ015 (*cf.* Tableau 44) car la température de 70°C (au lieu de 90°C) limite la vitesse de décomposition du persulfate et favorise la formation de chaînes plus longues. Par contre, une diminution des masses molaires est observée entre le 2^{ème} prélèvement et le produit final, combinée à une augmentation de l'indice de polymolécularité. Ce phénomène pourrait être associé à la formation préférentielle de latex en fin de réaction, comme on l'observe sur les clichés MEB reportés à la Figure 73, où de plus en plus de particules hétérocoagulées apparaissent.

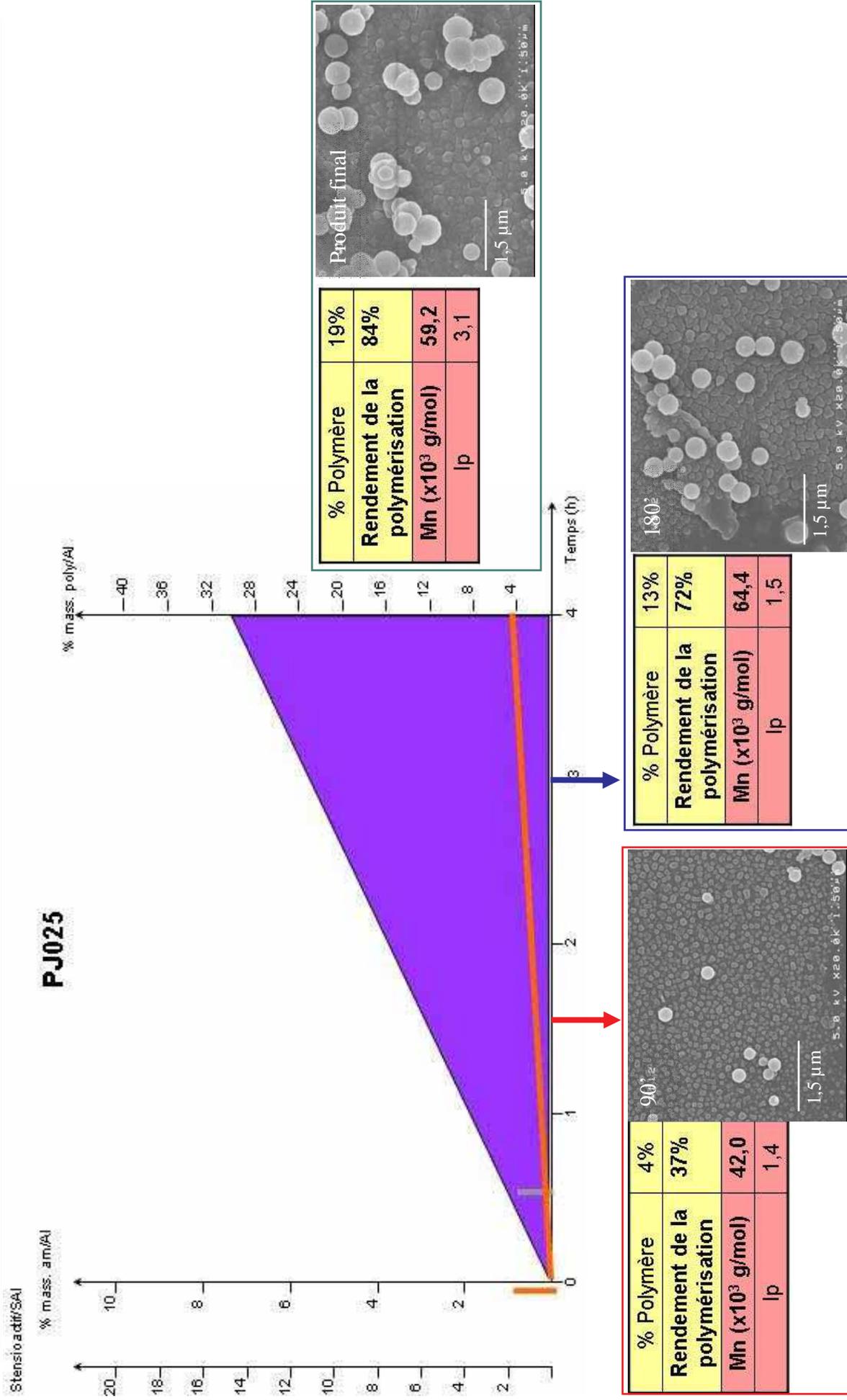


Figure 73 : Résultats des analyses chromatographiques et observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments au cours de la réaction de polymérisation lors de l'ajout du profil de concentration représenté (tensioactif en gris, amorceur en orange, MMA en violet).

V.6.c.v. Les principaux risques encourus

Le risque qui est couru avec ce système de polymérisation est donc de ne pas enrober complètement les pigments là où les particules polymères ne coalescent pas. De plus, il apparaît sur certaines zones que le polymère se décroche au cours du traitement (cf. Tableau 45). Son ancrage serait donc bien favorisé par interaction avec la surface, ce qui confirme l'intérêt de l'utilisation du persulfate. Par contre, l'emploi de réticulant pourrait être bien plus performant pour conserver intégralement la couche polymère en surface des paillettes. Même en faible pourcentage il apporterait une cohésion importante au système et éviterait ce type de phénomènes lors de la formation d'un film. Ce décrochage n'a en effet pas du tout été observé dans les cas où du réticulant est utilisé. Cependant, le risque dans ce cas est alors de favoriser l'agglomération des particules.

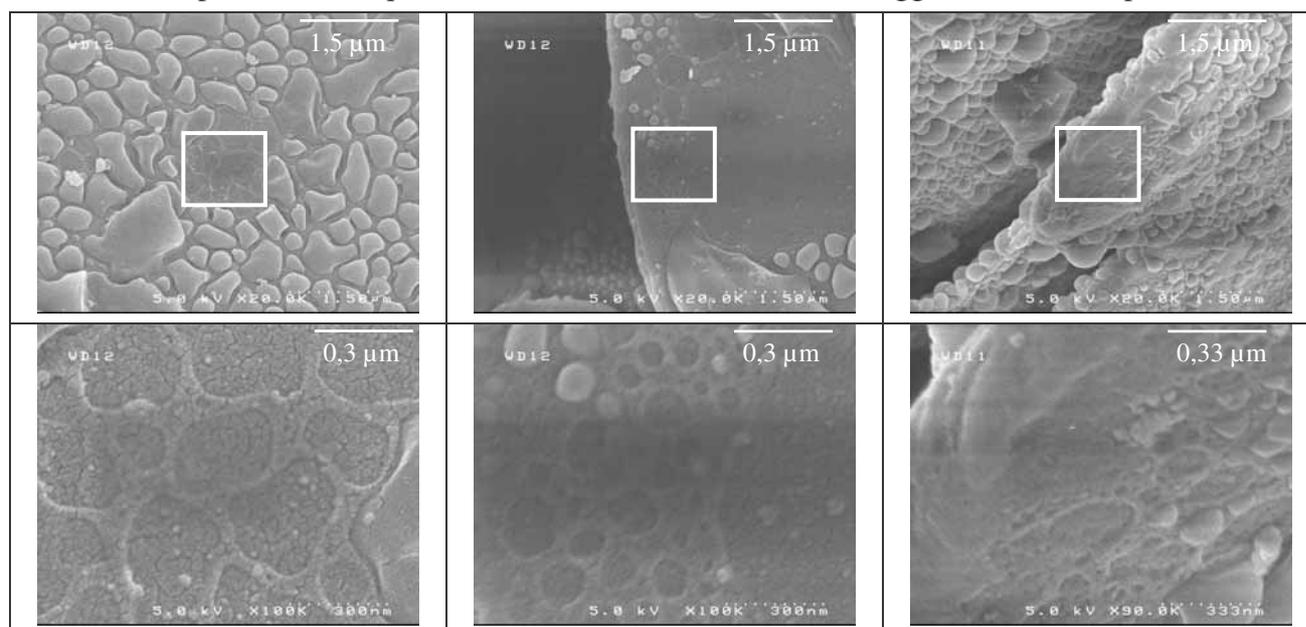


Tableau 45 : Observations MEB de particules encapsulées présentant des défauts dans la couche polymère (zoom en bas).

V.6.d. Proposition d'un nouveau mode opératoire

A partir de tous ces éléments, un nouveau protocole est donc proposé :

Mode opératoire : Procédé d'encapsulation

700 mL d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur et dégazés pendant ~10' sous agitation (300 tr.min⁻¹) et sous bullage d'argon à 50°C. 500 mL exactement (fiolle jaugée) sont prélevés après dégazage et seront utilisés pour l'encapsulation. 35 g d'aluminium sous forme de pâte préparée (par substitution et traitement par le persulfate) sont dispersés par ajout progressif de 300 mL d'eau par malaxage. Pendant ce temps, le réacteur a atteint la température de travail de 70°C et le mélange est versé dans le réacteur sous agitation à 300 tr.min⁻¹. Le béccher contenant le mélange est rincé par ~200 mL d'eau. Le système se stabilise pendant quelques minutes. Puis l'addition à faible vitesse d'un mélange de MMA et de réticulant est opérée à l'aide d'un pousse-seringue. Parallèlement une solution de persulfate de potassium est ajoutée en continu à l'aide d'un autre pousse-seringue (ou d'une pompe péristaltique). Au bout de 30 minutes, une faible quantité de tensioactif en solution dans 20 mL d'eau préalablement dégazée est ajoutée pour assurer une bonne dispersion du système. Après la fin de l'ajout de monomère, le réacteur est conservé à 70°C durant toute la nuit avant d'être porté à l'ambiante. Une fois le réacteur refroidi, il est vidangé dans 1 L d'eau déminéralisée. Puis le mélange est filtré sur verre fritté et lavé par 500 mL d'eau déminéralisée. Le gâteau est récupéré et mis à sécher à l'étuve à ~40°C.

VI. APPLICATION DES PIGMENTS ENCAPSULES EN FORMULATION PEINTURE POUDRE

Certains des produits obtenus ont pu être appliqués en formulation poudre dans des installations spécifiques, au Japon, au sein du service R&D de la société TOYO ALUMINIUM, dont TOYAL EUROPE est une filiale.

Les premiers produits testés ont été appliqués avec le mode opératoire ci-dessous et nous ont permis, dans un premier temps, de vérifier que le traitement effectué par polymérisation en milieu aqueux est adéquat pour une application au sein de telles formulations.

Mode opératoire : Application en formulation peinture poudre des pigments encapsulés

Les pigments encapsulés sont mélangés à la formulation de peinture poudre de type polyester (société Kuboko Paint) par mélange à sec (dry-blending). Le mélange est ensuite appliqué par voie électrostatique sur une plaque métallique mise à la masse. Après passage au four, le film de peinture est donc formé.

Ensuite, il est intéressant de déterminer, sur ces applications, si les pigments encapsulés par ce nouveau procédé s'orientent correctement dans le film de peinture. Pour cela, la caractérisation de la brillance et de l'effet flop est déterminante (cf. p.12), et elle peut être effectuée par mesure de l'intensité de la lumière réfléchie à différents angles tel que décrit ci-dessous. Un effet flop intense sera alors caractérisé par une luminosité importante aux faibles angles (15°) et une décroissance franche et abrupte pour devenir très faible vers les grands angles. En outre, une baisse de luminosité aux petits angles indique une diminution du phénomène coopératif de réflexion. Tandis qu'une luminosité élevée aux grands angles indique un mauvais positionnement des paillettes parallèlement au support.

Mode opératoire : Mesure de l'effet-flop

La plaque métallique recouverte du film de peinture métallisée est disposée à plat. Après calibration, la luminosité est mesurée à 5 angles, 15, 25, 45, 75 et 110° par rapport à la spéculaire, à l'aide de l'appareil X-Rite MA68 Multi-angle. A partir de ces mesures, l'évolution de la luminosité est tracée en fonction de l'angle à la direction spéculaire.

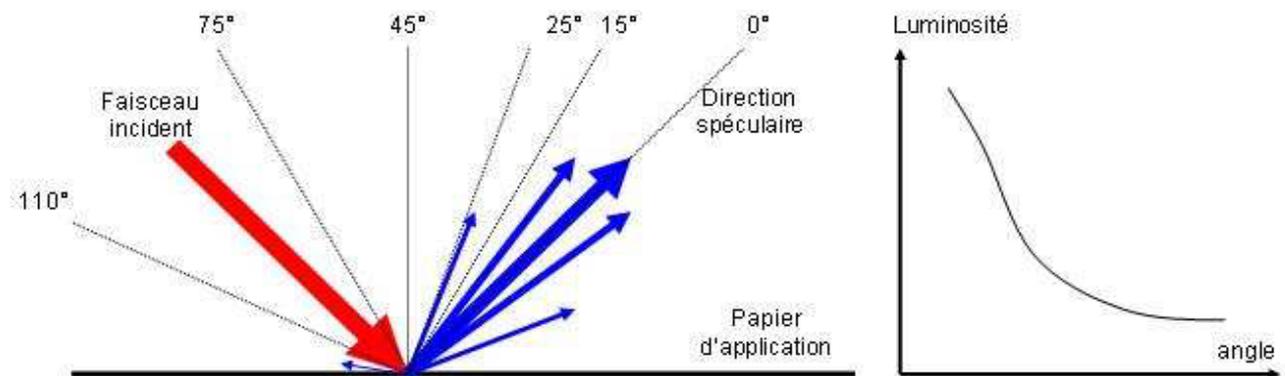


Figure 74 : Angles de mesure par rapport à l'angle d'incidence et évolution du profil de luminosité mesuré.

Ainsi, lors des premières applications de pigments encapsulés, la brillance du film de peinture était légèrement supérieure et l'effet flop légèrement plus important que pour le film appliqué avec les échantillons PCF issus du même grade d'origine, 7601NP (cf. Figure 75). Ces résultats ont été obtenus malgré des difficultés lors de l'application liée à la formation d'agrégats. Deux pistes permettent d'expliquer cette légère différence de comportement : soit l'orientation des pigments dans le film de peinture est meilleure, soit les pigments sont de taille supérieure. En effet, comme nous l'avons indiqué dans la première partie du document, l'effet flop croît avec la taille des pigments.

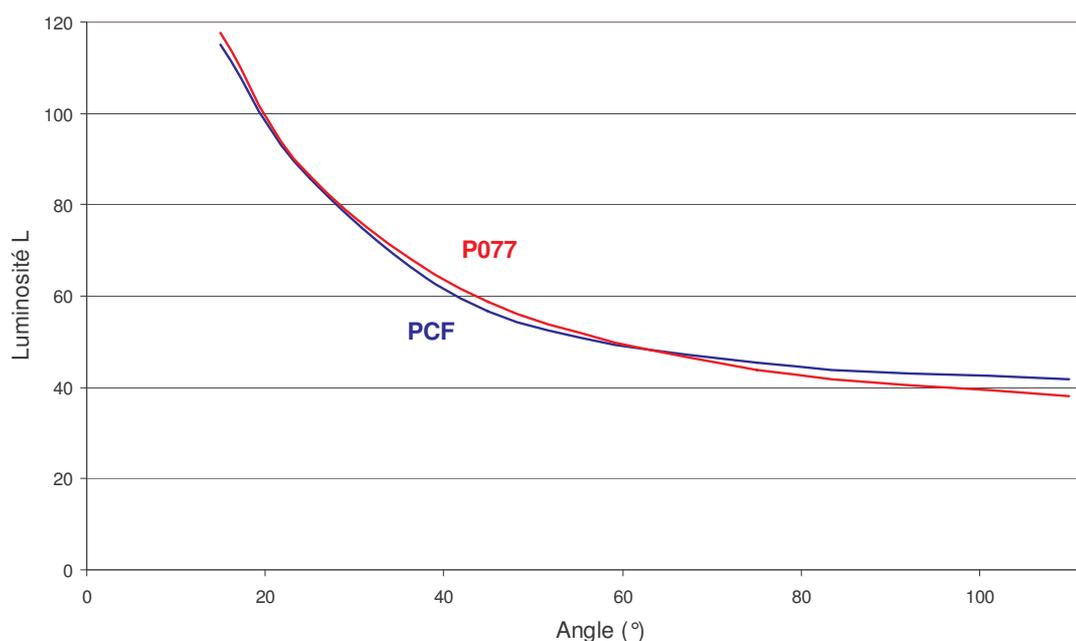


Figure 75 : Mesure de la luminosité à différents angles au moyen de l'X-Rite. Comparaison entre le grade industriel PCF et un produit encapsulé en milieu aqueux (P077).

De plus, un traitement mathématique permet d'extrapoler la courbe de luminosité jusqu'à l'angle de 0° pour obtenir une luminosité virtuelle L_0 , qui renseigne sur l'intensité de l'effet flop. La détermination de L_0 sur l'application de nos produits mieux enrobés, et tamisés à 50 μm avant application, donne des rendus optiques bien supérieurs cette fois par rapport au grade PCF équivalent.

	Encapsulation P142	Encapsulation P143	PCF 7601
% massique de polymère	10%	11%	12%
Nature du polymère formé	PEHMA/PMMA	PEHMA/PMMA	Mélange de réticulants (cf. p.30)
d(0,5)	22 μm	22 μm	21 μm
L_0 calculé	170,1	169,5	133

Tableau 46 : Caractéristiques des produits appliqués en peinture poudre.

La brillance très largement supérieure, de même que l'effet flop, montrent que le traitement en milieu aqueux ne dégrade pas les pigments. Le ternissement qui aurait pu être attendu à l'issue de ce type de traitement est donc négligeable. Le placement des pigments doit lui aussi être au moins aussi bon que celui des pigments traités par polymérisation dans le solvant. Cependant, afin de pouvoir statuer sur une éventuelle amélioration de l'orientation des pigments dans le film de peinture, une comparaison par observations en microscopie de la section du film de peinture doit être envisagée, seulement ces résultats ne nous sont pas encore parvenus.

VII. CONCLUSION

Nous avons pu montrer que l'emploi de la technique dérivée de la polymérisation en émulsion permet de traiter les pigments aluminium, après une préparation spécifique, par du polymère, qui peut s'avérer former une couche plus ou moins uniforme suivant les conditions. La difficulté de cette recherche consiste à déterminer le bon compromis entre l'obtention d'une couche polymère

uniforme et des taux de conversion élevés, tout en évitant l'agglomération et la corrosion des pigments. Pour cela, de nombreux facteurs ont été étudiés et les éléments clés du procédé sont :

- l'utilisation d'une pâte préparée dans le but d'être mise en dispersion en milieu aqueux,
- l'utilisation d'un amorceur de polymérisation et inhibiteur de corrosion, ajouté de façon à avoir une concentration « instantanée » assez faible,
- l'emploi en faible quantité d'un tensioactif peu mobile de type tetraalkylammonium,
- l'alimentation lente d'un gradient de monomère,
- composé principalement de MMA pour obtenir de bons taux de conversion,
- contenant une portion d'autres monomères pour obtenir des propriétés plus filmifiantes,
- et enfin une portion de réticulant de façon à conférer une bonne cohésion à cette couche.

Dans ces conditions, un mécanisme d'encapsulation en plusieurs étapes a lieu. Les particules polymère sont tout d'abord nucléées en surface de l'aluminium ou en solution puis sont stabilisées en surface des pigments où elles croissent jusqu'à coalescer pour former un film recouvrant le substrat.

Les produits obtenus ont pu être appliqués en formulation poudre dans des installations spécifiques. Ce qui nous montre qu'une fois recouvertes, la compatibilité des paillettes est ainsi assurée pour leur application au sein de peintures poudres. De plus, les mesures colorimétriques montrent un bon placement des pigments laissant espérer de bonnes perspectives.

Bilan

Et

Perspectives

Bilan et perspectives

Ce travail avait pour objectif de mettre au point un procédé permettant d'obtenir un grade de pigments aluminium adapté pour une application spécifique en peinture poudre. L'intérêt de la formation d'une coque polymère en surface des pigments métalliques a été montré afin de diminuer les différences de densité et de conductivité entre pigments et résine. En outre, les enjeux écologiques, économiques et humains poussent actuellement au développement de procédés respectueux de l'environnement et diminuant les risques. Dans ce cadre, notre choix s'est donc orienté vers une technique d'encapsulation en milieu aqueux.

Dans les conditions de la réaction, le risque majeur consiste à détériorer les propriétés réfléchissantes de l'aluminium par les phénomènes de corrosion. Pour y remédier, l'effet inhibiteur du persulfate avait été remarqué dans une étude préalable. Dans ce travail, nous avons mis en évidence la réaction d'oxydation de l'aluminium par cette espèce chimique. Un mécanisme d'interaction a été proposé pour rendre compte de ces phénomènes. Il permet notamment d'expliquer la dénaturation de la surface par piqûration. La détermination de quantités optimales a donc été possible pour mettre en œuvre une oxydation ménagée de la surface. Elle permet de conserver des propriétés réfléchissantes importantes tout en évitant l'agglomération des particules et en les protégeant efficacement contre la corrosion pendant la durée de la phase d'encapsulation.

Le point clé de ce procédé est de mettre en œuvre un seul et unique composant pour protéger l'aluminium de la corrosion et amorcer la polymérisation. Les conditions opératoires ont donc été étudiées avec pour but de former une couche uniforme recouvrant intégralement les pigments aluminium alors que la littérature nous indique que la grande taille de ces paillettes ne semble pas favorable à leur encapsulation. L'impact des différents facteurs a alors été évalué par rapport à l'obtention de bons rendements, la limitation de l'agglomération et l'obtention d'un film polymère uniforme. Il semble qu'un bon compromis mette en œuvre la polymérisation de monomères réactifs à faible température (70°C) par un ajout continu de persulfate, en présence d'une faible quantité de tensioactif spécifique tel que le DDAB. La croissance de particules polymère en surface des pigments jusqu'à leur coalescence lorsqu'elles entrent en contact permet de former une couche polymère qui en recouvre quasiment l'intégralité de la surface.

Pour cela plusieurs facteurs ont été jugés déterminants :

- L'alimentation continue en persulfate permet d'amorcer continûment la réaction tout en limitant l'agglomération des particules.
- L'utilisation d'une faible quantité de tensioactif du type ammonium quaternaire permet de favoriser l'encapsulation par adsorption en surface des pigments.
- L'emploi majoritaire de MMA permet d'obtenir de bons taux de conversion.
- La combinaison avec des monomères, dont les polymères associés sont plus filmogènes, permet d'améliorer le recouvrement des pigments par la couche polymère, dès les petites quantités de polymère.
- Et la combinaison entre ces différents facteurs permet d'obtenir de bons rendements.

Le produit obtenu présente d'ores et déjà des propriétés optiques intéressantes en formulation peinture poudre, qui sont supérieures à celles des traitements en phase solvantée, avec l'avantage d'être plus propre. Le système proposé est donc prometteur mais n'est pas encore optimal. Le facteur qui nous semble être le plus limitant est que le recouvrement des paillettes d'aluminium ne soit pas intégral. Ainsi, pour pouvoir envisager une application industrielle future, la résistance chimique est un des critères les plus importants à améliorer. L'intégration des marchés à haute valeur ajoutée pouvant accepter le coût d'un tel traitement, comme le marché de l'automobile, est à ce prix.

Dans l'immédiat pour y arriver, il nous semble qu'il soit nécessaire d'agir à plusieurs niveaux. Tout d'abord, pour assurer la stabilité des pigments contre la corrosion, les étapes de préparation par substitution du solvant pourraient être complétées par un traitement oxydant en présence de persulfate. Les premiers essais effectués, par ajout d'une solution de persulfate lors du dernier lavage, semblent prometteurs. Ainsi leur comparaison avec les grades industriels traités au molybdate montre que l'agglomération des particules est moindre et qu'une plus faible proportion de précipités d'oxydes ou d'hydroxydes apparaissent en surface des particules. Parallèlement, pour contribuer à la diminution de la quantité de solvant, ceux-ci peuvent être réutilisés pour plusieurs lavages. On pourrait encore envisager leur remplacement par des biosolvants, issus de la biomasse.

D'autre part, maintenant que beaucoup de facteurs fondamentaux ont été identifiés, quelques améliorations peuvent encore être apportées. Le gradient de monomère ajouté pourrait en effet être optimisé de façon à obtenir un recouvrement parfait et homogène. Notre proposition serait d'employer initialement du MMA puis de favoriser la coalescence de ces particules en combinant le MMA avec un polymère filmifiant. Et l'étude de l'impact de la nature du solvant de substitution sur la polymérisation pourrait peut être apporter des éléments intéressants et susceptibles de compléter

ces résultats. Les éléments obtenus jusqu'à présent n'ont en effet pas permis de comprendre s'il avait une influence majeure ou non.

Il est aussi envisageable de passer à une étape d'optimisation des autres paramètres du procédé. Elle permettrait de déterminer les facteurs les plus importants pour obtenir des rendements optimaux, notamment en terme de propriétés optiques après application en peinture poudre et en terme de résistance chimique. Jusqu'à présent aucun système développé pour ces peintures n'a permis d'obtenir un rendu métallique équivalent à celui du même grade de départ appliqué en peinture solvant. Nous pensons que l'absence de réticulant dans notre cas a été un facteur déterminant. Il est en effet probable que pour les produits actuels la présence de doubles liaisons réactives en surface des pigments conduise à un système réticulé qui se fige dès le début de la formation du film de peinture. Dès l'augmentation de température, il pourrait y avoir création de liaisons avec la résine environnante. Dès lors, comme cela se manifeste avec tous les traitements d'encapsulation en milieu solvanté où du réticulant est nécessaire, l'orientation des particules traitées est limitée. Cette possibilité serait donc un avantage supplémentaire dans notre cas, mais doit encore être montrée. Le suivi de l'orientation des pigments au cours de la formation du film de peinture serait donc un élément essentiel pour savoir à quel moment les pigments sont figés et si l'absence de réticulant en surface des pigments est déterminante ou non.

De même, s'il s'avère comme on l'a évoqué, que du réticulant soit un élément clé pour apporter plus de cohésion à la couche polymère et éviter le décrochage de certaines particules, les faibles quantités nécessaires pour cela permettraient de limiter ces défauts d'orientation. En outre, le réticulant pourrait être utilisé dans une étape intermédiaire de la polymérisation et serait alors incorporé au sein de la couche polymère sans interaction en surface externe, ce qui éliminerait les risques évoqués.

Avec le fort potentiel de ces traitements par encapsulation, et notamment la grande résistance chimique des pigments ainsi traités, il est envisageable de concevoir à moyen ou long terme l'obtention de grades universels, utilisables dans tous les systèmes de peinture. Il serait alors aussi nécessaire d'utiliser du réticulant dans les formulations solvantées et waterborne. Il faudrait donc déterminer un bon compromis pour réticuler la couche polymère tout en minimisant l'agglomération des particules. L'importance de certains facteurs comme le taux de solide dans le réacteur ou la proportion volumique de réticulant semble naturelle mais reste à montrer.

Des effets métalliques comme l'effet *leafing* sont aussi recherchés avec tous les types de peintures. Il pourrait être envisageable de créer de tels effets en intégrant une couche externe lipophile à base de polymères fluorés. De cette manière, les pigments seraient *rejetés* en surface du film de peinture pour obtenir cet effet *leafing*. En présence de polymère réticulé, ce type de

particules pourrait même permettre d'obtenir un grade *leafing* universel applicable dans toutes les peintures. Cependant, le manque de compatibilité avec les autres polymères formés en surface des pigments et la cinétique de polymérisation de ces monomères pourraient être des freins à sa mise en œuvre. Sur la base des travaux menés, il nous semble tout de même que l'emploi de gradients de concentration pourrait être une piste intéressante pour y parvenir. D'autant que la présence de ces polymères en petites quantités, voire sous forme de monocouche par traitement de surface pourrait être suffisante.

Annexes

Annexe 1 : Références Bibliographiques

1. Maisch,R., Weigand,M.; *Perlglanzpigmente. Physikalische Grundlagen, Eigenschaften und Anwendungen*; Coll. Die Bibliothek der Technik, Vol. 56, Ed. Verlag Moderne Industrie, 1991, ISBN 3-478-93075-8.
2. Ferguson, R. L. et coll., *Metallic pigments in Pigment Handbook - 2nd Edition* (Ed. Lewis, T. T., Pub. John Wiley & Sons, New York) Chap. F, Vol. I, pp 785-827, 1988, ISBN 0-471-82833-5.
3. Vargel,C.; *Corrosion de l'aluminium*; Coll. Technique et Ingénierie - Série Matériaux, Ed. Dunod, 1999, ISBN 2-1000-4191-6.
4. Hall,E.J.; Brevet US 1,569,484 : Process and method of disintegrating metals in ball mill or the like - Metals Disintegrating Company Inc. (1926).
5. *Le Petit Larousse Illustré*; Ed. Larousse, 2002.
6. Données Toyal Europe R&D; (2005).
7. Morvan,F.; *Elaboration, Caractérisation et Développement de Nouveaux Grades de Pigments Aluminium*; Thèse présentée à l'Université Bordeaux 1 (2002).
8. 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; Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe; 1991.
9. Journée Technique : Remplacement des Solvants industriels; Pôle Environnement Aquitain, Pôle Aquitaine Matériaux Mécanique, Bordeaux (Oct.-2004). Conférence organisée au Conseil Régional d'Aquitaine par le Réseau de Développement Technologique Aquitaine et les Poles Régionaux Aquitains .
10. Parlement Européen, Conseil Européen; Directive 2004/42/CE du parlement européen et du conseil du 21 Avril 2004 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, et modifiant la directive 1999/13/CE.; *Journal officiel de l'Union Européenne* (2004).
11. Emissions dans l'air en France - Substances impliquées dans les phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de pollution photochimique; CITEPA; pp. 1-18, 2005.
12. Misev,T.A.; Nouveaux développements dans le domaine des liants pour émulsion, hauts extraits secs et peintures en poudre susceptibles de satisfaire aux exigences de la future directive COV de la CEE; *Double Liaison - Physique, Chimie et Economie des Peintures et Adhésifs*, 490-491, 16-24 (1997).
13. Les Peintures en Poudre; Librairie des Traitements de Surface, Levallois (1993). Traduction des communications tenues lors du colloque de 1991 à Hamburg sur les peintures poudres - Titre de l'ouvrage original : "Pulverlacktagung 1991".
14. Complete Guide to Powder Coatings; pp. 1-45, 1999. Disponible sur le site www.akzonobel.com - Société Interpon Powder Coatings - Issue 1 - Novembre 1999.
15. Concise Guide to Powder Coatings; pp. 1-32, 1999. Disponible sur le site www.akzonobel.com - Société Interpon Powder Coatings - Akzo Nobel - Issue 1 - Avril 1999.
16. Misev,T.A.; *Powder Coatings*; Ed. Wiley,J., 1991, ISBN 0-4719-2821-6.
17. Pianaforte,K.; The Powder Coatings market; *Coatings World*, 10, 32-39 (2002).
18. Petit, J., Roire, J., Valot, H., Résines acryliques in L'Encyclopédie de la Peinture - formuler, fabriquer, appliquer (Ed. EREC), Vol. 1, pp 60-74, 1999, ISBN 2-905519-31-2.
19. Petit, J., Roire, J., Valot, H., Résines et Systèmes époxydiques in L'Encyclopédie de la Peinture - formuler, fabriquer, appliquer (Ed. EREC), Vol. 2, pp 250-283, 2001, ISBN 2-905519-31-2.
20. Kieser,M., Hennemann,A., Stahlecker,O.; Brevet US 5,749,957 : Effect Powder Coatings - Merck Patent GMBH (1995).
21. Sames - Coating Division; Electrostatic application of powder on car bodies; *European Powder Coatings Handbook and Directory, année 2000*, 31-33 (2000).
22. Richart, D. S., Powder Technology in Encyclopedia of Chemical Technology (), Vol. 6, pp 635-661, 1990.
23. Gillis de Lange,P.; *Powder Coatings - Chemistry and Technology*; Hannover, Ed. Vincentz Network, 2005, ISBN 3-87870-784-3.
24. Kups,S.; Les cahiers du peinturage industriel n°34; *Galvano Organo Traitement de Surface*, **Avril 2002**, 720, 213-216 (2002).
25. Birch,J.; Powder coatings: Bonded metallics and special effects; *European Coatings Journal*, 7-8, 709-710 (1997).
26. Birch,J.; Metallic Pigments for Powder Coatings; *Paints and Coatings Industry, Janvier 2003* (2003).

27. Richart,D.S., Daly,A.T.; Brevet US 5,187,220 : Thermosetting resin-based coating powders containing metal flakes - Morton International (1990).
28. Fagan,J.P.; Brevet FR 2,204,674 : Compositions de particules pour revêtements et leurs préparations et applications - DuPont de Nemours & Co. (1973).
29. Kups,S.; Les cahiers du peinture industriel n°37; *Galvano Organo Traitement de Surface*, **Septembre 2002**, 723, 479-482 (2002).
30. Kups,S.; Les cahiers du peinture industriel n°35; *Galvano Organo Traitement de Surface*, **Mai 2002**, 721, 301-304 (2002).
31. Kups,S.; Les cahiers du peinture industriel n°35; *Galvano Organo Traitement de Surface*, **Juin/Juillet 2002**, 722, 385-388 (2002).
32. Kups,S.; Les cahiers du peinture industriel n°33; *Galvano Organo Traitement de Surface*, **Mars 2002**, 719, 119-122 (2002).
33. Nicard,P., Glahsl,M.; Nouvelles Tendances du Peinture des Automobiles en France; *Galvano Organo Traitement de Surface*, *Septembre 2000*, 526-528 (2000).
34. Hahn,G.J.; Brevet FR 2,070,809 : Procédé de coloration de polymères - Cosden Oil & Chemical Co. (1970).
35. Rolles,R., Williams,J.E., Kondis,T.; Brevet US 4,197,351 : Metal-pigmented plastic powder - Aluminum Company of America (1978).
36. Rolles,R., Williams,J.E., Kondis,T.; Brevet FR 2,237,927 : Poudre de matière plastique à pigment métallique et procédé de production - Aluminum Company of America (1974).
37. Metal effect pigments for powder coatings; (2003); Brochure publicitaire - Société Eckart.
38. Armstrong,B., Fawer,B.; Bonded and Dry-Blended Powder Coatings; *Powder Coatings*, *Janvier 2002* (2002).
39. Silberline Ltd.; Site internet de Silberline; (2002).
40. Powder Coating; Powder Coating, Corporate Capabilities 2002-2003; (2002).
41. Iler,R.K.; Brevet US 2,885,366 : Product comprising a skin of dense, hydrated amorphous silica bound upon a core of another solid material and process of making same - DuPont de Nemours & Co. (1959).
42. Kiehl,A., Greiwe,K.; Encapsulated aluminium pigments; *Progress in Organic Coatings*, *37*, 179-183 (1999).
43. Wissling,P.; State-of-the-art technology in aluminium pigments for aqueous paints; *Surface Coatings International*, *82*, 335-339 (1999).
44. Pons,D.A., Van der Heyden-Van den Berg,M.; Brevet US 5,268,197 : Application of a plastic dispersion as coating for inorganic and organic particles - Stamicarbon B.V. (1993).
45. Leugs,J. et coll.; Brevet US 6,103,795 : Continuous process for preparing acrylate based pigment preparations - Ciba Specialty Chemicals Corporation (2000).
46. He,M., Venturini,M.T.; Brevet US 5,824,144 : Powder coating composition and method - Engelhard Corporation (1998).
47. Banba,T.; Brevet JP 58141248 : Colored metallic pigment and production thereof - Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha (1983).
48. Kawabe,T. et coll.; Brevet US 4,869,754 : Aluminium pigment composition - Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha (1989).
49. Knox,J.J.W.; Brevet WO 98/17731 : Metal pigment composition - Silberline Ltd. (1998).
50. Suss,N.R., Hartman,M.E., Greigger,B.A.; Brevet EP 0,319,971 : Water-based coating compositions containing aluminium pigments and antigassing agents - PPG Industries Inc. (1988).
51. Backhouse,A.J., Frangou,A., Thorne,S.J.; Brevet US 4,621,112 : Water-borne coating compositions comprising metallic powder or flake pigments - Imperial Chemical Industries PLC (1986).
52. Müller,B.; Polymeric corrosion inhibitors for aluminium pigment; *Reactive & Functional Polymers*, *39*, 165-177 (1999).
53. Turner,R.L.; Brevet US 4,213,886 : Treatment of aluminum flake to improve appearance of coating compositions - DuPont de Nemours & Co. (1980).
54. Katuyuki,H., Imasato,Y., Iri,K.; Brevet EP 280 749 : A novel resin-coated metallic pigment, a process for its production and its use - Asahi Kasei Metals Ltd. (1988).
55. Chida,K. et coll.; Brevet US 5,037,475 : Colored metallic pigment, method for the production of same and products containing same - Showa Aluminum Powder K.K. (1991).
56. Reißer,W., Sommer,G.; Brevet US 5,332,767 : Synthetic resin-coated metal pigment, process for the production thereof and use thereof - Eckart-Werke Standard Bronzepulver-werke (1994).
57. Banba,T.; Brevet US 4,434,009 : Polymer-coated metallic pigments - Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha (1984).
58. Batzilla,T., Tulke,A.; Preparation of encapsulated aluminum pigments by emulsion polymerization and their characterization; *Journal of Coatings Technology*, **70**, 881, 77-83 (1998).
59. Aubert,I.; Cours de corrosion; (2001); Dispensé en 3ème Année à l'ENSCP.
60. Pourbaix, M., Corrosion in Atlas d'équilibres électrochimiques (Ed. Gauthier-Villars, Paris) Chap. 3, pp 70-83, 1963.

61. Deltombe, E., Vanleughenaghe, G., Pourbaix, M., Aluminium in Atlas d'équilibres électrochimiques (Ed. Gauthier-Villars, Paris) Chap. 4, pp 168-176, 1963.
62. Dunlop, H.M., Benmalek, M.; Role and characterization of surfaces in the aluminium industry; *J.Phys.IV*, **7**, C6-163-C6-174 (1997).
63. Garrigues, L., Pebere, N., Dabosi, F.; An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminium in neutral and acidic chloride solutions; *Electrochimica Acta*, **41**, 7/8, 1209-1215 (1996).
64. Badawy, W.A., Al-Kharafi, F.M., El-Azab, A.S.; Electrochemical behavior and corrosion inhibition of Al, Al 6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions; *Corrosion Science*, **41**, 709-727 (1999).
65. Payan, S.; Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module; Thèse présentée à l'Université Bordeaux 1 (2001).
66. Badawy, W.A., Al-Kharafi, F.M.; The inhibition of the corrosion of Al, Al 6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media : I. Passivation in acid solutions; *Corrosion Science*, **39**, 4, 681-700 (1997).
67. Al-Kharafi, F.M., Badawy, W.A.; Inhibition of corrosion of Al 6061, aluminium, and an aluminium-copper alloy in chloride-free aqueous media : Part 2 - Behavior in basic solutions; *Corrosion Science*, **54**, 5, 377-385 (1998).
68. Lee, W.J., Pyun, S.I.; Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution; *Electrochimica Acta*, **45**, 1901-1910 (2001).
69. Wu, T.I., Wu, J.K.; Effect of sulfate ions on corrosion inhibition of AA7075 aluminium alloy in sodium chloride solutions; *Corrosion*, **51**, 3, 185-190 (1995).
70. Lu, D., Schmutz, P., Frankel, G.S.; Effect of chromate on open-circuit pit growth in aluminium thin films; *Corrosion Science*, **58**, 2, 137-144 (2002).
71. Duguet, E., Morvan, F., Lelievre, H.; Brevet 0212273 : Compositions pigmentaires de particules d'aluminium métallique - Toyal Europe, CNRS, and Université Bordeaux I (2002).
72. Dixon, K. W., II. Polymerization and Depolymerization - Decomposition Rates of Organic Free Radical Initiators in Polymer Handbook - 4nd Edition (Ed. Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Pub. John Wiley & Sons, New York) Chap. II, 1999.
73. Beylerian, N.M. et coll.; Kinetics and mechanism of potassium persulfate decomposition in aqueous solutions studied by a gasometric method; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **203**, 212-218 (2002).
74. Le Bozec, N.; Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion; Thèse présentée à l'Université de Bretagne Occidentale (2000).
75. Bechthold, N. et coll.; Miniemulsion polymerization : Applications and new materials; *Macromolecular Symposia*, **151**, 549-555 (2000).
76. Poehlein, G. W., Emulsion Polymerisation in Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Ed. Kroschwitz, J. I.), pp 320-322, 1990, ISBN 0-471-51253-2; 0-471-31856-6.
77. Odian, G., Polymérisations en émulsion in La polymérisation. Principes et applications. (Ed. polytechnica) Chap. 4, pp 367-389, 1994.
78. Fontanille, M., Gnanou, Y., Polymérisations en chaîne in Chimie et physico-chimie des polymères (, Pub. Dunod, Paris) Chap. 8, pp 228-327, 2002, ISBN 2-10-003982-2.
79. Caris, C.H.M.; Polymer Encapsulation of Inorganic Submicron Size Particles in Aqueous Media; Thèse présentée à Technische Universiteit Eindhoven (1990).
80. Zirkzee, H.F.; A Novel Approach to the Encapsulation of Silica Particles; Thèse présentée à Eindhoven Technische Universiteit (1997).
81. van Herk, A. M., Encapsulation of inorganic particles in Polymeric Dispersions: Principles and Applications (Ed. Asua, J. M., Pub. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht), pp 435-450, 1997, ISBN 0-7923-4549-5.
82. Abboud, M.; Ciments pour le scellement de prothèses articulaires à base de monomères (méth)acryliques et d'alumine modifiée; Thèse présentée à l'Université Bordeaux I (1998).
83. Bourgeat-Lami, E., Organic-Inorganic Nanocomposites by Multiphase Polymerization in Dendrimers assemblies nanocomposites - Citus Book (Ed. Arshady, R., Guyot, A.), Vol. 5, pp 1461-1732, 2002, ISBN 0-9532-1875-9.
84. Furusawa, K., Kimura, Y., Tagawa, T.; Synthesis of composite polystyrene latices with silica particles in the core; *Journal of Colloid and Interface Science*, **109**, 1, 69-76 (1986).
85. Luna-Xavier J.L., Bourgeat-Lami, E., Guyot, A.; The role of initiation in the synthesis of silica/poly(methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization.; *Colloid and Polymer Science*, **279**, 947-958 (2001).
86. Caris, C.H.M. et coll.; Polymerization of MMA at the surface of inorganic submicron particles; *Brit.Polym.J.*, **21**, 2, 133-140 (1989).
87. Espiard, P., Guyot, A.; Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica : 2. grafting process onto particles; *Polymer*, **36**, 23, 4391-4395 (1995).
88. Espiard, P. et coll.; Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica : 3. Morphology and mechanical properties of reinforced films; *Polymer*, **36**, 23, 4397-4403 (1995).

89. Wu, J., Harwell, J.H., O'Rear, E.A.; Two dimensionnel solvents: kinetics of styrene polymerization in admicelles at or near saturation; *Journal of Physical Chemistry*, **91**, 623-634 (1987).
90. Caris, C.H.M. et coll.; Kinetics of (co)polymerisation at the surface of inorganic submicron particles in emulsion-like systems; *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, **35/36**, 535-548 (1990).
91. Janssen, R.Q.F.; Polymer encapsulation of titanium dioxide : efficiency, stability and compatibility; Thèse présentée à TU Eindhoven (1995).
92. Haga, Y., Watanabe, T., Yosomiya, R.; Encapsulating polymerization of titanium dioxide; *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **189**, 23-34 (1991).
93. Rapuano, R., Carmona-Ribeiro, A.M.; Supported bilayers on silica; *Journal of Colloid and Interface Science*, **226**, 299-307 (2000).
94. Scamehorn, J.F., Schechter, R.S., Wade, W.H.; Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions. I: Isomerically pure anionic surfactant; *Journal of Colloid and Interface Science*, **85**, 2, 463-478 (1982).
95. Scamehorn, J.F., Schechter, R.S., Wade, W.H.; Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions. II: Binary mixtures of anionic surfactants; *Journal of Colloid and Interface Science*, **85**, 2, 479-493 (1982).
96. Scamehorn, J.F., Schechter, R.S., Wade, W.H.; Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions. III: Binary mixtures of anionic and nonionic surfactants; *Journal of Colloid and Interface Science*, **85**, 2, 494-501 (1982).
97. Hasegawa, M., Arai, K., Saito, S.; Uniform encapsulation of fine inorganic powder with soapless emulsion polymerization; *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry*, **25**, 3117-3125 (1987).
98. Reculosa, S. et coll.; Dissymmetrical nanoparticles; *Dekker Ency. Nanosc. Nanotech.*, 943-953 (2003).
99. Jung, M., German, A.L., Fischer, H.R.; Polymerisation in lyotropic liquid-crystalline phases of dioctadecyldimethylammonium bromide; *Colloid and Polymer Science*, **279**, 105-113 (2001).
100. Jung, M. et coll.; Vesicle-polymer hybrid architectures : a full account of the parachute architecture; *Langmuir*, **16**, 3165-3174 (2000).
101. Goncalves da Silva, A.M. et coll.; Effect of the spreading procedure on the formation of cationic-anionic mixed monolayers; *Thin Solid Films*, **320**, 236-240 (1998).
102. Dubois, M. et coll.; Equation of state of a charged bilayer system: Measure of the entropy of the lamellar-lamellar transition in DDABr; *Journal of Chemical Physics*, **108**, 18, 7855-7869 (1998).
103. Carmona-Ribeiro, A.M., Midmore, B.R.; Synthetic bilayer adsorption onto polystyrene microspheres; *Langmuir*, **8**, 3, 801-806 (1992).
104. Andrews, R. J., Grulke, E. A., IV. Solid State Properties - Glass Transition Temperatures of Polymers *in* Polymer Handbook - 4nd Edition (Ed. Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Pub. John Wiley & Sons, New York) Chap. VI, p 193, 1999, ISBN 0-471-16628-6.
105. Aymonier-Marçais, A.; Modélisation d'adhésifs sensibles à la pression. Corrélations structure-propriétés de tack de copolymères acryliques synthétisés par voie radicalaire en émulsion.; Thèse présentée à l'Université Bordeaux I (2001).
106. Beuermann, S. et coll.; Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerisation, 3 : Propagation rate coefficients for alkyl methacrylates; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **201**, 1355-1364 (2000).
107. Weidisch, R. et coll.; Mechanical properties of weakly segregated block copolymers. Part 4 : Influence of chain architecture and miscibility on tensile properties of block copolymers; *Journal of Materials Science*, **35**, 1257-1268 (2000).
108. Weidisch, R. et coll.; Correlation between phase behavior and tensile properties of diblock copolymers; *Macromolecules*, **32**, 3405-3411 (1999).
109. Shiomi, T. et coll.; Dependence of Flory-Huggins X parameters on the copolymer composition for solutions of poly(methyl methacrylate-ran-n-butyl methacrylate) in cyclohexanone; *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **34**, 2599-2606 (1996).
110. Saby-Dubreuil, A.C. et coll.; Glass transition induced by solvent desorption for statistical MMA/nBMA copolymers. Influence of copolymer composition.; *Polymer*, **42**, 1383-1391 (2001).
111. Lovell, P. A., Batch and Semi-batch Processes *in* Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers (Ed. Lovell, P. A., El-Aasser, M. S., Pub. John Wiley & Sons, Chichester) Chap. 7, pp 239-275, 1997, ISBN 0-471-96746-7.
112. Dimonie, V. L. et coll., Control of particle morphology *in* Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers (Ed. Lovell, P. A., El-Aasser, M. S., Pub. John Wiley & Sons, Chichester) Chap. 9, pp 293-326, 1997, ISBN 0-471-96746-7.
113. Hu, R., Dimonie, V.L., El-Aasser, M.S.; Preparation and Characterization of poly(butadiene-stat-styrene) / poly(styrene-stat-acrylonitrile) Structured Latex Particles; *Journal of Applied Polymer Science*, **64**, 1123-1134 (1997).

114. Greenley, R. Z., II. Polymerization and Depolymerization - Free radical copolymerization reactivity ratios *in* Polymer Handbook - 4nd Edition (Ed. Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Pub. John Wiley & Sons, New York) Chap. II, 1999.
115. Habi,A., Djadoun,S.; Study of miscibility of poly(styrene-co-methacrylic acid) with copolymers of isobutyl methacrylate containing a basic monomer; *European Polymer Journal*, 35, 483-489 (1999).
116. Ruzette,A.V.G. et coll.; Phase behavior of diblock copolymers between styrene and n-alkyl methacrylates; *Macromolecules*, 31, 8509-8516 (1998).

Annexe 2 : Liste des Figures

Figure 1 : Représentation schématique d'une chaîne de production de poudres d'aluminium. (Source : Toyal Europe).....	11
Figure 2 : Représentation d'un broyeur à billes (au centre) utilisé pour passer d'une poudre d'aluminium (cliché MEB de gauche) à des pigments aluminium (cliché MEB de droite).....	12
Figure 3 : Représentation schématique d'une ligne de production de pâte d'aluminium (début de ligne en bas à gauche – flux de produit en trait bleu). (Source : Toyal Europe).....	13
Figure 4 : Observations MEB de pigments de différentes morphologies. A gauche : pigments lamellaires (grade 8161). A droite : pigments lenticulaires (grade F795).	13
Figure 5 : Réflexion de la lumière par les pigments dans un film de peinture. A gauche : des pigments désordonnés. Au centre : un grade pelliculant. A droite : un grade non pelliculant.	14
Figure 6 : Variation des principales caractéristiques optiques des pigments aluminium en fonction de leur granulométrie.....	15
Figure 7 : Structure d'une peinture unie (à gauche) ou d'une peinture métallisée (à droite) pour l'automobile...16	
Figure 8 : Schéma de principe de formation des polluants et de leurs retombées. (Source : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA)).....	17
Figure 9 : Les différentes sources d'émission de COV en France (Sources : CITEPA(11) – European Solvents Industry Group – http://www.esig.info/docs/16-4-frenv.pdf – visité le 20/12/2004).....	18
Figure 10 : Evolution comparée du marché européen des différents types de peinture depuis 1990 et estimation jusqu'en 2010. (Source : Brochure du Conseil Européen de l'industrie des peintures, des encres d'imprimeries et des couleurs d'arts).	20
Figure 11 : Evolution du marché mondial des peintures poudres de 1998 à 2003 et perspectives jusqu'en 2008. (Source : Brochure du Conseil Européen de l'industrie des peintures, des encres d'imprimeries et des couleurs d'arts).	20
Figure 12 : Etapes successives de la production de peinture en poudre. (Source : Freilacke – http://www.freilacke.de/index.html?url=/deutsch/content/produkte/pulverlacke/herstellung.htm – visité le 05/01/2005)	23
Figure 13 : Incidence du type de peinture sur la régularité du film de peinture par application de peinture poudre (à gauche) et de peinture liquide (à droite). (Source : GOTS n°720(24))	23
Figure 14 : Clichés MEB de pigments PCF (grade PCF7130)	32
Figure 15 : Clichés MEB de pigments PCZ (grade PCZ7130)	32

Figure 16 : Schéma de principe de formation de la bicouche hydrophobe acide gras/tensioactif en surface des particules.	35
Figure 17 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau à 25°C. (Source : Pourbaix(60)).	45
Figure 18 : Structure de la surface de l'aluminium et les différentes couches qui la composent. (Source : Vargel(3)).	46
Figure 19 : à gauche : a- Evolution de la vitesse de dissolution de l'alumine dans l'eau en fonction du pH. A droite : b- Influence de la nature des acides et des bases sur la corrosion de l'aluminium 1100. (Source : Vargel ⁽³⁾).	47
Figure 20 : Mécanisme de la corrosion par piqûres. (Source : Vargel ⁽³⁾).	49
Figure 21 : Schéma du dispositif de dégazage permettant de mesurer la quantité de gaz produite (en haut). Schéma du positionnement des dispositifs de mesure sous agitation (en bas).	52
Figure 22 : Evolution du logarithme du rapport C/C_0 en fonction de la température ($C_0 \approx 1,2.10^{-2}$ mol/L) et régressions linéaires calculées pour chaque température avec leurs équations.	53
Figure 23 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de paillettes d'aluminium en présence de différentes proportions de diverses espèces soufrées.	55
Figure 24 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de paillettes d'aluminium en présence de différentes proportions de persulfate de potassium.	56
Figure 25 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de paillettes d'aluminium en présence d'ions persulfate de différentes espèces chimiques en rapport massique de 3 et 10%.	57
Figure 26 : Evolution du pH d'une solution d'eau déminéralisée en fonction de la concentration en persulfate d'ammonium ou de potassium.	57
Figure 27 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de paillettes d'aluminium en présence de différentes proportions de persulfate de potassium comprises entre R=0,25 et 5%.	58
Figure 28 : Evolution du pH d'une solution aqueuse de persulfate en fonction de la concentration molaire en ions persulfate en présence ou non de pigments aluminium à 25°C.	60
Figure 29 : Evolution du pH en fonction du temps à concentration comprise entre 0,18 et 0,2 mol/L en persulfate à 25°C.	60
Figure 30 : Evolution du pH de la solution en fonction du temps à différentes proportions en persulfate en présence de pigments (20g/L) à 25°C.	61
Figure 31 : Observations MEB de pigments ayant subi un test de gassing à différentes proportions en persulfate de potassium.	62
Figure 32 : Observations MEB de pigments ayant subi un test de gassing après un dégazage important.	63

Figure 33 : Courbes granulométriques (répartition en surface) de pigments ayant subi un test de gassing à différentes proportions en persulfate.....	64
Figure 34 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS en présence de persulfate de potassium à R=10% et à même concentration (15g/L).....	65
Figure 35 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS en présence de persulfate de potassium à R'=0,0365 g/m² et à même concentration (15g/L).....	66
Figure 36 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS rapportées par unité de surface d'aluminium en présence de persulfate de potassium à même surface développée par litre de solution (58 m²/L) et à différents rapports R' (R' égaux pour les courbes en traits pleins uniquement).....	66
Figure 37 : Représentation à différents temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS en présence de persulfate de potassium en fonction de la surface d'aluminium développée par litre de solution et à concentration en persulfate par unité de surface d'aluminium égale à 0,0365 g/m².....	67
Figure 38 : Représentation à différents temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage à 50°C de paillettes des grades 7620NS, 7640NS et 7678NS en présence de persulfate de potassium en fonction de la concentration en persulfate par unité de surface d'aluminium et à surface d'aluminium développée par litre de solution égale à 58 m²/L.....	67
Figure 39 : Evolution dans le temps de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de pigments aluminium en présence de différentes proportions de persulfate de potassium comprises entre R=0,5 et 5,6%.....	68
Figure 40 : Evolution du pH de la solution en fonction du temps suivant le rapport massique persulfate/aluminium et la température.....	69
Figure 41 : Observations MEB lors de l'évolution du pH de la solution en fonction du temps suivant le rapport massique persulfate/aluminium et la température.....	70
Figure 42 : Evolution de la concentration C en persulfate en fonction de la température et comparaison en présence de pigments (R=5%).....	71
Figure 43 : Schématisation de l'évolution du pH et comparaison avec le déroulement du test de dégazage dans le cas d'une dispersion de pigments en présence de persulfate (R=5%) à 50°C.....	72
Figure 44 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution des pigments aluminium du grade 7601NP mis en contact avec une solution aqueuse de persulfate à faible concentration (R<0,5%).....	73
Figure 45 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution des pigments aluminium du grade 7601NP mis en contact avec une solution aqueuse de persulfate telle que R soit proche de 1%.....	74

Figure 46 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution des pigments aluminium du grade 7601NP mis en contact avec une solution aqueuse de persulfate telle que R soit élevé ($R > 1\%$).....	74
Figure 47 : Représentation schématique hypothétique des phénomènes intervenant à la surface de l'aluminium en présence de persulfate. A gauche : oxydation de l'aluminium et migration des protons. A droite : proposition de mécanisme de piqûration.....	75
Figure 48 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution des pigments aluminium du grade 7601NP mis en contact avec une solution aqueuse de persulfate telle que R soit élevé ($R > 1\%$).....	76
Figure 49 : Représentation schématique hypothétique de l'évolution dans le temps de la structure des pigments aluminium du grade 7601NP en fonction du rapport massique persulfate/aluminium.	77
Figure 50 : Schématisation de l'évolution du pH d'une dispersion de pigments du grade 7601NP en fonction du temps à différentes concentrations en persulfate (absence de persulfate / $R=0,4\%$ / 1,5% / 15% / 100% persulfate de potassium)	77
Figure 51 : Représentation schématique d'un système de polymérisation en émulsion	84
Figure 52 : Réactions mises en jeu lors d'une polymérisation radicalaire.....	86
Figure 53 : Schéma de principe de l'encapsulation de particules par polymérisation en émulsion après modification de leur surface. (D'après Van Herk ⁽⁸¹⁾)	88
Figure 54 : Schéma de principe de la dispersion de particules par formation d'une monocouche de tensioactif sur une particule hydrophobe (à gauche), d'une bicouche de tensioactif sur une particule non traitée (au centre) ou d'une bicouche mixte sur une particule traitée pour être hydrophobe (à droite).....	89
Figure 55 : Identification sur des clichés MEB de l'encapsulation de pigments aluminium par hétérocoagulation de particules polymère dans le procédé de Batzilla (à gauche) et de Morvan (au centre et à droite).	91
Figure 56 : Les différentes étapes de l'application de formulations solvantées à l'aide d'un Dr Blade.	95
Figure 57 : Représentation du système de coloration CIELab et de ses différentes composantes.....	95
Figure 58 : Evolution de la distribution granulométrique (répartition en surface) au cours de la substitution de solvant sur un grade gros (type 7601NP) et un grade fin (type SD80). Comparaison après séchage à l'étuve.	98
Figure 59 : Evolution des coordonnées colorimétriques en fonction du taux de solide lors du séchage, après substitution PM/tensioactif, sur un grade gros (type 7601NP – application en formulation bleue).....	98
Figure 60 : Evolution de la distribution granulométrique (répartition en surface) en fonction du taux de solide lors du séchage, après substitution PM/tensioactif, sur grade intermédiaire (type 5422NS).....	98
Figure 61 : Evolution de la composante colorimétrique -b en fonction du taux de solide lors du séchage, après substitution PM/tensioactif, sur grade intermédiaire (type 5422NS – application en formulation bleue).....	99
Figure 62 : Evolution de la conductivité de dispersions pigmentaires en fonction de la concentration massique en tensioactif.	100

Figure 63 : Evolution de l'écart de conductivité de dispersions pigmentaires par rapport à la conductivité à concentration nulle en tensioactif en fonction de la concentration massique en tensioactif.	100
Figure 64 : Photo du dispositif de polymérisation utilisé.....	101
Figure 65 : Formule chimique de deux tensioactifs de type ammonium quaternaire présentant des chaînes de longueurs différentes.	103
Figure 66 : Représentation schématique de l'encapsulation des particules d'aluminium par un système multicouche idéal (échelle arbitraire).	105
Figure 67 : Représentation schématique de l'organisation des molécules en surface des pigments aluminium pour expliquer les phénomènes de floculation (par adsorption de monocouche de DDAB en bas et de bicouches en haut).....	106
Figure 68 : Différents types de profils de concentration en monomère pour le cas d'une alimentation à débit constant.	125
Figure 69 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de particules encapsulées en solution aqueuse à pH=9 et 60°C en fonction de la proportion de persulfate utilisée (la composition en polymère se situe entre 11 et 14% pour tous les échantillons).....	131
Figure 70 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite lors des tests de dégazage de particules encapsulées en solution aqueuse à pH=9 et 60°C en fonction de la nature de l'amorceur utilisé.....	132
Figure 71 : Chromatogrammes SEC de polymère encapsulant. A gauche : encapsulation avec un profil d'alimentation en 11 échelons de 100/0 à 0/100 en EHMA/MMA (PJ006). A droite : encapsulation par ajout de MMA (PJ014).....	134
Figure 72 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments au cours de la réaction de polymérisation lors de l'ajout du profil de concentration représenté (tensioactif en gris, amorceur en orange, MMA en violet et mélange EHMA/MMA de proportion volumique X/Y en violet hachuré vert).....	135
Figure 73 : Résultats des analyses chromatographiques et observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments au cours de la réaction de polymérisation lors de l'ajout du profil de concentration représenté (tensioactif en gris, amorceur en orange, MMA en violet).....	138
Figure 74 : Angles de mesure par rapport à l'angle d'incidence et évolution du profil de luminosité mesuré.....	140
Figure 75 : Mesure de la luminosité à différents angles au moyen de l'X-Rite. Comparaison entre le grade industriel PCF et un produit encapsulé en milieu aqueux (P077).	141

Annexe 3 : Liste des Tableaux

Tableau 1 : Les différents types de pigments et leurs interactions avec la lumière.....	9
Tableau 2 : Exemples de systèmes de poudre usuels. (Source : Misev(16)).	22
Tableau 3 : Types de réactifs adsorbés en surface de l'aluminium pour l'encapsulation.	31
Tableau 4 : Réactifs utilisés dans le procédé PCF®.....	32
Tableau 5 : Caractéristiques du produit PCF obtenu à partir du grade 7601NP.	33
Tableau 6 : Réactifs utilisés dans les procédés d'encapsulation en milieu aqueux.....	35
Tableau 7 : Récapitulatif des différents procédés d'encapsulation existants.....	36
Tableau 8 : Tableau des réactions de décomposition du persulfate suivant le pH.	53
Tableau 9 : Tableau des potentiels standards des différents couples redox pouvant intervenir.....	54
Tableau 10 : Réactions mises en jeu suivant le milieu.	54
Tableau 11 : Données physico-chimiques sur des amorceurs de polymérisation radicalaire.....	104
Tableau 12 : Données sur différents monomères méthacryliques et leurs polymères associés.	104
Tableau 13 : Quantités de réactifs utilisés lors de la première série de manipulations et caractérisation du produit obtenu afin de dégager les premières tendances.	108
Tableau 14 : Clichés MEB montrant l'influence de la nature et de la quantité de monomère sur la morphologie de la couche polymère formée en surface de pigments aluminium.	110
Tableau 15 : Observations MEB de particules encapsulées et des mêmes particules après lavage à l'acétone....	112
Tableau 16 : Différence de texturation entre couche d'oxyde et couche polymère	113
Tableau 17 : Observations MEB d'une particule encapsulée (à gauche) et d'une particule où le polymère a été dissous après mélange dans du 2-butoxyéthanol.	114
Tableau 18 : Exemples de clichés MEB montrant des particules encapsulées agglomérées sur le refus au 200µm (a.) ou le passant au 200µm (b.).....	115
Tableau 19 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion de polymérisation obtenus. Influence de la nature de la quantité d'amorceur ajoutée initialement.....	117
Tableau 20 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence de la nature de l'ajout de monomère.	117
Tableau 21 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence des ajouts complémentaires d'amorceur.....	118

Tableau 22 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence du mélange de monomère.....	118
Tableau 23 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence du rapport volumique EHMA/MMA (Rq : Température de polymérisation = 90°C).....	118
Tableau 24 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence de la quantité employée lors des ajouts complémentaires.....	118
Tableau 25 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence des ajouts complémentaires et de la nature de l'ajout (le cas spécifique de l'AIBN est indiqué).	119
Tableau 26 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence de la quantité d'amorceur ajoutée et de la nature du monomère polymérisé.	119
Tableau 27 : Présentation des conditions expérimentales et des taux de conversion obtenus. Influence de la température de polymérisation.	119
Tableau 28 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Influence de la quantité initiale de persulfate.	120
Tableau 29 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Influence de la quantité initiale de persulfate associée à la nature des ajouts suivants.....	120
Tableau 30 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Influence de la quantité initiale de persulfate associée à la nature des ajouts suivants.....	121
Tableau 31 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Influence de la nature des monomères.....	121
Tableau 32 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'oxydation. Différentes conditions adéquates pour minimiser l'oxydation.	121
Tableau 33 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'encapsulation en présence de réticulant. Influence de la présence de réticulant.....	122
Tableau 34 : Présentation des conditions expérimentales et de l'écart granulométrique résultant de l'encapsulation en présence de réticulant. Influence de la proportion de BMA. (Le rapport 1^{er} ajout de persulfate/Aluminium est égal à 1% et le rapport monomère/aluminium à 15%).	122
Tableau 35 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés suivant la nature du second monomère ajouté.....	123
Tableau 36 : Rapports de réactivités entre monomères⁽¹¹⁴⁾.	124
Tableau 37 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés dans le cas où 2 monomères sont ajoutés avec 3 échelons de composition de même durée (les pourcentages volumiques de chaque échelon sont indiqués entre parenthèses).....	125

Tableau 38 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés dans le cas où 2 monomères sont ajoutés avec 3 échelons de composition suivant des conditions spécifiques.	126
Tableau 39 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés dans le cas où 2 ou 3 monomères sont ajoutés avec 3 échelons de composition suivant des conditions spécifiques.	127
Tableau 40 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés par le couple EMA/MMA.	128
Tableau 41 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés par ajout d'un gradient du couple EHMA/MMA (zoom en bas).	128
Tableau 42 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés en fonction de la quantité de polymère formée lors de l'ajout d'un gradient du couple EHMA/MMA.	129
Tableau 43 : Observations MEB de la morphologie de la couche polymère formée en surface des pigments encapsulés en présence d'amorceur hydrophobe.	132
Tableau 44 : Evolution de la masse molaire des macromolécules mesurée par SEC en fonction des conditions opératoires.	134
Tableau 45 : Observations MEB de particules encapsulées présentant des défauts dans la couche polymère (zoom en bas).	139
Tableau 46 : Caractéristiques des produits appliqués en peinture poudre.	141

Résumé :

La forte croissance du marché des peintures en poudre nécessite le développement de nouvelles matières de charges compatibles, et notamment de grades de pigments aluminium spécifiques pour obtenir des effets métallisés intéressants. Pour ce faire, l'enrobage des pigments dans une couche polymère est une stratégie éprouvée.

Cette étude a permis de montrer qu'un nouveau type de traitement simple et propre, en milieu aqueux, est possible grâce à l'utilisation d'un réactif qui joue un double rôle : les ions persulfate permettent, en effet, dans un premier temps d'inhiber la corrosion de l'aluminium par passivation, puis d'amorcer la réaction de polymérisation de monomères acryliques. La mise en oeuvre de conditions de réaction spécifiques permet alors de limiter l'agglomération des particules et de former une couche polymère homogène et uniforme garantissant des effets optiques optimaux.

En ce qui concerne l'interaction entre persulfate et aluminium, nous avons mis en évidence une réaction d'oxydation par le persulfate. Son effet est croissant avec le rapport massique *ions persulfates / aluminium* et des conditions optimales ont été déterminées sur le grade de pigments étudié. Enfin un mécanisme a été proposé pour rendre compte des résultats obtenus lors des tests de dégazage (*gassing*), du suivi du pH et des observations en microscopie électronique à balayage (MEB).

Pour la phase d'encapsulation, une méthode de préparation des pâtes pigmentaires a été mise au point par substitution du solvant initial (white spirit) par un solvant miscible dans l'eau, afin de pouvoir les y disperser. Ensuite, le calcul des taux d'avancement de réaction, les mesures granulométriques, les observations MEB et les analyses chromatographiques ont permis de distinguer plusieurs phases dans le processus d'encapsulation. Une première phase, longue, où les particules en formation viennent s'adsorber en surface des pigments, puis leur croissance jusqu'à former un film polymère par coalescence. Pour ce faire, l'utilisation d'un tensioactif spécifique, des ajouts séquentiels ou continus de persulfate, l'ajout d'un mélange monomère plutôt hydrosoluble et contenant donc principalement du méthacrylate de méthyle (MMA) couplé à une faible quantité de monomère formant un polymère plutôt filmogène nous semblent être le meilleur compromis.

Mots-Clés : Encapsulation – Polymérisation en émulsion – Aluminium – Particules micrométriques – Passivation – Persulfate – MMA – Peinture poudre métallisée

Abstract :

The high increase of powder coating market induce development of new compatible fillers, and especially specific aluminium pigment grades to obtain high metallic effects. Therefore, polymer encapsulation of pigments appears as a good strategy.

In this study, a new simple and environmentally-friendly process in aqueous media is developed by the use of peroxodisulfate ions. First, these anions inhibit the aluminium corrosion by passivation, and then, they initiate the methacrylates polymerisation. Particles agglomeration limitation and uniform polymer layer formation, which result in optimal optic effects, are obtained by specific reaction conditions.

Concerning peroxodisulfate and aluminium interactions, an oxidation reaction has been identified. Optimal conditions have been found on a specific aluminium pigment grade and an interaction mechanism has been proposed to explain passivation at low rate and complete oxidation at larger rate, observed by gassing tests, pH evolution and scanning electron microscopy.

To disperse aluminium pigments in water, paste solvent (white spirit) is exchanged by water-miscible solvent. Polymerisation rate determination, laser granulometry evolution, SEM micrographs and chromatography analysis enabled us to distinguish different steps during the encapsulation process. The first, long, step is characterized by polymer particles formation and adsorption on the aluminium surface. Then, the polymer particles grow at the surface until their coalescence forming a film. Therefore specific reactants and conditions have been used as a specific surfactant, a sequential or continuous persulfate solution addition, a monomer mixture containing principally methyl methacrylate for its hydrosolubility and a small amount of hydrophobic monomer to increase film-forming ability.

Keywords : Encapsulation – Emulsion polymerization – Aluminium – Micrometer-sized particles – Passivation – Peroxodisulfate – MMA – Metallic powder coating

2005

Encapsulation de pigments aluminium par un revêtement polymère pour une application peinture poudre

Nicolas Doreau