

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**



Université 08 mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie  
Département de génie des procédés

## **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## **MAGISTER**

---

# **ÉTUDE DE LA MICROENCAPSULATION ET CARACTERISATION D'UNE PEINTURE**

---

Filière : Génie des procédés  
Option : Génie des Matériaux  
Année **2010**

Par  
**FERDENACHE HADRIA**

**Directeur de mémoire:**

**M<sup>r</sup>. M.H. BENHAMZA**

**Devant le Jury :**

<b>H. SATHA</b>	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma.	<b>Président</b>
<b>M.H. BENHAMZA</b>	M.C. Univ. 08 Mai 1945 Guelma.	<b>Rapporteur</b>
<b>A Med AFFOUNE</b>	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma.	<b>Examineur</b>
<b>RACHID MERDES</b>	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma.	<b>Examineur</b>
<b>A.R.NEMAMCHA</b>	M.C. Univ. 08 Mai 1945 Guelma.	<b>Examineur</b>

## REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire central à l'entreprise nationale algérienne de la peinture ENAP Souk Ahras, alors je tiens à remercier Monsieur **HAMDANI** le directeur de l'entreprise pour ces conseils, son orientation et son aide, ainsi que tout le personnel du laboratoire central.

Je remercie Monsieur **Mohamed Elhoucine BENHAMZA** pour son encadrement, pour son aide scientifique, pour sa constante disponibilité, ces conseils et sa patience et pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail.

Monsieur le professeur **Hamid SATHA** a accepté de présider ce jury et de juger mon travail et je le remercie.

Monsieur le professeur **Rachid MERDES** me fait honneur en acceptant d'être examinateur de ce travail Je le remercie.

Je suis honoré de la présence de Monsieur le professeur **Abed Mouhamed AFFOUNE** et Monsieur **Abd Elrafik NEMAMCHA** maître de conférence pour leur participation à ce jury.

Sans oublier de remercier avec chaleur monsieur **Malek BENJABALAH** Je lui témoigne toute ma gratitude pour son aide et ces conseils précieux durant toute la période de ma recherche.

Je tien aussi à remercier monsieur le professeur **Rabah OUMMEDOUR**, et madame **NIGRI Soraya** pour leurs aide très précieuse concernant la spectrométrie infrarouge.

Je remercie également très chaleureusement ma très chère amie **O. BECHERI** pour ces conseils et son aide.

Sans oublier de remercier Madame **AMIRA** pour son aide concernant la chromatographie liquide 'HPLC' et aussi monsieur **KADRI**.

J'associe à ces remerciements aussi monsieur **Nemouchi**, monsieur **Derabla**, **Hassiba** et toutes les personnes qui m'ont aidé de proche ou de loin pour réaliser ce travail.

Un grand merci pour mes amis, pour leur complicité et pour leur amitié.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance, ainsi que pour leur patience et leur amour. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

## SOMMAIRE

Liste des symboles.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	Iii

<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
-----------------------------------	-----------

### **Chapitre I : Microencapsulation**

I.1-Introduction.....	03
I.2-Généralités sur la microencapsulation.....	03
I.2.1-Structure, fonctions et modes d'action des microparticules.....	03
I.2.2-Différents procédés de microencapsulation.....	05
I.2.2.1- Procédés physico-chimiques.....	06
I.2.2.2-Procédés chimiques.....	11
I.3- Applications de la microencapsulation.....	13

### **Chapitre II: Polymères**

II.1-Historique.....	15
II.2-Définition d'un polymère.....	16
II.2.1-Copolymères et alliages.....	16
II.2.2-Polymères norganiques.....	17
II.3-Structure et propriétés des polymères.....	18
II.3.1-Morphologie des macromolécules.....	18
II.3.2-Critères chimiques de classification des plastiques.....	19
II.3.3-Structure amorphe, cristalline.....	20
II.4-Mécanismes de polymérisation.....	20
II.4.1-Réaction de polymérisations.....	20
II.4.2-Polyaddition et polycondensation.....	23
II.5- Procédés de polymérisation.....	24
II.5.1- Polymérisation en masse.....	24

II.5.2-La polymérisation en solution.....	24
II.5.3-La polymérisation en suspension.....	24
II.5.4-La polymérisation en émulsion.....	25
II.5.5-La polymérisation en phase gazeuse.....	25
II.5.6-La polymérisation interfaciale.....	25

### **Chapitre III: Polymérisation en émulsion et l'encapsulation**

III.1-Mécanisme de polymérisation en émulsion.....	26
III.2-Encapsulation par polymérisation en émulsion sans tensioactif.....	30
III.3-Encapsulation par polymérisation en émulsion avec tensioactif.....	30
III.4-Principe et description du système d'encapsulation.....	33

### **Chapitre IV: Peintures**

IV.1-Définition de la peinture.....	35
IV.2-Composition de la peinture.....	35
IV.3-Types de peintures.....	38
IV.4-Type de peinture suivant le mode de formation de film.....	40
IV.5-Fabrication d'une peinture.....	41
IV.6-Différents gammes de peintures.....	42

### **Chapitre V: Méthodes expérimentales**

V.1-Introduction.....	43
V.2-Détermination de l'extrait sec.....	43
V.3-Détermination de la masse volumique.....	44
V.4-Détermination de la viscosité Brookfield.....	44
V.5-Diffractométrie de rayon X.....	45
V.6-Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	48
V.7-Chromatographie phase liquide à haute performance.....	50
V.8-Microscope électronique à balayage M.E.B.....	53
V.9- Procédé d'encapsulation.....	57

## **Chapitre VI: Résultats et Discussions**

VI.1-Introduction.....	59
VI.2-Caractérisation de la peinture.....	59
VI.2.1-Détermination de l'extrait sec.....	59
VI.2.2--Détermination de la masse volumique.....	60
VI.2.3-Détermination de la viscosité Brookfield.....	61
VI.2.4-Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	61
VI.2.5-Diffraction des rayons X.....	63
VI.2.6-Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	67
VI.2.7-Conclusion.....	68
VI.3-Procédé de la microencapsulation.....	68
VI.3.1- Etude de l'effet des tensioactifs.....	68
VI.3.2- Etude de l'effet des pigments.....	69
VI.3.3- Modification de monomère.....	70
VI.3.4- Modification du protocole.....	71
VI.3.5-Traitement de surface.....	71
VI.3.6-Microscope électronique à balayage (MEB).....	74
VI.3.7-Conclusion .....	77
<b>Conclusion générale</b> .....	78
<b>Références bibliographiques</b> .....	80
<b>Annexe</b> .....	
<b>Résumé</b> .....	

## Liste des symboles:

**CMC:** Concentration micellaire critique.

**SDS:** Dodécylsulfate de sodium

**DODAB:** Dioctadécyldiméthylammonium.

**AVM:** Acétate de vinyle

**MMA:** Méthacrylate de méthyle

**A.A:** Acide acrylique

**Helmol:** Nonyl phenol éthoxyl

**Seccosol:** Dioctyl sodium sulfosuccinate

**Natrozol:** Hydroxy ethyl cellulose

**A.M:** Agent mouillant

**C.P:** Colloïde protecteur

**A.T:** Agent tampon

**KPS:** Persulfate de potassium

**NaPS:** Persulfate de sodium

**E.S:** Extrait sec.

**MR:** Monomère résiduel.

**MV:** Masse volumique

**D:** Densité

**V:** Viscosité

**$\lambda$ :** Longueur d'onde

**$\theta$ :** Angle de rotation

**$d_m$ :** Distance interréticulaire

**I:** intensité

**DRX:** Diffraction des rayons X

**IRTF:** Infra rouge à transformer de fourrier

**HPLC:** Chromatographie phase liquide à haute performance.

**MEB :** Microscope électronique à balayage.

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Deux types de morphologie de particules obtenues par procédés d'encapsulations.....	4
<b>Figure I. 2:</b> Principe de l'encapsulation par coacervation .....	7
<b>Figure I. 3:</b> Schéma du procédé de microencapsulation par évaporation de solvant pour principe actif solide ou soluble dans la solution de polymère.....	9
<b>Figure I.4:</b> Schéma du procédé de microencapsulation par évaporation de solvant pour principe actif non soluble dans la solution de polymère .....	10
<b>Figure I.5:</b> Schéma de principe de la microencapsulation par polymérisation interfaciale.....	11
<b>Figure I.6:</b> Mécanisme de formation des microparticules par polymérisation interfaciale.....	12
<b>FigureIII. 7:</b> Représentation schématique d'un système de polymérisation en émulsion.....	27
<b>FigureIII.8:</b> Principales réactions mises en jeu lors d'une polymérisation radicalaire.....	28
<b>Figure III.9:</b> Représentation schématique d'une particule inorganique dispersée en phase aqueuse par formation (a-) d'une bicouche de tensioactif ou (b-) d'une bicouche mixte molécule hydrophobe/tensioactif.....	31
<b>Figure III.10:</b> Formule chimique du tensioactif (SDS) et le tensioactif (DODAB).....	32
<b>Figure III.11 :</b> Représentation schématique d'un système "idéale" d'encapsulation par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion.....	34
<b>FigureIV. 12:</b> Différentes étapes de la fabrication d'une peinture.....	41
<b>Figure V.13 :</b> Appareil de diffractométrie des rayons X type X'Pert PRO.....	45
<b>Figure V.14 :</b> Schéma de diffraction des rayons X.....	46
<b>Figure V.15 :</b> Schéma de principe d'un goniomètre « $\theta - 2\theta$ », montage en réflexion.....	48
<b>Figure V.16 :</b> Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	49
<b>Figure V.17 :</b> Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	49
<b>Figure V.18 :</b> Chromatographie liquide à haute performance HPLC type Shimadzu.....	50
<b>Figure V.19:</b> Schéma de principe d'une chaîne d'HPLC.....	51
<b>Figure V.20:</b> Ensemble des radiations pouvant être émis lors de l'interaction entre le faisceau d'électron d'échantillon.....	54
<b>Figure V.21:</b> Microscope électronique à balayage (MEB) type Philips XL30.....	55
<b>Figure V.22:</b> Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X.....	56
<b>Figure V.23 :</b> Dispositif de polymérisation .....	57

<b>Figure VI. 24 :</b> Peinture " <i>InterFlek Multi Color</i> " sous microscope optique .....	59
<b>Figure VI. 25:</b> Spectre IR des échantillons de la phase solide du peinture encapsulée (à T=1000°C et à T=750°C).....	62
<b>Figure VI.26 :</b> Spectre IR du distillat (phase liquide du peinture) .....	62
<b>Figure VI.27 :</b> Spectres DRX de la pâte d'une peinture " <i>InterFleck</i> " incinérés à T=1000°C.....	63
<b>Figure VI.28 :</b> Spectres DRX de la pâte d'une peinture " <i>InterFleck</i> " incinérés à T=800°C.....	64
<b>Figure VI.29:</b> Spectres DRX de la pâte d'une peinture " <i>InterFleck</i> " incinérés à T=700°C.....	64
<b>Figure VI.30 :</b> Chromatogramme du distillat de la phase liquide de la peinture.....	67
<b>Figure VI.31:</b> Chromatogramme du White spirit .....	67
<b>Figure VI.32:</b> Aspect de l'échantillon d'essai 01 .....	69
<b>Figure VI.33:</b> Aspect de l'échantillon d'essai 02 .....	69
<b>Figure VI.34:</b> Aspect de l'échantillon d'essai 02 .....	71
<b>Figure VI.35 :</b> Spectre IR de l'échantillon traité par polysaccharide .....	72
<b>Figure VI.36:</b> Aspect de l'échantillon de l'essai 01 sous microscope optique.....	73
<b>Figure VI.37 :</b> Spectre IR de l'échantillon utilisons UNIVERA.....	74
<b>Figure VI.38 :</b> Oxyde de fer pur sous microscope électronique à balayage(MEB).....	75
<b>Figure VI.39 :</b> Oxyde de fer encapsulé en utilisant polysaccharide sous microscope électronique à balayage(MEB).....	75
<b>Figure VI.40 :</b> Oxyde de fer encapsulé en utilisant <i>Univera</i> sous microscope électronique à balayage(MEB).....	76

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Classification des procédés de microencapsulation .....	06
<b>Tableau I.2:</b> Polymères, solvants et agents de coacervation couramment employés dans les méthodes d'encapsulation par coacervation .....	07
<b>Tableau I.3:</b> Principaux polymères formés par polymérisation interfaciale .....	13
<b>Tableau VI.4:</b> Calcul de $d_m$ pour le spectre01 T=1000°C .....	65
<b>Tableau VI.5:</b> Calcul de $d_m$ pour le spectre02 T=800°C .....	66
<b>Tableau VI.6:</b> Calcul de $d_m$ pour le spectre03 T=700°C .....	66

# *Introduction générale*

## **Introduction**

Les peintures et revêtements représentent actuellement un secteur d'activité en forte expansion.

Dans la littérature récente [23], plusieurs processus ont été décrits pour synthétiser des particules. La technique d'encapsulation de polymère est de plus en plus populaire car les particules de polymère encapsulé offre des applications très intéressante.

Pigments encapsulés sont impliqués dans la fabrication de produits cosmétiques, les encres et les peintures pour améliorer la compatibilité entre le remplisseur et le liant. Le procédé d'encapsulation est d'un intérêt particulier dans les industries pharmaceutiques et l'agriculture pour produire des produits à libération contrôlée, comme les pesticides et les médicaments encapsulés. Les technologies d'encapsulation ont mis au point pour réduire la toxicité, masquer le goût et l'odeur, et d'améliorer la stabilité du produit encapsulé.

L'objectif principal de cette recherche concernait la mise au point de cette nouvelle peinture appelée "InterFleck multicolor" fabriquée par le procédé de la microencapsulation, ce procédé qui a plusieurs avantages décorative, protectrice ....etc.

Deux voies ont été explorées dans cette étude:

- La caractérisation de cette nouvelle peinture par plusieurs techniques.
- L'élaboration de cette peinture par procédé de la microencapsulation.

Les chapitres seront présentés comme suit :

*Premier chapitre* : Etat de l'art sur la MICRO-ENCAPSULATION, les différents procédés et leurs applications.

*Deuxième chapitre* : Généralités sur les polymères et les procédés de polymérisation.

*Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture*

*Troisième chapitre* : Procédé le plus utilisé dans l'industrie pour la MICRO-ENCAPSULATION qui est dérivé de la polymérisation en émulsion.

*Quatrième chapitre* : Composition, fabrication et différents types et applications de la peinture.

*Cinquième chapitre* : Présentation des différentes techniques et procédés expérimentales utilisés dans ce travail.

*Sixième chapitre* : Résultats et interprétations pour la caractérisation et l'élaboration de la peinture.

Enfin une conclusion générale pour conclure ce qu'on a trouvé.

# CHAPITRE .I.

## *Microencapsulation*

# Chapitre I

## MICROENCAPSULATION

### I.1-Introduction:

La microencapsulation regroupe l'ensemble des procédés conduisant à l'obtention de microcapsules. Les microcapsules sont généralement sphériques, creuses (réservoir) ou solides (matrice) et servent à contenir de nombreux types de produits solides ou liquides. Historiquement, l'une des premières et plus importantes applications a été la fabrication de microcapsules colorantes pour le papier carbone sans carbone dans les années 1950. [1]

Depuis, la microencapsulation a intéressé de nombreuses industries parmi lesquelles on peut citer la pharmacie, les cosmétiques, l'agroalimentaire, l'agrochimie, le textile,....etc. Le masquage du goût et de l'odeur des médicaments administrés par voie orale et la libération contrôlée des principes actifs au cours de la digestion sont quelques exemples en pharmacologie. Les microcapsules ont trouvé quelques applications récemment dans le secteur textile avec la diffusion progressive de parfum pour des articles de lingerie, de principe hydratant pour des collants ou encore d'agents antibactériens pour la literie.

### I.2- Généralités sur la microencapsulation [2-6]

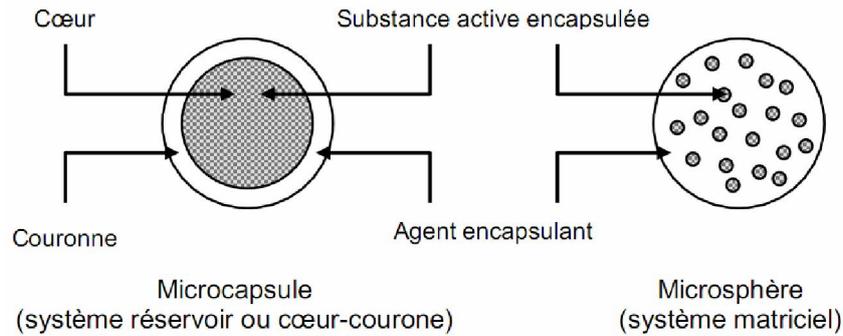
#### I.2.1- Structures, fonctions et modes d'action des microparticules:

La microencapsulation regroupe l'ensemble des techniques permettant l'obtention de particules dont la taille s'échelonne entre un micron et un millimètre contenant une substance active solide, liquide ou gazeuse.

Les microparticules ainsi obtenues peuvent être classées en deux catégories selon leur microstructure (Fig.I.1):

- Les microcapsules, particules sphériques du type cœur-couronne; le cœur étant constitué de la substance active à encapsuler, et la couronne, enveloppe solide formée par l'agent encapsulant. Chaque microcapsule constitue un système réservoir proprement dit.
- Les microsphères, sont constituées d'un réseau polymère dans lequel est dispersée la substance active à l'état moléculaire ou particulaire. Cette structure est dite système matriciel.

Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture



**Figure I.1: Deux types de morphologie de particules obtenues par procédés d'encapsulations.**

La plupart du temps les microparticules ont une forme sphérique ou ovoïde; mais il en existe de forme non régulière. La membrane protectrice des microparticules peut être formée d'une monocouche ou d'une multicouche quelle que soit leur microstructure.

La nature des produits encapsulés peut être hydrophile ou lipophile et avoir des propriétés diverses. On peut citer rapidement des propriétés anti oxydantes, odorantes, colorantes, pharmacologiques... Les microparticules peuvent avoir différents rôles selon l'application pour laquelle elles sont conçues :

- Préserver un principe active ou une substance du milieu extérieur lors de la fabrication d'un produit. La substance encapsulée peut alors sans dégradation subir divers procédés de fabrication comme des cuissons, des extrusions, des stérilisations ....
- Transformer un liquide en solide. En effet, lors de l'encapsulation d'un produit liquide, celui-ci est transformé en poudre de granulométrie plus ou moins fine; on obtient alors un pseudo-solide.
- Faire varier la masse volumique d'un liquide en l'encapsulant. Ce faisant, on peut obtenir qu'un produit dense flotte ou bien qu'un produit léger coule.
- Diminuer la volatilité d'un produit possédant une forte tension de vapeur. Ceci est valable par exemple pour les arômes dans les préparations culinaires.
- Obtenir une diffusion contrôlée d'un produit actif. Ceci est surtout valable dans les formes pharmaceutiques, afin d'obtenir des médicaments à effet retard.
- Séparer deux produits incompatibles devant se trouver dans un même mélange. De cette façon, on peut faire coexister deux produits réactifs.

La libération du produit encapsulé peut être obtenue de plusieurs façons, on distingue trois grands types de systèmes:

- Les systèmes à libération provoquée: le contenu de la capsule est obtenu après la rupture de la paroi sous l'effet d'une contrainte mécanique ou thermique.
- Les systèmes à libération contrôlée et prolongée, la libération du produit actif peut être contrôlée soit par diffusion à travers la paroi (l'épaisseur et la porosité de la membrane influencent le temps de relargage), soit par la dégradation enzymatique ou chimique de la couche polymère qui devient poreuse et permet la diffusion à travers la paroi.
- Les systèmes piégés dits micro-réacteurs sont constitués par des microcapsules qui ne relarguent pas leur contenu. La microencapsulation des enzymes ou des catalyseurs sont des exemples classiques de ce type de capsule. Celle-ci se présente sous la forme d'un noyau d'adsorbat à l'intérieur duquel se trouve piégé l'enzyme ou le catalyseur. Le noyau est enrobé par une membrane polymère semi-perméable permettant les échanges avec les réactifs intervenant dans la réaction. On peut facilement, par filtration par exemple, séparer ces microréacteurs du reste du milieu dans lequel ils se trouvent.

### **I.2.2- Différents procédés de microencapsulation:**

Les microparticules peuvent être obtenues de plusieurs façons, suivant la taille désirée et les propriétés physico-chimiques du principe actif encapsulé. On distinguera trois grandes familles de procédés d'obtention (Tableau I.1):

- Procédés physico-chimiques,
- Procédés chimiques,
- Procédés mécaniques.

Les procédés mécaniques, plutôt répandus dans l'industrie agro-alimentaire, s'apparentent souvent aux techniques d'enrobage. Les deux principales techniques sont celle par lit d'air fluidisé et celle par nébulisation ("spray-drying"). Dans la première, des particules solides sont dispersées dans une solution organique contenant un polymère solubilisé. Sous l'action d'un fort courant d'air ascendant, ces particules sont mises en suspension dans l'air ce qui a pour effet d'évaporer le solvant et d'enrober les particules de polymère. La seconde technique, celle par nébulisation, utilise une solution aqueuse de polymère contenant un principe actif. Cette phase est injectée par une buse dans un courant d'air chaud. Les fines gouttelettes ainsi formées s'évaporent très rapidement dans l'air chaud, donnant une particule solide.

Nous allons développer plus particulièrement les procédés des deux premières grandes familles, qui présentent l'avantage de ne pas nécessiter d'équipements importants et particuliers dont nous ne disposons pas à l'échelle du laboratoire.

**Tableau I.1: Classification des procédés de microencapsulation**

Procédés	Techniques d'encapsulation	Quelques exemples de polymères
<b>Physico-chimiques</b>	Coacervation simple	Gélatine; méthylcellulose; pectine; alcool polyvinylique; acétophtalate de sodium.
	Coacervation complexe	Gélatine/gomme arabique; gélatine/acide polyacrylique; gélatine/alginate de sodium...
	Hot-melt ou fusion du matériau support	Cire de carnauba.
	Evaporation de solvant	Poly (acide lactique); poly (acide glycolique); polystyrène; poly (méthacrylate de méthyle); éthylcellulose; copolymère (acide lactique/acide glycolique).
<b>Chimiques</b>	Polymérisation interfaciale	Polyamide; polyesters; polyuréthanes; polyurée.
	Polymérisation in situ	Dérivés acryliques; poly(méthacrylate de méthyle); dérivés du polystyrène...
<b>Mécaniques</b>	Lit d'air fluidisé	Alginates; dérivés cellulosiques; dérivés méthacryliques; sucres (application dans l'industrie alimentaire).
	Nébulisation (spray-drying)	Colloïdes hydrophiles; gomme arabique; dérivés cellulosiques; gélatine.

### I.2.2.1- Procédés physico-chimiques

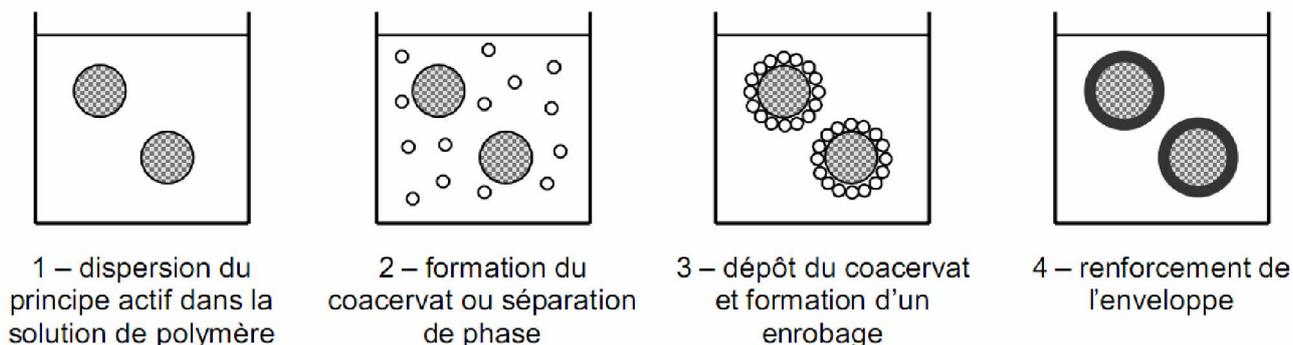
#### a/- Technique de coacervation: [8-9]

Les techniques de coacervation s'appliquent à des solutions colloïdales de substances macromoléculaires; le terme coacervation décrivant un changement de solubilité des solutions de colloïdes. Le procédé d'encapsulation par coacervation est décrit dans la (Fig.I.2). la première étape consiste à disperser le produit à encapsuler dans une solution colloïdale (étape1). Puis, on modifie la solubilité du colloïde (étape2). Il existe différentes façons de modifier la solubilité des substances macromoléculaires comme:

- La variation de pH,
- La variation de concentration,
- La variation de température,
- L'addition d'un polymère incompatible.

Les substances macromoléculaires devenant moins solubles se regroupent pour former des gouttelettes appelées *coacervats*.

Ces gouttelettes riches en polymère se regroupent autour de la substance à encapsuler pour former un enrobage continu (étape3). Elles coalescent pour former un film solide continu. Puis, il y a un renforcement de la membrane par réticulation du polymère (étape4).



**Figure I.2: Principe de l'encapsulation par coacervation**

Il est possible de mettre en œuvre la coacervation avec un seul colloïde, coacervation simple, ou bien avec deux colloïdes, on parle alors de coacervation complexe.

Cette technique permet d'encapsuler des produits lipophiles ou hydrophiles. Selon la nature du produit à encapsuler, on peut définir un procédé en choisissant judicieusement le polymère, le solvant et l'agent de coacervation. Sont mentionnés dans le tableau (I.2) quelques exemples.

**Tableau I.2: Polymères, solvants et agents de coacervation couramment employés dans les méthodes d'encapsulation par coacervation**

Polymère	Solvant	Agent de coacervation
Gélatine	Eau	Ethanol, sels ioniques de Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Méthylcellulose	Eau	Acétone, électrolytes
Pectine	Eau	Isoprpanol
Alcool polyvinilique (PVA)	Eau	Propanol
Acétophtalate de cellulose	Eau	Di-sdium hydrogénophosphate
Ethylcellulose	Dichlorométhane	Addition d'un non-solvant (n-hexane)
Carboxyméthylcellulose et poly (d, 1-acide lactique)	Acétate d'éthyle	Addition d'un non-solvant, éther éthylique
Nitrate de cellulose	Ether	Coacervation interfaciale induite par la nature aqueuse du produit encapsulé.
Polyéthylène-co-acétate de vinyle	Toluène chaud	Addition d'un polymère incompatible (polybutadiène, polyméthylsiloxane) et abaissement de la température

Le défaut que l'on reprochera à ce procédé est celui de créer des microcapsules sensibles à l'humidité: au-delà d'un certain taux d'humidité, l'enveloppe gonfle et il y a libération de principe actif.

**b/- Technique par fusion à chaud du matériau support :**

La substance à encapsuler est dissoute ou dispersée dans le matériau support fondu. L'ensemble est émulsifié dans une phase dispersante pour laquelle le principe actif n'a pas d'affinité: eau distillée lorsque la substance à encapsuler est lipophile, huile de silicone par exemple lorsqu'elle est hydrophile. La solidification des globules dispersés est obtenue par refroidissement brutal du milieu réactionnel. Les matériaux supports généralement utilisés dans cette technique de microencapsulation sont des solides de bas point de fusion telle que la cire de carnauba.

L'agrégation des microparticules pendant la phase de récupération est un problème souvent rencontré dans ce type de procédé.

**c/- Technique par évaporation de solvant :** [10-12]

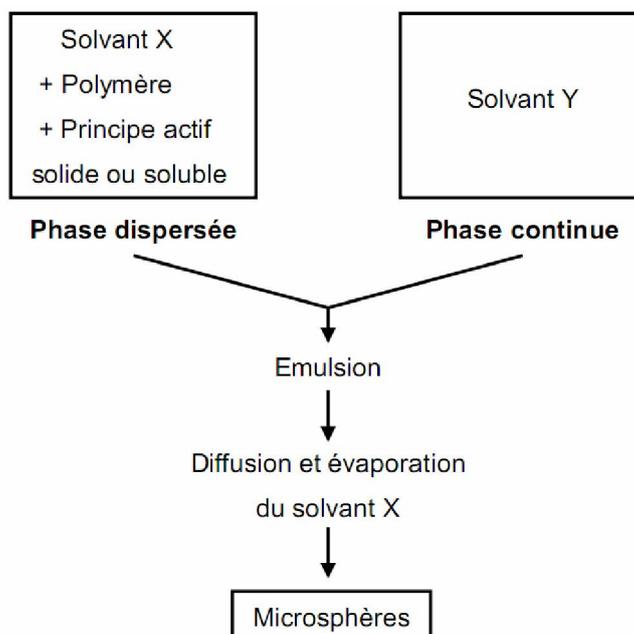
Cette technique permet d'encapsuler une grande variété de principes actifs solides ou liquides, hydrophiles ou lipophiles. Suivant la nature du principe actif, on obtient des systèmes réservoirs ou matriciels.

Le principe général de la technique d'évaporation de solvant est le suivant: il y a toujours un solvant **X** du polymère constituant la phase à disperser et un solvant **Y** servant de phase continue. On choisit toujours un couple de solvant **X** et **Y** possédant une faible miscibilité réciproque (quelques %).

Dans un premier temps, le solvant **X** de la phase dispersée diffuse vers la phase continue (solvant **Y**). Dans un deuxième temps, il y a évaporation du solvant **X** à l'interface entre le milieu en suspension et le milieu atmosphérique. Il faut donc choisir le solvant **X** en fonction de sa miscibilité avec le solvant **Y** et de sa volatilité. Il est préférable qu'il ait un point d'ébullitions assez basses et une tension de vapeur élevée.

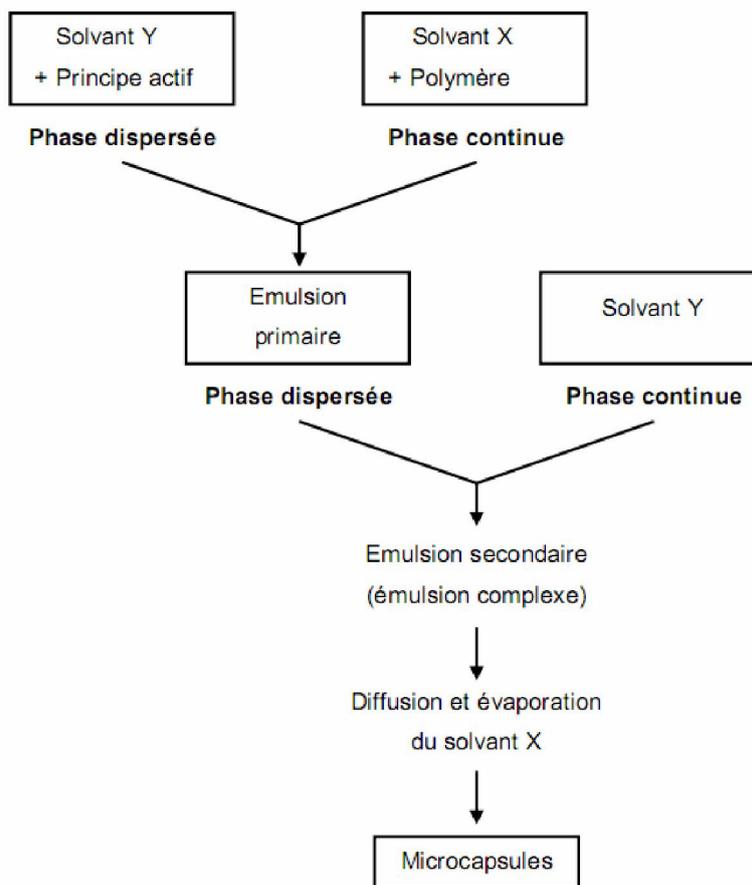
On peut accélérer l'évaporation du solvant **X** en maintenant une pression réduite à l'interface (milieu en suspension/ milieu atmosphérique) ou en renouvelant la partie gaz de cette interface. Le dichlorométhane est de loin le solvant **X** le plus utilisé. Il est très volatil, ce qui favorise son évaporation et de plus il solubilise un nombre important de polymères. Son plus grand inconvénient est sa toxicité, d'autant que des quantités notables de dichlorométhane peuvent rester dans la microcapsule après séchage.

Les schémas de principe des deux cas de procédés les plus fréquemment rencontrés sont détaillés sur les figures (I.3) et (I.4).



**Figure I.3: Schéma du procédé de microencapsulation par évaporation de solvant pour principe actif solide ou soluble dans la solution de polymère.**

Le premier cas concerne les principes actifs solides ou les principes actifs solubles dans la solution de polymère. Ainsi on a dans la solution de polymère soit la formation d'une dispersion du principe actif solide, soit la solubilisation du principe actif. La dispersion (principe actif solide/solution de polymère) ou la solution (principe actif+polymère) est ensuite dispersée dans un solvant non miscible qui constitue la phase continue d'une émulsion (Fig.I.3). Une fois le solvant **X** du polymère évaporé (après sa diffusion à travers la phase continue), on obtient un système matriciel, le principe actif étant inclus dans une matrice dense. Généralement, il reste des traces de solvant du polymère dans les parois des microcapsules.



**Figure I.4: Schéma du procédé de microencapsulation par évaporation de solvant pour principe actif non soluble dans la solution de polymère**

Le second cas concerne les principes actifs liquides non miscibles dans le solvant du polymère. Le schéma de principe est présenté dans la (Fig.I.4). Il y a, dans un premier temps, formation d'une émulsion primaire, le principe actif est dispersé dans la solution du polymère. Ensuite l'ensemble de cette émulsion primaire constitue la phase à disperser de l'émulsion secondaire. On prépare l'émulsion secondaire en se servant d'une phase continue de même nature que celle du produit actif.

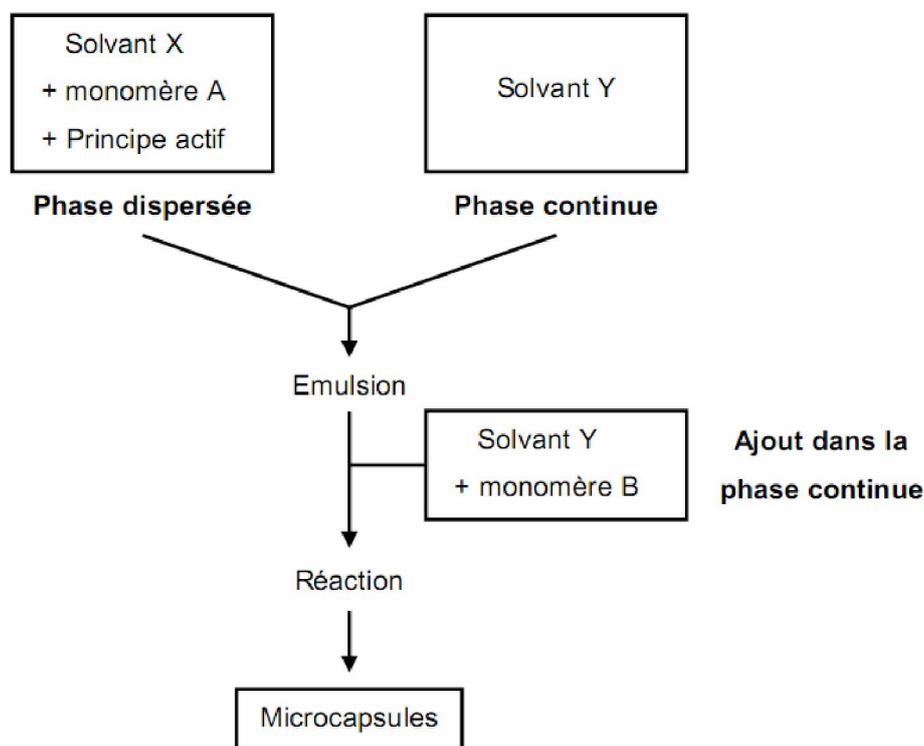
Cette émulsion est dite complexe, par exemple eau dans l'huile dans eau (E/H/E) si le principe actif est hydrophile. Après diffusion et évaporation du solvant du polymère, on obtient dans ce cas un système réservoir. Lors de la formation de l'émulsion secondaire, si la membrane liquide de solution de polymère n'est pas continue et étanche, il y a une fuite du principe actif qui est soluble dans la phase continue. D'autre par, la membrane formée étant poreuse, il ne faut pas que l'opération dure trop longtemps car le rendement d'encapsulation peut diminuer si la cinétique de relargage du produit est suffisamment rapide.

### I.2.2.2- Procédés chimiques

#### a/-Encapsulation par polymérisation interfaciale : [13]

Cette technique, qui est la plus récente, combine une émulsion eau dans huile (E/H) ou huile dans l'eau (H/E) et une réaction chimique entre deux réactifs à l'interface de la phase continue et de la phase dispersée. La phase à disperser contient un solvant, un principe actif et le monomère **A**.

Elle peut être soit aqueuse, soit organique. La phase continue est constituée d'un solvant et d'un monomère **B**. Le déroulement d'une polymérisation interfaciale appliquée à la formation de microparticules est schématisé à la (Fig.I.5). Au départ l'émulsion se fait en l'absence du monomère **B**. Ce dernier n'est introduit qu'à partir du moment où l'émulsion est stabilisée. La réaction de polymérisation peut ensuite débiter.

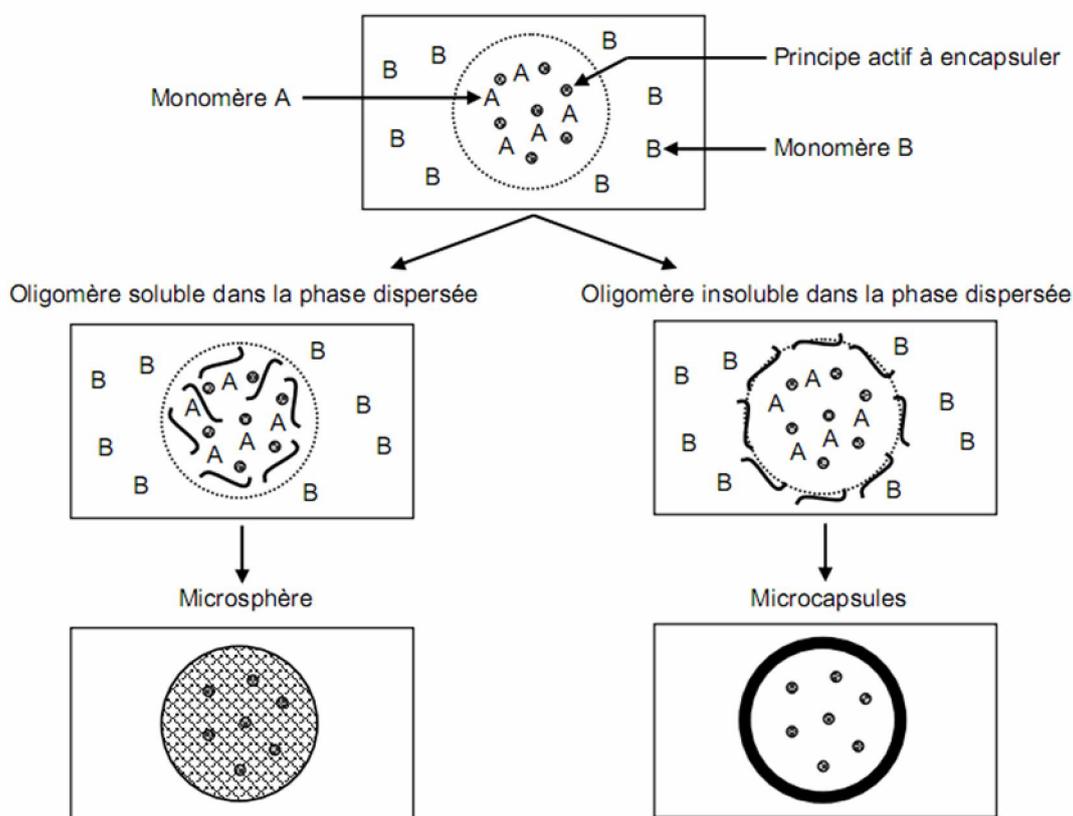


**Figure I.5: Schéma de principe de la microencapsulation par polymérisation interfaciale.**

Dans les conditions idéales où chacun des monomères est présent dans une seule des deux phases (coefficients de partages égaux à 0 ou 1) la réaction de polymérisation démarre nécessairement à l'interface et forme la première pellicule protectrice des microparticules appelée membrane primaire. Ensuite par diffusion des monomères à travers la première pellicule, la réaction de polymérisation continue. En pratique, il peut exister un coefficient de partage des monomères dans chacune des deux phases, des oligomères peuvent donc se former à l'intérieur des gouttelettes.

Deux situations extrêmes peuvent se produire, ce qui explique l'obtention possible de microsphères ou microcapsules (Fig.I.6):

- Les premiers oligomères formés sont très solubles dans les gouttelettes, par conséquent, ils croissent dans les gouttes jusqu'à former une matrice polymère solide formant ainsi des microsphères.
- Les oligomères initialement formés sont insoluble dans les gouttelettes de substance à encapsuler, lorsqu'ils grandissent, ils précipitent à l'interface de la particule dispersée et forment la membrane protectrice autour des gouttelettes conduisant ainsi à des microcapsules.



**Figure I.6: Mécanisme de formation des microparticules par polymérisation interfaciale.**

Les principaux polymères formés sont donnés dans (Tableau I.3). Les monomères cités sont difonctionnels car ce sont les plus courants, mais ils peuvent être polyfonctionnels l'un ou l'autre ou les deux. Il y a principalement deux types de réactions chimiques, la polyaddition et la polycondensation.

**Tableau I.3: Principaux polymères formés par polymérisation interfaciale.**

Monomère phase aqueuse	Monomère phase organique	Polymère formé à l'interface	Type de réaction
Diamine	Dichlorure d'acyle	Polyamide	Polycondensation
Diphénol	Dichlorure d'acyle	Polyester	Polycondensation
Diamine	Dichloroformate	Polyuréthane	Polycondensation
Diol	Diisocyanate	Polyuréthane	Polyaddition
Diamine	Diisocyanate	polyurée	Polyaddition
Monomère formé in situ (amine primaire)	Diisocyanate	Polyurée	Polycondensation + polyaddition

**b/- Microencapsulation par polymérisation in situ : [14]**

Un monomère, le plus souvent vinylique ou acrylique tel le styrène ou le méthacrylate de méthyle, est solubilisé dans la substance à encapsuler en présence d'un amorceur organosoluble.

Cette solution est émulsifiée dans l'eau à l'aide d'un tensioactif approprié. La polymérisation étant amorcée, le polymère résultant, qui doit être incompatible avec l'eau et plus hydrophile que la substance à encapsuler, peut alors se déposer à l'interface phase organique-eau pour former la couronne de la particule. Pour la consolider, un réticulant tel le divinyl benzène peut être utilisé avec le styrène comme co-monomère. Il faut noter que par cette technique, on obtient très souvent la formation de microsphères.

Des systèmes particuliers, le plus souvent classés parmi les procédés d'encapsulation in situ, sont les méthodes d'encapsulation basées sur l'utilisation de pré-polymères solubles dans l'eau. Ces systèmes font intervenir des pré-condensats de formaldéhyde et d'urée ou de formaldéhyde et de mélamine. La précipitation de ces pré-condensats soluble dans l'eau est induite par chauffage en milieu acide.

**I.3- Applications de la microencapsulation [15,16]**

**I.3.1- En agroalimentaire :**

En agro-alimentaire, l'encapsulation peut s'avérer utile pour masquer un goût amer (vitamine B); la couche d'enrobage peut être aromatisée pour renforcer cet effet. Elle permet d'éviter les interactions entre les différents composants d'un complexe alimentaire ou diététique et de protéger les principes actifs vis-à-vis de l'oxydation (protection des arômes), l'acidité et l'alcalinité, l'évaporation (pour les produits très volatiles comme les huiles essentielles).

### **I.3.2- En électronique :**

En électronique, l'encapsulation consiste à protéger (par exemple mettre en boîtier) un composant ou un circuit, afin de le protéger des agressions de l'environnement extérieur, tout en assurant les connexions électriques nécessaires à son fonctionnement.

### **I.3.3-En cosmétique :**

En cosmétique, l'encapsulation des principes actifs hydrophiles ou lipophiles (vitamines, huiles essentielles, agents hydratants) va permettre de les protéger, les libérer lentement, les faire pénétrer, ou les vectoriser vers leur cible.

### **I.3.4- En alimentation des animaux :**

En alimentation animale, le microencapsulation est utilisé pour les mélanges de poudres ou pour masquer l'odeur et le goût de produits et améliorer leur acceptabilité par les animaux.

### **I.3.5-En informatique :**

L'encapsulation est un mécanisme consistant à rassembler les données et les méthodes au sein d'une structure en cachant l'implémentation de l'objet, c'est-à-dire en empêchant l'accès aux données par un autre moyen que les services proposés. L'encapsulation permet donc de garantir l'intégrité des données contenues dans l'objet.

### **I.3.6- En médecine :**

Dans le domaine de la santé on utilise les microparticules afin de réaliser un dépôt d'une quantité de médicament qui se libérera lentement dans l'organisme. Ces microparticules peuvent être injectées en intra-musculaire, ou sous la peau ou dans tous tissus d'intérêt, comme le cerveau, le foie, l'espace intrathécal, etc. La libération du principe actif peut durer plus de six mois.

### **I.3.7- Autres :[15.16]**

Beaucoup de produits agrochimiques tels les pesticides ont pu être encapsulés et commercialisés avec succès; des parfums alimentaires, cosmétiques ont également pu être encapsulés.

Enfin n'oublions pas la première application de la microencapsulation: les encres.

## CHAPITRE .II.

# *Polymères*

## Chapitre II

# POLYMERES

### II.1-Historique:

Les polymères sont des molécules, naturelles ou synthétiques, constituées d'un grand nombre d'atomes "parfois plus de 100 000" et obtenues par enchaînement répétitif de petites molécules, ou monomères.

Dans la nature, il existe de nombreux polymères minéraux, comme le verre, les silicates, et des polymères organiques, comme la cellulose, les protéines. L'homme a commencé à en créer de nouveaux à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, mais a dû attendre le milieu du XX<sup>e</sup> siècle pour les développer.

Ces plastiques banals qui nous entourent ont demandé une somme considérable des recherches scientifiques et technologiques. En effet, il a fallu imaginer la notion même de macromolécule, décrypter les structures obtenues expérimentalement avant d'en créer de nouvelles pour faire varier les propriétés; les polyméristes ont dû comprendre les mécanismes des polymérisations, trouver les catalyseurs adéquats et inventer les réacteurs à la fois gigantesques et précis permettant la fabrication massive des polymères; enfin, les plasturgistes ont été conduits à mettre au point les matériels permettant de transformer ces plastique en objets.

A partir de 1926, le chimiste allemand *Hermann Staudinger* montre que les polymères sont des molécules de même nature que les molécules organiques ordinaires, mais beaucoup plus longues, et que ce ne sont pas des micelles comme on le croyait jusqu'alors.

La seconde guerre mondiale donne une forte impulsion à la recherche de matériaux de substitution: caoutchoucs synthétiques, polyesters insaturés, silicones, résines fluorées.

Actuellement, la création de nouveaux polymères se poursuit, mais il s'agit essentiellement de produits complexes, coûteux, destinés à des applications de haute technologie. Les progrès essentiels dus aux polyméristes portent sur l'abaissement des coûts de production et sur la diversification de la structure des produits, au sein de chaque famille, afin de satisfaire au mieux les exigences propres à toutes les applications.

## II.2- Définition d'un polymère: [17-19]

Un polymère est une macromolécule obtenue par l'assemblage d'un grand nombre de motifs unitaires par des liaisons covalentes. Cette macromolécule est caractérisée par son poids moléculaire et son degré de polymérisation. On distingue selon l'orientation de la chaîne de polymère dans l'espace des polymères linéaires (unidimensionnel), des polymères ramifiés ou bien être reliés entre eux pour former un réseau tridimensionnel.

Les macromolécules peuvent être constituées d'un seul type de motif, c'est le cas des *homopolymères*, ou bien constituées de motif différents A, B qui s'arrangent au hasard, en bloc AA...BB... ou en séquence alternée ABAB, c'est le cas de *copolymères*.

### II.2.1- Copolymères et alliages:

Un monomère est une molécule renfermant au plus quelques dizaines d'atomes et présentant un ou plusieurs groupes réactifs capables de s'unir à d'autres monomères, identiques ou différents, la réaction se propageant pour donner naissance à une chaîne polymérique.

Cependant, les monomères disponibles existent en nombre limité, et le nombre de macromolécules n'en comprenant qu'un "les homopolymères" est lui aussi limité. Afin de diversifier et de combiner les propriétés des plastiques, on est amené à associer les polymères entre eux. Mais comme ces derniers sont rarement miscibles il a fallu adapter à chaque cas différents types de combinaisons.

#### A/- Copolymères:

Une méthode assez simple pour combiner les propriétés de différents monomères est de les associer dans une même macromolécule. Plusieurs types de combinaisons sont possibles.

1. *Copolymère statistique*: Les monomères sont répartis au hasard dans la chaîne polymérique (par exemple, les copolymères de chlorure et d'acétate de vinyle), et le copolymère présente des propriétés intermédiaire de celles des homopolymères correspondants.

2. *Copolymère séquencé*: Obtenu par catalyse ionique ou par polycondensation de monomères alternés, il présente des segments homopolymères successifs (par exemple, le polyéther-bloc-amide). Chaque segment garde ses propriétés: la résistance thermique et mécanique du polyamide est associée à l'élasticité apportée par le polyéther.

3. **Copolymère greffé:** A partir d'un polymère existant, on forme latéralement, en général par catalyse radicalaire des chaînes d'un deuxième composant (par exemple, élastomère de polybutadiène greffé styrène). Ici encore les propriétés des différents segments sont combinées (le polystyrène rigide mais fragile, voit sa résistance aux choc améliorée par les chaînes d'élastomères).

### **B/-Alliages:**

Les alliages sont des mélanges de macromolécules distinctes qui combinent leurs propriétés. On en distingue divers types selon que les polymères sont miscibles ou non.

1. **Polymères miscibles:** Ils donnent une seule phase. Le cas le plus connu est celui du polyphénylène-éther dilué par du polystyrène pour le rendre plus facile à mettre en œuvre.

2. **Polymères partiellement miscibles:** Il n'est pas rare que des copolymères renferment des segments de même nature ou compatible. Ainsi l'ABS, copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène, renferme des segments polyacrylonitrile qui jouent le rôle de comptabilisant par rapport au PVC dans les alliages ABS-PVC.

3. **Polymères non miscibles:** Il arrive que le mélange de plastiques soit stable seulement à chaud, les constituants étant alors intimement mélangés. Dans ce cas, il faut prendre des précautions lors de la mise en œuvre (refroidissement rapide pour éviter l'apparition de zones de compositions différentes).

### **II.2.2- Polymères inorganiques:**

Si le terme "polymère" est associé presque exclusivement aux plastiques, aux élastomères et aux textiles, il ne faut pas oublier qu'il existe aussi des polymères inorganiques et d'autres mixtes.

Parmi les espèces chimiques contenant du carbone, on connaît le diamant et le graphite. Les fibres de carbone obtenues par pyrolyse du polyacrylonitrile ont une structure très voisine de ce dernier.

Le silicium, tétravalent comme le carbone, est à la base de nombreux polymères minéraux, linéaires comme les amphiboles, lamellaires comme le talc et le mica, tridimensionnels comme les zéolites. Les silicones peuvent être considérées comme des polymères mixtes organiques/inorganiques étant donné que leur squelette est une chaîne :  $-Si - O - Si - O - Si - O -$

## **II.3- Structure et propriétés des polymères : [21]**

Les propriétés intrinsèques des polymères, indépendamment du rôle des adjuvants, sont liées à la nature de leurs atomes constitutifs (carbone, hydrogène, mais aussi oxygène, azote, chlore, fluor, soufre, silicium) et aux liaisons intermoléculaires et intramoléculaires qui les unissent, c'est à dire à leur structure.

### **II.3.1-Morphologie des macromolécules :**

Les macromolécules synthétiques sont soit monodimensionnelles, c'est-à-dire essentiellement linéaires, soit tridimensionnelles. Ces dernières constituent un réseau, imparfait car en fin de polymérisation le milieu est très visqueux et ne permet pas un arrangement régulier des motifs; il subsiste le plus souvent des lacunes, aussi les thermodurcissables n'atteignent-ils jamais leur résistance mécanique théorique.

Les macromolécules linéaires présentent non seulement des groupes latéraux, mais aussi bien souvent des imperfections sous la forme de chaînes latérales plus ou moins longues. Le cas typique est celui des polyoléfines (polyéthylène et polypropylène), parmi lesquelles on trouve des polymères linéaires ou ramifiés, régulièrement ou irrégulièrement, atactiques ou isotactiques, adaptés à volonté à leurs usages spécifiques.

#### **II.3.1.1-Liaisons intramoléculaires:**

Il est nécessaire de distinguer les liaisons dans la chaîne proprement dite et les liaisons avec les groupes latéraux. Les premières (C-C, C-N, C-O, C-S, Si-O) sont toutes très fortes, elles ne cèdent pas aux contraintes mécaniques, mais seulement à la chaleur et aux rayonnements (ultraviolets en particulier).

Les cycles aromatiques, les liaisons Si-O, sont les plus stables. Toutefois, certaines- comme les liaisons ester- peuvent moins bien résister à l'hydrolyse en milieu agressif. Quant aux forces de liaison avec les atomes et groupes latéraux, elles sont irrégulières: la liaison C-F est particulièrement forte, alors que la liaison C-Cl est sensible à la chaleur.

#### **II.3.1.2- Liaisons intermoléculaires:**

La solidité des plastiques non réticulés, c'est-à-dire dont les macromolécules ne sont pas liées chimiquement entre elles, est due aux très nombreuses liaisons, bien que faibles, qui s'établissent entre les chaînes macromoléculaires.

Les liaisons de Van der Waals apparaissent entre des atomes très proches, et donc surtout entre des chaînes régulières parallèles.

Les liaisons hydrogène, plus fortes mais moins fréquentes, se forment entre, d'une part, des atomes d'hydrogène liés à des atomes électronégatifs (N, O) d'une chaîne et, d'autre part, des atomes également électronégatifs situés sur la chaîne voisine. On explique ainsi la résistance mécanique des polyamides: les groupements amides, -CO-NH- à condition de se trouver correctement espacés, forment des liaisons intermoléculaires.

### **II.3.2- Critères chimiques de classification des plastiques:**

#### **II.3.2.1- Les thermoplastiques:**

Les thermoplastiques sont constitués de polymères essentiellement linéaires (polyéthylène, polystyrène...). A froid, les macromolécules sont liées entre elles par des liaisons faibles, mais nombreuses, qui se rompent par chauffage (ce qui permet le glissement des macromolécules les unes sur les autres et entraîne la fusion) et peuvent se rétablir par refroidissement. Ces plastiques et leurs déchets peuvent donc être recyclés à plusieurs reprises. Cependant, leurs propriétés se dégradent à chaque fusion, car celle-ci entraîne la rupture de certaines liaisons des molécules.

#### **II.3.2.2- Les thermodurcissables:**

A ce groupe des thermodurcissables appartient, entre autres, les phénoplastes du type Bakélite, qui sont des résines résultant d'une réaction entre le formaldéhyde et les hydrogènes mobiles du cycle aromatique d'un phénol. Ces plastiques ont une structure moléculaire tridimensionnelle, dans laquelle les chaînes ne peuvent pas glisser les unes sur les autres. Les constituants qui vont former ces plastiques restent malléables jusqu'à une certaine température; lorsqu'ils sont chauffés au-delà, ils durcissent de façon irréversible, aussi leur mise en œuvre s'effectue-t-elle avant qu'ils ne soient totalement polymérisés, la polymérisation se terminant dans le moule. Cependant, un chauffage trop poussé conduit non à la fusion de l'objet mais à sa destruction.

#### **II.3.2.3- Les élastomères:**

Les élastomères sont caractérisés par leur grande déformabilité (6 à 8 fois leur longueur initiale). Ils sont obtenus à partir de polymères linéaires caractérisés par des liaisons extrêmement faibles. Ces polymères sont donc des liquides très visqueux. Pour être utilisés comme caoutchouc, des liaisons pontales (nœuds de réticulation) doivent être introduites entre les chaînes, conférant ainsi aux matériaux une structure tridimensionnelle qui assure la réversibilité de la déformation mécanique.

### II.3.3- Structures amorphes, cristallines:

Les polymères fortement réticulés, les thermodurcissables, sont amorphes, car ils ne peuvent pas s'organiser lors de la polymérisation. Il est alors nécessaire de faire la réaction dans le moule.

Les polymères linéaires sont le plus souvent repliés et enchevêtrés, à l'état amorphe également.

Toutefois, si leur structure est régulière (par exemple, celle du polypropylène), il se forme des zones où des segments de macromolécules se rangent parallèlement entre eux pour donner des structures semi-cristallines. Cette structure, qui favorise la formation de liaisons intermoléculaires, augmente notablement les propriétés mécaniques des plastiques.

### II.4- Mécanismes de polymérisation: [22]

Deux types de formation des polymères doivent être distingués selon qu'on part de monomères à double liaison C=C, qui donnent lieu à une réaction de polymérisation proprement dite (polymérisation par addition), ou de composés à fonctions chimiques réactives (acide, alcool, amine, ...etc.), qui conduisent à des polyadditions ou à des polycondensations.

#### II.4.1- Réaction de polymérisation proprement dite:

La polymérisation résulte de l'ouverture d'une double liaison du monomère (délocalisation de deux électrons), lequel peut ainsi se lier par ses deux valences libres. Par exemple dans le cas du chlorure de vinyle.



Cette ouverture de la double liaison doit être activée soit par chauffage ou rayonnement, soit le plus souvent par un activateur (appelé improprement "catalyseur", car il est consommé lors de la réaction). On distingue trois types principaux de catalyse appliquée à la synthèse des polymères.

##### II.4.1.1- Polymérisation radicalaire:

Elle se fait plus, généralement, grâce à l'intervention d'un radical libre facile à obtenir s'appelant initiateur ou promoteur de polymérisation (substance thermodurcissables, photodissociables, systèmes redox).

Comme toute réaction radicalaire, il y a trois étapes réactionnelles de cinétiques différentes:

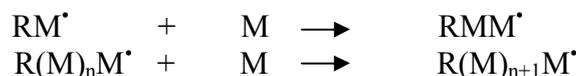
##### *a) Phase d'initiation (d'activation ou d'amorçage):*

C'est la phase initiale, sous l'action de la chaleur, de radiations, ou plus généralement d'un catalyseur, un initiateur (I) peut produire des espèces activées notées R (radicaux libres) qui réagiront sur le monomère pour conduire à une molécule possédant des centres actifs.

**b) Phase de propagation (de croissance):**

Par additions successives de monomères à la molécule activée les chaînes macromoléculaires vont croître. Cette étape est caractérisée par une cinétique très rapide, environ 10.000 fois plus rapide que la première.

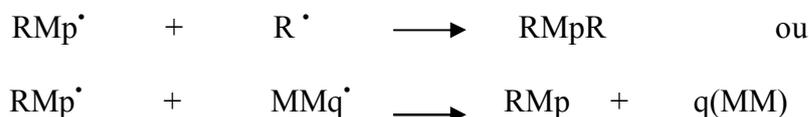
La propagation peut être décrite comme ceci:



**c) Phase d'interruption (terminaison):**

De nombreux mécanismes peuvent intervenir pour arrêter la croissance des chaînes (arrêter la polymérisation) qui sont basés sur la destruction des centres actifs:

*1/-La recombinaison (couplage ou duplication):* Dans ce cas la terminaison de la chaîne moléculaire se produit, la chaîne est désactivée par un radical libre (grand ou petit)

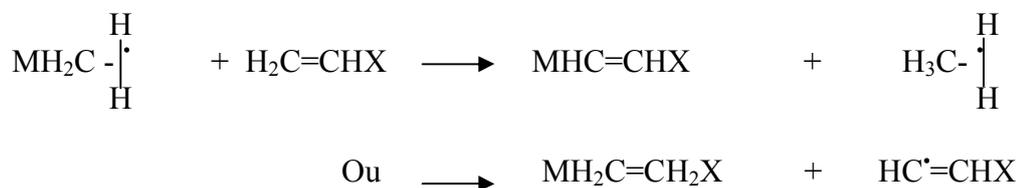


*2/-La dismutation:* Elle consiste en désactivation de deux chaînes moléculaires avec le transfert d'un atome d'hydrogène d'une chaîne (d'une espèce radicalaire) à une autre donnant deux macromolécules inactives (une molécule saturée et une molécule insaturée).

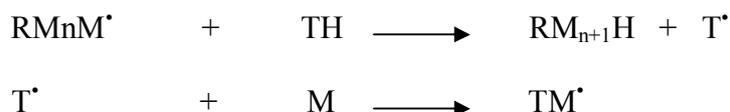


*3/-Le transfert de chaîne:* n'est pas une terminaison de la réaction mais il y a fin de la propagation de la chaîne croissante et démarrage d'une nouvelle chaîne. Ces réactions de transfert peuvent se produire:

Soit avec le monomère lui-même, on peut alors considérer qu'il y a transfert d'un proton



Soit avec une autre molécule dite agent de transfert; la molécule d'agent modifiant (mercaptan) pénètre dans la particule en croissance, désactive la chaîne et en initie une autre en se fixant sur une molécule de monomère.



H= hydrogène, TH= agent podifiant

#### II.4.1.2- Polymérisation ionique:

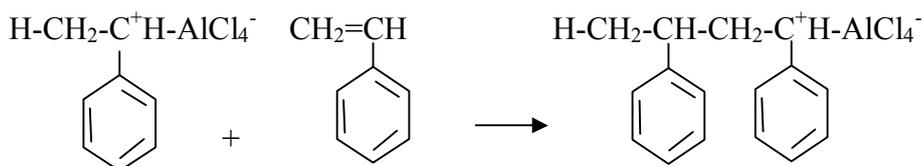
Elle fait intervenir un initiateur ionique et non radicalaire- en milieu non aqueux. Selon la nature de cet initiateur, le polymère forme un anion ou un cation. Dans certains cas, en particulier dans des synthèses anioniques avec naphtalène-sodium comme initiateur, on peut arrêter la polymérisation en cessant de l'alimenter en monomère, puis la reprendre avec un monomère différent pour obtenir un copolymère séquencé: c'est ce que l'on appelle un "copolymère vivant". C'est le cas de la polymérisation du styrène en présence de chlorure d'aluminium et de chlorure d'hydrogène. Il y a tout d'abord la formation du complexe ionique:



Puis initiation de la polymérisation:



Et propagation de la polymérisation:



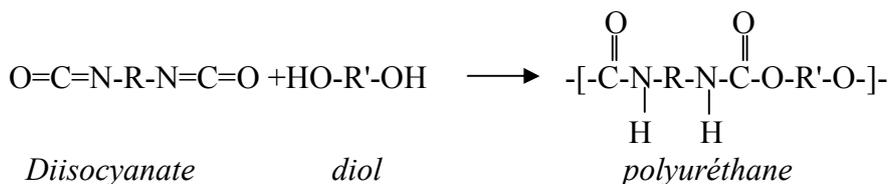
Ce type de synthèse génère peu de ramifications, mais les groupes latéraux sont toujours disposés de façon aléatoire (polymères atactiques).

## II.4.2- Polyaddition et la polycondensation:

Les macromolécules sont couramment synthétisées à partir de petites molécules polyfonctionnelles réagissant normalement les unes sur les autres; la synthèse se produit le plus souvent en présence des catalyseurs classiques des réactions concernées.

### II.4.2.1-Polyaddition:

Elle s'effectue sans élimination d'aucun produit. Parmi de nombreux cas, on peut citer la formation de polyoxydes d'éthylène ou de propylène conduisant à des tensioactifs ou à des polyéthers-polyols pour polyuréthanes, et la fabrication des polyuréthanes à partir de polyols et de diisocyanates. Ainsi, la formation de polyuréthane à partir d'un diisocyanate et d'un diol se fait par polyaddition:



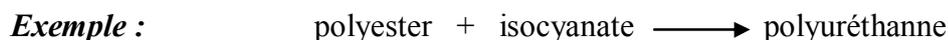
Et la réaction se poursuit.

### II.4.2.2- Polycondensation:

Elle fait intervenir des réactions classiques de la chimie organique avec élimination d'un résidu simple. La croissance des macromolécules est le résultat de réactions entre les groupes fonctionnels réactifs des précurseurs par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur.

On peut distinguer deux types de réactions de polycondensation:

- Celles pour lesquelles il n'y a pas de formation d'un sous produit de la réaction et donc aucune variation de la composition stœchiométrique du système.



- Celles pour lesquelles les réactions s'effectuent avec l'élimination d'un produit de condensation et d'un sous produit.



## **II.5-Procédés de la polymérisation:** [22]

Chaque fois que la quantité de polymère à produire le justifie, les procédés continus sont préférés aux procédés discontinus. Ainsi, les différents types de polyéthylène sont fabriqués par les procédés continus alors que certains polymères hautes performances et pratiquement tous les polymères à haute valeur ajoutée, tel que les verres polyméthacrylates, sont obtenus quelque soit le type de polymérisation, polyaddition ou polycondensation, la synthèse industrielle des polymères est effectuée selon six méthodes principales connus sous les noms de polymérisations en masse, en solution, en suspension, en émulsion, en phase gazeuse et interfaciale.

Les procédés en masse, en solution ou en milieu fondu sont très souvent des procédés monophasiques alors que les procédés en suspension, en émulsion, les polycondensations interfaciales et les polymérisations haute pression sont des procédés multiphasiques.

### **II.5.1- La polymérisation en masse:**

La polymérisation en masse ne fait intervenir ni solvant, ni diluant, ni dispersant. Si la réaction est peu exothermique, on peut polymériser en bloc, c'est le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est moulé en plaques entre deux parois de verre. Si la matière est diluée par une charge (agglomération de poudre de marbre par polyester, par exemple), on ne craint pas non plus d'échauffement exagéré, et on peut aussi mouler en bloc.

La polycondensation et polyaddition de thermodurcissable sont souvent commencées en masse dans un réacteur, par mélange des constituants et élimination du sous-produit éventuel (vapeur d'eau ou autre); elles sont fines, en masse également, in situ dans les moules ou les cavités à remplir.

### **II.5.2- La polymérisation en solution :**

La polymérisation en solution n'est utilisée que dans le cas où le polymère est facilement extrait de sa solution (par exemple, le polyéthylène haute densité [PEHD], soluble dans le cyclohexane seulement à chaud), ou si on n'a pas à effectuer la séparation (cas des peintures).

### **II.5.3- La polymérisation en suspension :**

C'est une polymérisation en masse de fines gouttelettes de monomère contenant le catalyseur et dispersées dans l'eau. On opère dans des réacteurs à agitateur vertical pouvant atteindre 100m<sup>3</sup>. Il est facile de contrôler la réaction et de laver le polymère sous forme de perles. Ce procédé est largement employé (PVC, polystyrène, PMMA, résines fluorées, etc.), mais il est coûteux que les procédés en masse.

#### **II.5.4-La polymérisation en émulsion:**

Comme la polymérisation en suspension, elle se fait en milieu aqueux -mais selon un mécanisme différent – dans un réacteur vertical à forte agitation. Le catalyseur, soluble dans l'eau, se concentre dans les micelles d'un tensioactif .Le monomère est ajouté progressivement et forme des gouttelettes. Grâce à sa faible solubilité, ce monomère migre vers les "micelles" renferment le catalyseur et y polymérise.

On obtient ainsi une émulsion de particules extrêmement fines (de l'ordre du micromètre) qu'il est impossible de filtrer; cette émulsion est pulvérisée et séchée par un courant d'air chaud. Le polymère garde le tensioactif, qui sert ensuite de stabilisant au polymère. Le procédé s'applique notamment à certaines qualités de PVC pour enduction. On ne sépare pas l'émulsion quand celle-ci peut être utilisée telle quelle (peinture, colle, apprêt).

#### **II.5.5 –La polymérisation en phase gazeuse:**

La polymérisation en phase gazeuse peut s'effectuer dans un simple tube, long de plusieurs centaines de mètres, quand le monomère et le catalyseur sont eux-mêmes gazeux dans les conditions de la réaction(par exemple, le polyéthylène basse densité avec des traces d'oxygène comme initiateur).Si le catalyseur, supporté par une plaque poreuse, est soulevé par le passage du monomère gazeux(par exemple, le polyéthylène basse densité linéaire[PEBDL] initié par un catalyseur Ziegler à basse de chrome).La séparation du polymère ne pose pas de difficulté.

#### **II.5.6- La polymérisation interfaciale:**

C'est une polycondensation dans laquelle chaque composant est en solution dans un solvant non miscible à celui de l'autre composant. Ces deux monomères se rencontrent à l'interface entre les deux phases liquides et engendrent un film, qu'on tire en continu pour renouveler l'interface. Ce procédé coûteux permet de bien contrôler les polymérisations délicates (par exemple, polycarbonate).

## CHAPITRE .III.

# *Polymérisation en émulsion et l'encapsulation*

## **Chapitre III**

# **POLYMERISATION EN EMULSION ET L'ENCAPSULATION**

La polymérisation conventionnelle en émulsion est un processus de radical libre hétérogène qui produit des particules de polymère dans la classe de grandeur submicronique. Ce produit colloïdal de polymère s'appelle généralement un latex. Ces produits sont employés pour de telles applications que les enduits, adhésifs, calfeutre, et additifs pour d'autres produits.

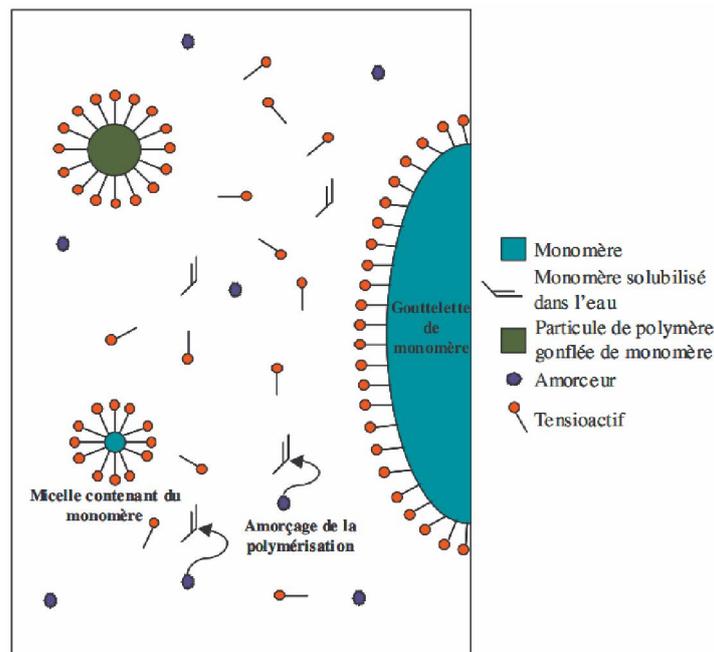
La polymérisation en émulsion est différente de la polymérisation en suspension. La polymérisation en suspension procède d'une dispersion de monomère dans l'eau avec un agent de suspension et puis en convertissant les gouttelettes dispersées en polymère par la réaction à un initiateur qui est normalement soluble dans le monomère.

Les gouttelettes de monomère sont habituellement plus finement dispersées dans la polymérisation en émulsion, avec des diamètres s'étendant de quelques microns  $>$  à 10. Les particules finales de polymère, sont généralement  $<$  0,5. Par conséquent, à la différence de la polymérisation en suspension, le processus d'émulsion ne comporte pas simplement la polymérisation des gouttelettes de monomère. [23,24]

### **III.1-Mécanismes de polymérisation en émulsion:** [26,27,28]

Dans un système de polymérisation en émulsion, un tensioactif est dispersé dans l'eau (phase continue) à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC). Il forme donc des micelles, petits agrégats de molécules de tensioactif, capable d'absorber les molécules hydrophobes présentes dans le milieu réactionnel. Lors de l'ajout du monomère (phase discontinue), une grande partie de celui-ci se trouve sous la forme de gouttelettes stabilisées par les molécules de tensioactif, une fraction moins importante est stabilisée au sein des micelles et une très faible partie est en solution dans l'eau du fait de sa solubilité non nulle.

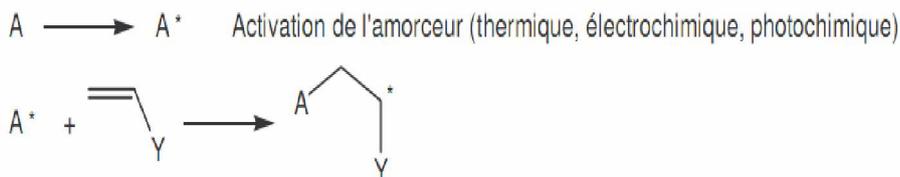
Ce monomère en solution peut réagir avec les radicaux libres issus de la décomposition thermique d'un amorceur hydrosoluble pour former des espèces réactives (oligoradicaux) qui diffusent vers les micelles et provoquent la polymérisation du monomère qu'elle contient (Figure III.7).



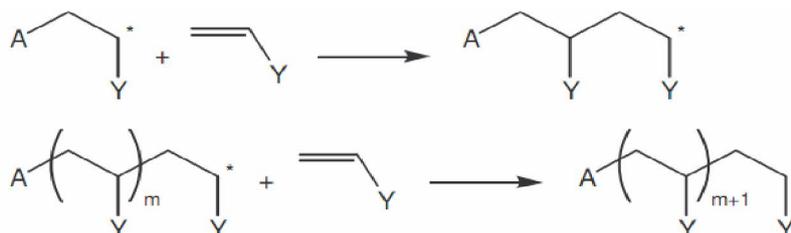
**Figure III.7: Représentation schématique d'un système de polymérisation en émulsion**

Il faut noter que deux processus de nucléation des particules co-existent en général: le premier décrit la pénétration dans une micelle soit d'un radical formé en solution soit d'un oligoradical (nucléation micellaire); le second fait intervenir la séparation de phase d'un oligoradical qui précipite sur lui-même et se stabilise en adsorbant des molécules de tensioactifs (nucléation homogène). Une fois le radical entré au sein d'une micelle, la propagation et la terminaison sont généralement similaires à celles rencontrées lors d'une polymérisation radicalaire classique (Figure III.8)

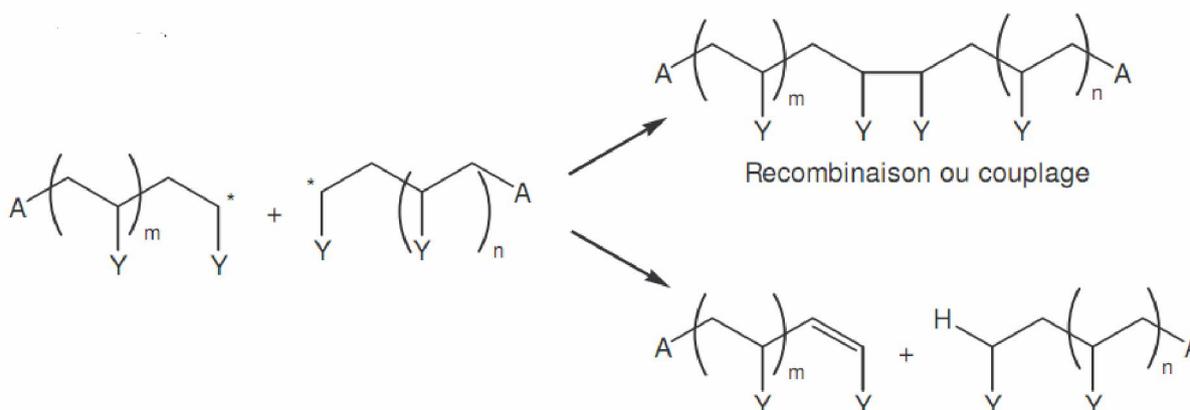
**a/-Amorçage:**



**b/-Propagation:**



**c/-Terminaison:**



**Figure III.8: Principales réactions mises en jeu lors d'une polymérisation radicalaire**

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

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

- *Lors de l'étape II*, la vitesse de polymérisation reste constante car le nombre de particules ainsi que leur concentration en monomère restent constants grâce à la diffusion du monomère à partir des gouttelettes réservoirs vers les particules de polymère. La taille des particules de polymère augmente pendant que la taille des gouttelettes-réservoirs diminue, libérant ainsi du tensioactif pouvant assurer la stabilité des particules en croissance. La disparition de la totalité des gouttelettes-réservoirs marque la fin de l'étape II.
  
- *L'étape III*, est caractérisée par une diminution de la vitesse de polymérisation due à un appauvrissement en monomère des particules de polymère. La polymérisation consomme alors le monomère présent à l'intérieur des particules de polymère, ainsi que celui présent dans la phase aqueuse. La vitesse diminue donc moins rapidement dans le cas de monomère ayant une forte solubilité dans l'eau.

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

- Par rapport à la polymérisation en masse, de s'affranchir des problèmes liés à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel et à l'élimination de la chaleur dégagée par l'étape de propagation.
- Par rapport à la polymérisation en solution, d'éviter l'utilisation de solvants organiques.
- Par rapport à la polymérisation en suspension d'obtenir des particules beaucoup plus fines (50-200nm) qui interdisent toute filtration ou lavage mais qui peuvent être utilisées telles quelles, sous le nom de latex, dans les peintures, les adhésifs...etc.

Des procédés dérivés de la polymérisation en émulsion peuvent être utilisés pour l'encapsulation des particules minérales colloïdales dans des coques polymères. Deux grandes familles de polymérisation en émulsion peuvent être distinguées selon l'utilisation ou non tensioactif.

### **III.2-Encapsulation par polymérisation en émulsion sans tensioactif:** [29]

Ce procédé d'encapsulation par polymérisation en émulsion sans tensioactif est relativement peu développé. De nombreuses charges minérales de type oxyde ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), métallique ( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ), du graphite et des verres ont été encapsulés essentiellement par du poly(méthacrylate de méthyle) et du poly(styrène). La charge dispersée dans la phase aqueuse sans tensioactif, oxyde l'amorceur  $\text{H}_2\text{SO}_3$  pour former des radicaux  $\text{HSO}_3^*$  amorçant la polymérisation.

La nature de la surface de la charge minérale (défauts cristallins, charge...) est importante quand à l'efficacité de l'encapsulation. Elle gouverne en effet l'étape de décomposition de l'amorceur, mais détermine aussi l'intensité des interactions électrostatiques entre la surface et le bout de chaîne chargé du polymère formé (extrémité  $\text{SO}_3^-$ ). Lorsque la charge portée par la surface des particules minérales est de signe opposé à celle des bouts de chaînes, les interactions électrostatiques sont plus grandes et les rendements d'encapsulation sont améliorés. De même la création de «*centres actifs*» (défauts cristallin, arêtes) par broyage de la charge minérale améliore les interactions polymère/charge et rend la désorption du polymère plus difficile.

### **III.3-Encapsulation par polymérisation en émulsion avec tensioactif :** [29,30]

Un grand nombre de chercheurs ont encapsulé diverses particules inorganiques ( $\text{CuO}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par des polymères de nature différente [poly(styrène), poly(méthacrylate de méthyle), poly(acétate de vinyle)...] selon ce procédé.

La dispersion des particules minérales au sein du milieu de polymérisation est assurée par la présence de molécules de tensioactif qui peuvent selon le cas (Figure III.9):

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

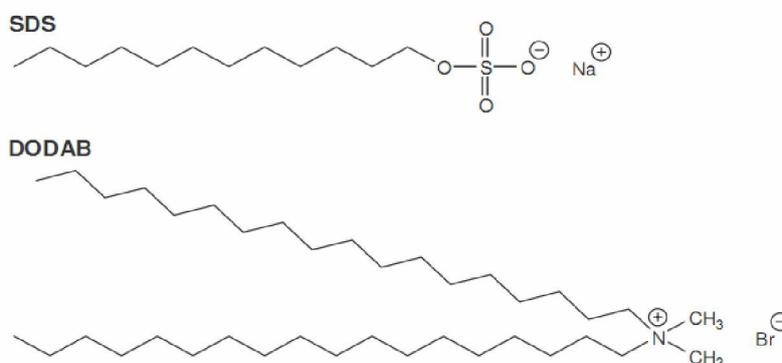


**Figure III.9: Représentation schématique d'une particule inorganique dispersée en phase aqueuse par formation (a-) d'une bicouche de tensioactif ou (b-) d'une bicouche mixte molécule hydrophobe/tensioactif.**

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

Il est important de noter que la concentration en tensioactif doit être suffisamment grande pour assurer la dispersion de l'ensemble des particules ainsi que la stabilité du système, par formation d'une bicouche autour de chaque particule minérale. Elle doit cependant rester suffisamment faible pour que la concentration en tensioactif libre c'est à dire non adsorbé à la surface de la charge minérale, soit inférieure à la CMC du tensioactif afin d'éviter la formation de micelle dont la surface spécifique est beaucoup plus grande que celle développée par les *admicelles*.

Ainsi la probabilité pour qu'un oligoradical entre dans une micelle serait plus importante que dans une admicelle et la formation de latex non-encapsulant serait favorisée au détriment du rendement d'encapsulation. Afin de limiter ce phénomène, les tensioactifs possédant une faible CMC et favorisant ainsi la formation de micelles dès les faibles concentrations, tels-que les tensioactifs non-ioniques, sont généralement délaissées au profit de tensioactifs ioniques. La quantité de tensioactif doit aussi être suffisante pour assurer la stabilisation du système en fin de réaction: une quantité de tensioactif doit généralement être ajoutée afin d'éviter les problèmes de coagulation. Les tensioactifs présentant un fort taux d'échange entre leur forme micelles et leur forme libre, tels que le *dodécylsulfate de sodium* (SDS), sont moins bien adaptés pour l'encapsulation que les tensioactifs permettant d'obtenir des systèmes plus statiques, tels que le bromure de *dioctadécyldiméthylammonium* (DODAB), qui possède deux queues hydrophobes à 18 atomes de carbone et s'échange donc moins rapidement (Figure III.10)



**Figure III.10: Formule chimique du tensioactif (SDS) et le tensioactif (DODAB).**

La mise en œuvre de quantités suffisantes de tensioactif ne permet pas d'éliminer totalement la formation de particules de latex non-encapsulant, en raison des phénomènes de nucléation homogène. Celle-ci étant favorisée par la mise en œuvre de monomères présentant une grande solubilité dans l'eau, l'encapsulation est favorisée par l'utilisation de monomères très hydrophobes.

L'utilisation simultanée d'amorceur non-ionique (cumène hydroperoxyde/sulfate de fer II et un réducteur) minimise la formation d'oligomères chargés (plus stables dans l'eau) et permet d'augmenter les rendements d'encapsulation.

Il faut cependant noter que des études, inspirées des polymérisations ensemencées, ont permis de montrer qu'au-delà d'une taille maximale (~100nm pour des particules de TiO<sub>2</sub> à encapsuler par du poly(acétate de vinyle)), la surface développée par la charge minérale n'était pas suffisante pour pouvoir capter les oligomères formés par nucléation homogène. Bien que ce phénomène puisse être atténué par addition du monomère en régime affamé (la surface nécessaire pour limiter la nucléation homogène étant proportionnelle au taux de conversion du monomère), il semble que l'encapsulation de particules dont la taille est supérieure à 1 micron soit impossible par polymérisation dans la bicouche.

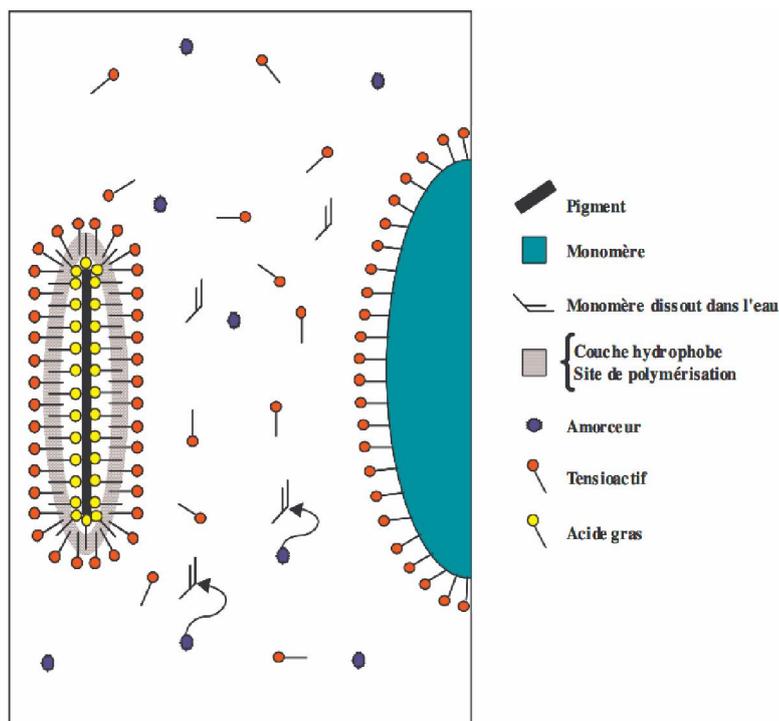
En conclusion, il semble que l'encapsulation de particules minérales par polymérisation en émulsion soit favorisée par la mise en œuvre:

De faibles quantités de tensioactifs, pouvant être augmentées au cours de la réaction en fonction de l'évolution du milieu en termes de nombre et de taille des objets à stabiliser,

- De tensioactifs présentant un faible taux d'échange forme libre/forme liée,
- De monomères très peu solubles dans l'eau additionnés en régime affamé,
- D'amorceurs non ioniques,
- De particules minérales à encapsuler de faibles tailles.

#### **III.4. Principe et description du système d'encapsulation:** [31-33]

Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des tensioactifs tels que le SDS afin d'assurer leur dispersion par formation d'une bicouche mixte acide gras/SDS à la surface des pigments. Les molécules de tensioactif mettent en commun leur queue hydrophobe avec la queue hydrophobe de l'acide gras et exposent vers le milieu extérieur leur tête hydrophile, assurant ainsi la dispersion des pigments dans l'eau. Si la concentration en SDS est suffisante pour recouvrir la surface développée par les pigments et que la concentration en SDS libre dans le milieu réactionnel est inférieure à la CMC, il y a alors dispersion de la totalité des pigments sans formation de micelles (Figure III.11)



**Figure III.11: Représentation schématique d'un système "idéal" d'encapsulation par un procédé dérivé de la polymérisation en émulsion**

L'addition d'un monomère, insoluble ou très faiblement soluble dans l'eau, entraîne la formation de gouttelettes stabilisées par le tensioactif libre. Une partie du monomère peut entrer dans la couche hydrophobe, formée par la mise en commun des chaînes aliphatiques des molécules de SDS et d'acide gras, qui constitue ainsi un lieu privilégié de polymérisation. La polymérisation radicalaire est alors provoquée par addition puis décomposition thermique d'un amorceur hydrosoluble tel que le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ). Une fois l'amorçage réalisé et après quelques étapes de propagation, il y a formation d'oligoradicaux qui sont déstabilisés.

La surface développée par l'ensemble des pigments étant relativement faible, il est possible qu'une partie des oligoradicaux formés entre à l'intérieur des gouttelettes de monomères et forme des particules de polymère non-encapsulant en fin de réaction. Lorsque la polymérisation se déroule à la surface des pigments, la consommation de monomère au sein de la bicouche crée un gradient de concentration qui favorise la diffusion du monomère des gouttelettes réservoirs, vers le lieu de polymérisation en passant à travers la phase aqueuse. En fin de réaction, les gouttelettes réservoirs sont théoriquement vidées et l'ensemble du monomère se retrouve sous la forme de polymère à la surface des pigments.

## CHAPITRE .IV.

# *Peintures*

## Chapitre IV

# PEINTURES

### IV.1-Définition de la peinture: [19,46]

On peut affirmer que la peinture est arrivée à être considérée dans nos pays comme quelque chose de si commun et courant que peu de personnes pourraient se rendre compte de ce qu'elle représente.

Excepté quelques matériaux nobles comme l'or, marbre, tous les supports doivent être revêtus d'un film de peinture dont le but soit de les protéger contre différentes agressions, soit de les rendre plus décoratifs, soit enfin d'assurer une fonction technique telle que par exemple réfléchir la lumière dans le cas de dispositifs lumineux.

On peut définir aussi la peinture comme 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 (pigment et autres additifs).

Pour l'utiliser, la peinture est une surface caractérisée par:

- **La couleur:** est le principal critère esthétique.
- **L'opacité:** est liée à la présence de pigments, le vernis n'a pas d'opacité car il ne contient pas de pigment.
- **L'aspect:** cette surface se comporte de différentes façons avec la lumière, elle peut être *Brillante* (la surface réfléchit la lumière), *Mate ou Satinée* (la surface diffuse la lumière).

### IV.2-Composition de la peinture: [19,44,43]

Quelque soit les différents types de peinture on peut dégager le schéma d'une composition générale. Une peinture est un mélange complexe de matières premières suivantes: Les polymères (résines ou liants), les solvants (ou diluants à l'exception des peintures poudres et des peintures sans solvant), les pigments, les charges et les additifs.

#### IV.2.1-Les liants:

Huile ou résine, c'est un polymère (corps chimique formé par polymérisation) qui peut être liquide ou solide et dans ce cas, il est utilisé soit dissous dans un solvant, soit en dispersion dans l'eau. Le liant est également appelé "*Résine*". Le pourcentage de résine utilisé définira l'aspect de la peinture (brillant, mat, satiné) ainsi que sa résistance et sa durabilité.

Partie non volatile de la phase liquide, jouant le rôle d'adhésif pour les particules du pigment, de façon suffisamment résistante après séchage. C'est lui qui a la faculté de passer de l'état liquide (peinture) à l'état solide (pellicule sèche de peinture).

Les plus anciens sont : huile de lin, huile de soja, huile de ricin, mais ils sont moins utilisés à l'état pur à cause de leurs inconvénient (jaunissement, apport de siccatif, formation de peau, temps ouvert réduit, reprise, cordage). Les plus utilisés aujourd'hui sont: les résines glycérophthaliques (alkydes) grâce à leurs avantages (moins de peau, moins de siccatif, moins de jaunissement et très bon arrondi du film de peinture).

#### IV.2.2-Les pigments:

Poudre minérale ou organique, blanche ou colorée qui donne l'opacité à la peinture. Substance solide, très fine, insoluble dans le liant et qui donne à la peinture sa teinte et son pouvoir couvrant. On distingue les pigments organiques (le noir de carbone, le noir de fumée) et les pigments minéraux (les oxydes de fer, cuivre de chromate).

- **Pour les pigments blancs:** L'oxyde de titane, l'oxyde de zinc.
- **Pour les pigments de couleurs:** Les chromates de plomb, les rouges molybdène, le bleu de prusse, les verts de phtalocyanine.

#### IV.2.3-Les solvants:

Dans l'industrie de la peinture, le diluant désigne le mélange de solvants qui est ajouté à la peinture concentrée et qui permet d'obtenir la peinture prête à l'emploi.

Dans ces conditions pour éviter des ennuis, il faut se conformer rigoureusement au mode d'emploi de la peinture.

Le choix des solvants est très important car il règle la facilité d'application d'une peinture et conditionne le résultat obtenu.

On classe les solvants en trois catégories:

- **Solvants légers:** Point d'ébullition inférieure à 100.
- **Solvants moyens:** Point d'ébullition inférieure à 130.
- **Solvants lourds:** Points d'ébullition supérieure à 130.

Dans un film de peinture, l'évaporation des solvants doit être continue et régulière, sans paliers pour éviter leur emprisonnement, les solvants légers partant les premiers. L'évaporation se fera rapidement au départ pour éviter les coulures au moment de l'application mais pas trop cependant pour ne pas risquer la rétention des solvants lourds. Le dernier solvant à partir doit être un bon solvant des éléments filmogènes contenus dans la peinture.

La prise du film, son temps de hors poussières, le blush, la tension de la pellicule, le brillant final obtenu, sont conditionnés par le choix et l'équilibre des solvants. Chimiquement on distingue plusieurs familles de solvants: alcools, esters, cétones, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

➤ **Dans le groupe des alcools, on rencontre:**

Alcools éthylique et isopropyliques dénaturés (légers),  
Butanol (moyen),  
Les glycols (alcools lourds).

➤ **Dans le groupe des esters:**

Acétate d'éthyle (très léger),  
Acétate de butyle (moyen),  
Acétate d'éthyle glycol (lourd).

➤ **Dans le groupe des cétones:**

Acétone (très léger),  
Méthyléthylcétone (léger),  
Méthylisobutylcétone (moyen).

➤ **Dans le groupe des hydrocarbures aromatiques:**

Toluène (léger),  
Xylène (moyen),  
Solvants naphta (lourds).

➤ **Dans le groupe des hydrocarbures aliphatiques:**

White spirite à moins de 5% d'aromatiques et à 18% d'aromatiques,  
Essence de térébenthine,  
Solvants chlorés (trichloréthylène, perchloréthylène...).

#### IV.2.4-Les additifs ou les adjuvants:

Ce sont des substances de diverses natures chimiques incorporées dans les peintures pour développer certaines propriétés spécifiques. Il existe des additifs pour séchage, pour l'antinuancage, et des additifs thixotropies.

On peut distinguer selon le rôle des additifs les différents types suivants:

- **Les siccatifs:** Ce sont des accélérateurs de séchage pour les peintures qui sèchent par oxydation (le séchage à l'air).
- **Les agents anti-peaux:** Ce sont des adjuvants susceptibles de ralentir ou empêcher la formation des peaux à la surface des peintures au contact de l'air.
- **Les agents anti-mousses:** Ce sont des adjuvants susceptibles de diminuer ou d'éviter la formation des mousses intempestives soit en cours de fabrication, soit au cours de l'application.
- **Les agents mouillants:** Ce sont des adjuvants qui confèrent aux peintures la propriété de mouiller plus facilement la surface peindre.
- **Les agents fongicides et bactéricides:** Ce sont des adjuvants susceptibles de réduire ou d'empêcher l'attaque des peintures (liquides ou sous forme de film sec) par champignons.
- **Les agents divers:** Dispersants, émulsionnants, épaississants, stabilisants,...etc.

#### IV.2.5-Les charges:

Une charge est également un produit pulvérulent insoluble dans le milieu de dispersion mais possédant un pouvoir opacifiant négligeable, elle est naturelle, généralement blanche, ou légèrement grisâtre ou jaunâtre.

Il s'agit des carbonates tels que le carbonate de calcium. Des sulfates comme le sulfate de baryum, des silicates comme le talc qui est un silicate de magnésium.

### IV.3-Types de peintures: [19]

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 comme:

**IV.3.1- Les peinture à l'eau:** Ou la base est constituée de liants solubles dans l'eau, ou de système colloïdaux ou de dispersions aqueuses de polymère et des quantités variables de co-solvants suivant les systèmes.

**IV.3.2- Les peintures à haut extrait sec:** Qui sont composées de très faibles quantités de solvant ou de co-solvant (20% et 30%).

**IV.3.3. Les peintures poudres :** Qui ne contiennent aucun solvant.

Pour pouvoir comparer ces différents types de peinture, il faut considérer les aspects techniques (en terme de spécificité d'installations), de coût énergétique 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 en film 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'avancées technologiques rapides. Elles sont donc un peu délaissées au profit des deux autres produits.

Les peintures à l'eau 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 nécessaires pour former un film homogène avec les 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.

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.

**IV.3.4. Les peintures à émulsion :** Le lait est la plus vieille émulsion du monde.

Une émulsion est obtenue par dispersion, dans un milieu liquide de particules, non miscible avec le premier. Une dispersion de résine synthétique est constituée par une distribution fine de polymère, dans une phase liquide, l'eau pour la plus part du temps. D'une manière générale une émulsion contient: Une substance filmogène hydrophobe dispersée dans l'eau, un colloïde stabilisateur (caséine, gomme arabique ou autre), des adjuvants destinés à garantir la conservation.

On devrait parler de la peinture en dispersion plutôt que de la peinture en émulsion d'autant qu'on disperse des pigments, mais cela serait trop simple.

## **IV.4- Type de peinture suivant mode de formation de film:** [46,44]

### **IV.4.1-Séchage physique:**

Processus simple de formation de film, les solvants employés pour leur mise en solution. En cas de ces peintures, une détrempe du film est donc possible et son importance est fonction de l'activité des solvants utilisés dans cette opération. Dans cette famille, rentrant en particulier:

- √ Les peintures cellulósiques.
- √ Les peintures au caoutchouc chloré.
- √ Les peintures acryliques thermoplastiques.

### **IV.4.2-Polymérisation par action chimique:**

**IV.4.2.1-Oxydation:** L'oxydation de l'atmosphère se diffuse dans le film après départ des solvants et provoque une lente polymérisation en réagissant avec les groupes chimiques oxydables du liant utilisé.

**IV.4.2.2-Action de chaleur:** La polymérisation débute à un seuil de température. Quand il n'est pas atteint, la réaction est incomplète, le film ne possède pas les caractéristiques recherchées et peut voir des faiblesses rédhibitoires. On trouve dans cette catégorie:

- √ Les peintures glycéro-aminoplastes.
- √ Les peintures époxy-phénoliques.
- √ Les systèmes acryliques.

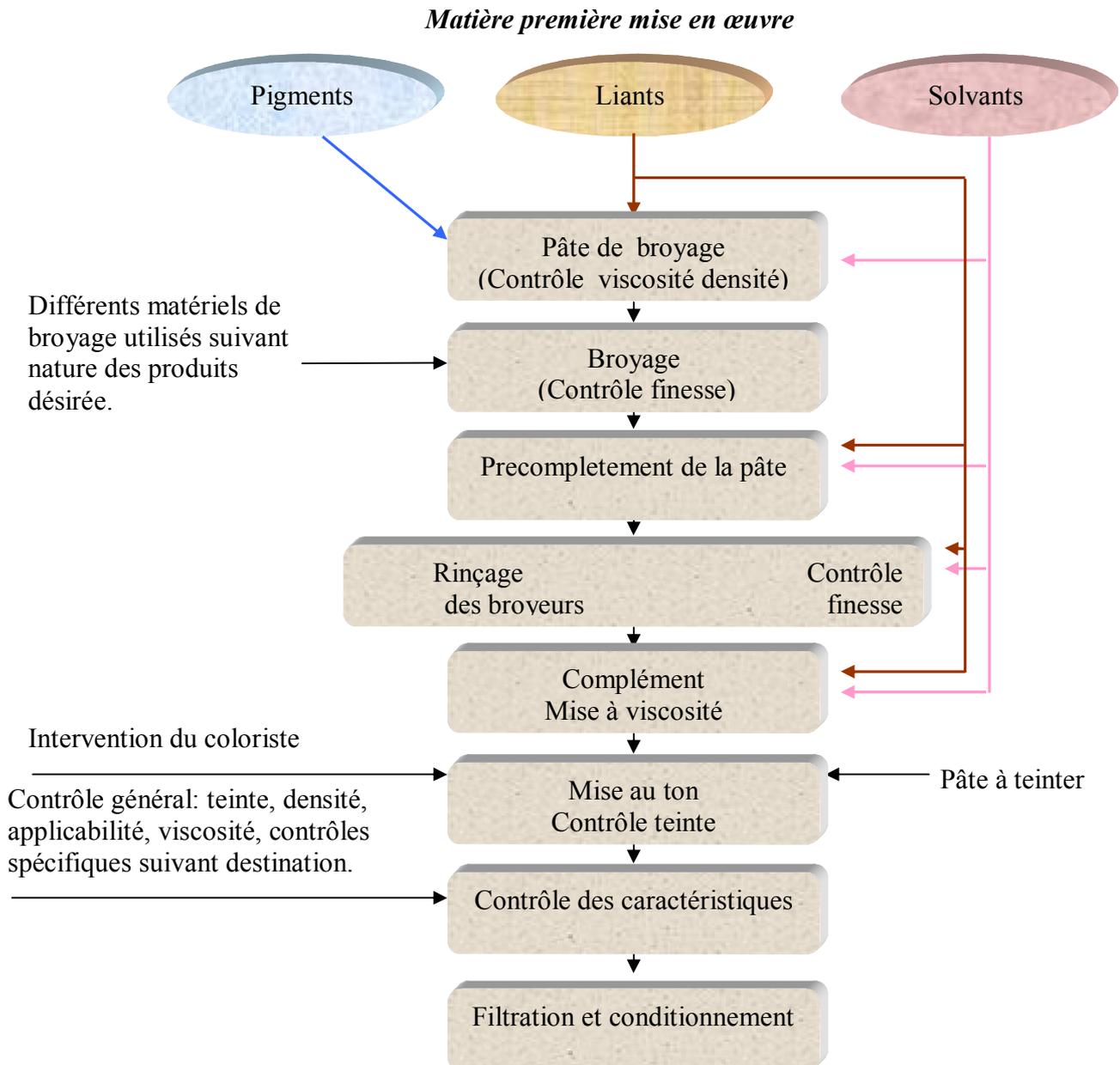
### **IV.4.3. Réaction chimiques diverses:**

La plupart de ces produits sont utilisés en deux éléments que l'on mélange au moment de l'emploi, le mélange ayant une stabilité limitée dans le temps (quelques heures à quelques jours suivant le type de peinture). On distingue:

- √ Les peintures polyuréthanes.
- √ Les peintures aminoplastes à catalyse acide.
- √ Les peintures polystères.
- √ Les peintures époxy-polyamines.
- √ Les peintures époxy-polyamides.

#### IV.5-Fabrication d'une peinture:

Les différentes étapes, les diverses matières premières utilisables, ainsi les différentes opérations nécessaires pour fabriquer une peinture, peuvent les représenter par la figure suivante.



*Figure IV.12 : Différentes étapes de la fabrication d'une peinture.*

## **IV.6-Différents gammes de peintures:[46]**

### **IV.6.1-Peinture pour bâtiments:**

On trouve les peintures intérieures, on emploie largement les types de peintures (Brillante, Satinées, Mate), et les peintures extérieures, le sujet est dans la plus part des cas du béton, les surfaces doivent être dépoussiérées.

### **IV.6.2-Peinture carrosseries:**

Les peintures carrosseries sont destinées pour la protection et la décoration des véhicules légers et lourds, on distingue deux secteurs bien distincts:

- Carrosserie retouche réparation, des véhicules déjà peints.
- Carrosserie constructrice.

### **IV.6.3- Les peintures marines:**

Ce sont des peintures spécialement étudiées et formulées pour la protection des surfaces en contact avec l'eau ou situées au bord de la mer.

## CHAPITRE .V.

# *Méthodes expérimentales*

## Chapitre V

### Méthodes expérimentales

#### V-1 Introduction:

Dans ce chapitre les différentes techniques utilisées dans la caractérisation de la peinture encapsulé ainsi que les différents processus utilisés dans l'élaboration des capsules sont présentés.

#### V.2- Détermination de l'extrait sec:

##### V.2.1-Principe:

Pour la détermination de l'extrait sec, le produit est mis dans une étuve pendant un temps donné à une température constante et ceci en fonction du type de produit (peinture à base de solvant ou à base d'eau).

##### V.2.2-Appareillage:

L'appareillage utilisé se compose essentiellement de:

- ✓ Capsule à extrait sec en aluminium,
- ✓ Balance de laboratoire précis à  $10^{-4}$ g,
- ✓ Etuve réglable ventilée.

##### V.2.3-Mode opératoire:

L'opération s'effectue sur deux prises de 2g environ en suivant les étapes:

- ✓ Peser la capsule, soit  $M_1$  sa masse,
- ✓ Placer la prise d'essai aussi uniformément que possible,
- ✓ Porter à l'étuve la capsule séchée à une température et pendant un temps déterminés pour chaque produit  $150^{\circ}\text{C}$  pendant 1/2 heure,
- ✓ Après séchage, retirer la capsule de l'étuve,
- ✓ Repeser la capsule, soit  $M_3$  sa nouvelle masse.

### **V.3-Détermination de la masse volumique :**

#### **V.3.1-Principe:**

La méthode consiste à déterminer la masse d'un volume connu des produits (soit 100ml). Le produit doit être liquide, homogène et exempt d'air, de peaux ...etc. Il est nécessaire de préciser la température à laquelle la mesure est effectuée, compte tenu des variations de volume qui lui-même fonction de cette même température.

#### **V.3.2-Appareillage:**

L'appareillage utilisé se compose essentiellement de:

- ✓ Pycnomètre,
- ✓ Thermomètre de précision,
- ✓ Balance de laboratoire à 0.01g.

#### **V.3.3-Mode opératoire:**

L'opération s'effectue en suivant les étapes:

- ✓ L'émulsion est mise dans un récipient approprié (pycnomètre) et sa température est portée à 20°C,
- ✓ La coupe vide est mesurée avec précision ( $W_1$ ),
- ✓ Le couvercle est alors retiré et la coupe remplie avec l'échantillon à tester,
- ✓ Le couvercle est remis soigneusement pour que l'air et tout produit excédentaire soient évacués par l'ouverture,
- ✓ Le couvercle est essuyé pour enlever le surplus et la coupe est repesée ( $W_2$ ).

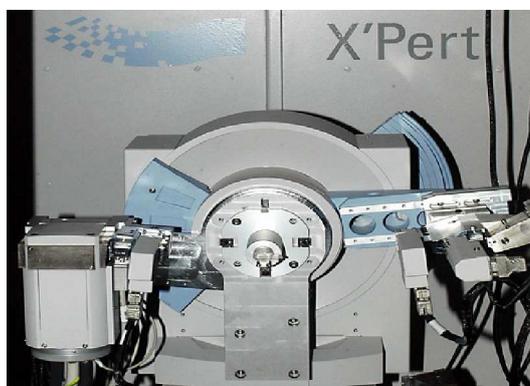
### **V.4-Détermination de la viscosité Brookfield:**

#### **V.4.1-Mode opératoire:**

Pour déterminer la viscosité on utilise un viscosimètre Brookfield. On visse le rotor d'après l'indice de viscosité présumé, on l'immerge dans le liquide jusqu'au trait de jauge (sur l'axe) en évitant la formation de bulles d'air, on vérifie que le rotor est bien vertical, on sélectionne la vitesse et on met l'appareil en marche, lorsque l'aiguille est stabilisée, on bloque celle-ci pour faire la lecture. La température des essais doit être de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## V.5-Diffractométrie de rayons X:

La diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour *X-ray diffraction*) est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres) ; toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute  $\text{SiO}_2$  : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : corindon/alumine  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ...). L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. On a fait notre analyse au niveau du laboratoire de physique à l'université de M'sila par un diffractomètre type *X'Pert PRO* (Figure V.13).

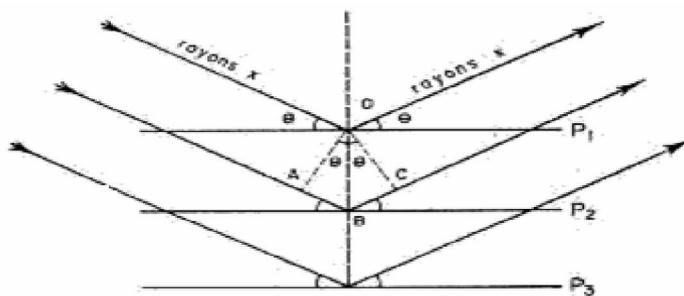


*Figure V.13 : Appareil de diffractométrie des rayons X type X'Pert PRO*

### V.5.1-Principe de la méthode :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires  $\{h,k,l\}$ . Les distances interréticulaires sont de l'ordre de  $0.15 \text{ \AA}$ -  $15 \text{ \AA}$  et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou **loi de Bragg** est réalisée :



**Figure V.14 :Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires P1,P2,P3 sont les plans de cette famille:  $\theta$  est l'angle de Bragg.**

La différence de marche entre deux plans consécutifs est ici égale à  $AB+BC$ . Or  $AB+BC = 2 OB \sin \theta$ . Comme  $OB$  est la distance interréticulaire  $d$  et que  $AB+BC$  doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde  $\lambda$ , en posant  $n =$  nombre entier, on retrouve la formule de Bragg :

$$\lambda n = 2 d \sin \theta \dots\dots\dots V.1$$

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche (Fig.V.14) des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence  $\theta$  et est caractéristique de la distance interplanarie ou interréticulaire  $d$ . Si l'on connaît la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle  $\theta$  l'équidistance  $d$  et ainsi identifier la nature du cristal.

### **V.5.2-Préparation de l'échantillon:**

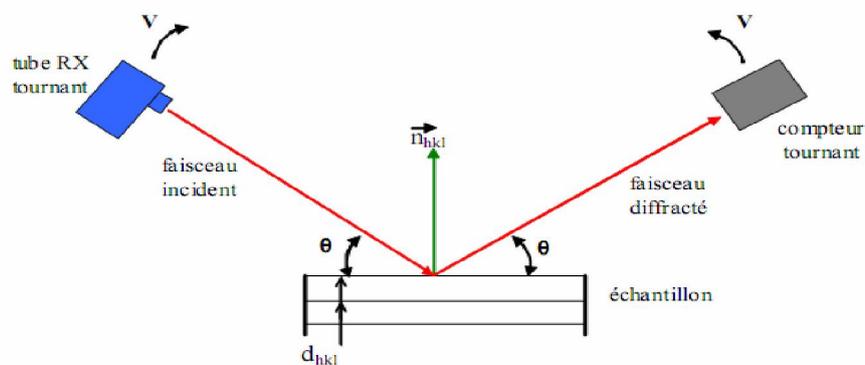
On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

### V.5.3-Appareillage:

Un diffractomètre à rayons X se compose de plusieurs éléments :

- ✓ Le tube à rayons X (qui sera choisi en fonction du matériau à analyser), ici filament de tungstène avec un courant de 30mA, une différence de potentiel de 40kV et une contre anode en cuivre,
- ✓ Un bloc de collimation du faisceau incident,
- ✓ Un porte échantillon,
- ✓ Un bloc de fentes d'analyses (faisceau diffracté), les fentes peuvent être fixes ou programmables pour balayer une grande surface de l'échantillon (mode utilisé lors de nos analyses) ou une surface constante,
- ✓ Un monochromateur (qui nous permet de sélectionner une raie particulière du spectre d'émission), placé devant le détecteur,
- ✓ Un détecteur de photons X.

Le principe (fig. V.15) consiste à faire varier l'incidence du faisceau X par rapport à la surface de l'échantillon. Lorsque la condition de Bragg est vérifiée (voir ci dessous) pour une famille de plans donnée, il y a diffraction du faisceau X. L'intensité diffractée est proportionnelle au nombre de plans de cette famille en position de diffraction.



**Figure V.15: Schéma de principe d'un goniomètre « $\theta - 2\theta$ », montage en réflexion**

$\vec{n}_{hkl}$  : normale aux plans qui diffractent

V: vitesse de rotation du compteur et du tube.

## V.6-Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier:

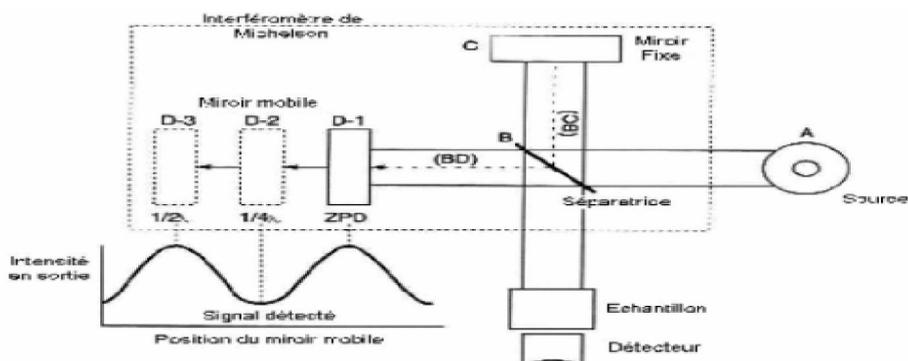
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR) est une technique d'analyse applicable à toutes les matières, solide, liquide et gaz. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

### V.6.1-Principe:

Le principe consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon, qui va en absorber une partie. Ceci va entraîner une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Les résultats sont présentés sous forme d'un spectre infrarouge. Le domaine infrarouge étudié, situé en nombre d'onde entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $400\text{cm}^{-1}$ , est le domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations).

Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est reliée à l'intensité de l'absorption. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre, tout se fait sous pression atmosphérique.

L'appareil est constitué principalement d'une source émettant un faisceau infrarouge, un interféromètre de Michelson (permettant de moduler les longueurs d'onde du faisceau) et d'un détecteur (Fig.V.16).



*Figure V.16 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.*

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

### **V.6.2- Appareillage:**

Pour observer les bandes d'absorption correspondant aux composés présents dans nos échantillons nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier, de type Perkin Elmer «Spectrum one» (Figure V.17). Les échantillons sont sous deux formes : solides et liquides.



*Figure V.17 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.*

### **V.6.3-Préparation de l'échantillon:**

Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques d'un sel très pur (habituellement le chlorure de sodium, ou sel de table, bien qu'un nombre important d'autres sels comme le bromure de potassium ou le fluorure de calcium soit aussi utilisé). Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre.

Les échantillons solides peuvent être préparés par la méthode qui consiste à mouler finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement (comme le bromure de potassium) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux.

Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

Pour les matériaux polymères. L'échantillon est tout d'abord dissous dans un solvant non hygroscopique et adéquat. Une goutte de cette solution est déposée à la surface d'une cellule de KBr ou de NaCl. La solution est ensuite évaporée jusqu'à séchage complet et le film ainsi formé sur la cellule est analysé directement. Il faut faire attention à ce que le film ne soit pas trop épais, empêchant la lumière de le traverser.

### **V.7-Chromatographie phase liquide à haute performance:**

L'abréviation HPLC signifie indifféremment chromatographie liquide à haute performance ou à haute pression. L'HPLC a pour objet plus qu'une analyse quantitative que qualitative car il paraît difficilement envisageable de balayer tout l'intervalle de longueurs d'onde accessibles pour détecter n'importe quel produit contenu dans la solution étudiée. Nous avons utilisé une appareil de chromatographie HPLC, de type *Shimadzu* (Figure V.18).



*Figure V.18 : Appareil de la chromatographie liquide à haute performance HPLC type Shimadzu.*

### V.7.1-Principe:

Un liquide appelé phase mobile parcourt un tube appelé colonne. Cette colonne peut contenir un support solide poreux ou non appelé stationnaire, si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelées généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne de ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement différentes.

Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. Dans des conditions chromatographiques données, le « temps de rétention » (temps au bout duquel un composé est élué que la colonne et détecté) caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de chaque pic, ou encore l'aire limitée par le pic et la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté. (Fig. V.19)

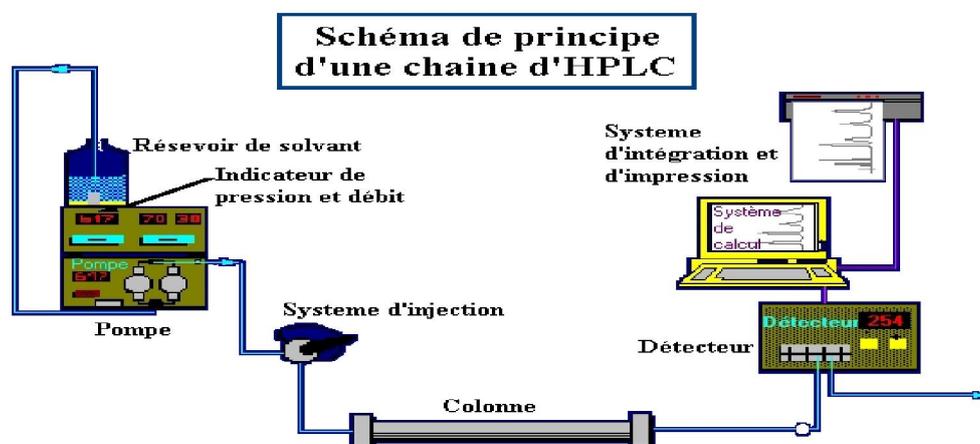


Figure V.19 : Schéma de principe d'une chaîne d'HPLC

### V.7.2-Appareillage :

Les principaux constituants de HPLC sont:

#### 1-Un réservoir de solvant (éluant) :

Il contient la phase mobile en quantité suffisante, plusieurs flacons d'éluant (solvants de différente polarité) sont disponibles pour pouvoir réaliser des gradients d'éluant (mélange de plusieurs solvants à des concentrations variables), à l'aide de la pompe doseuse.

## **2-La pompe :**

Elle est munie d'un système de gradient d'effectuer une programmation de la nature du solvant, elle de travailler :

- ✓ En mode isocratique, c'est-à-dire avec 100% d'un même éluant tout au long de
- ✓ En mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluant.

## **3- Injecteurs:**

Le type d'injecteur le plus courant consiste en une vanne à bande d'échantillonnage. On introduit d'abord l'échantillon dans une boucle de volume connue, après rotation de la vanne, la phase mobile entraîne l'échantillon en tête de colonne.

## **4- La colonne :**

La colonne est un tube construit dans un matériau le plus possible inerte aux produits chimiques, souvent en inox ou en verre, de diamètre compris entre 4 et 20 mm pour des longueurs généralement de 15 à 30 cm.

## **5- La phase stationnaire:**

- ✓ **La phase normale :** est constituée de gel de silice, ce matériau est très polaire, il faut donc utiliser un éluant apolaire, ainsi lors de l'injection d'une solution, les produits polaires sont retenus dans la colonne, contrairement aux produits apolaires qui sortent en tête.
- ✓ **La phase inverse :** est majoritairement composée de silice greffée par des chaînes de 8 à 18 atomes (C<sub>8</sub> et C<sub>18</sub>). Cette phase est apolaire et nécessite donc un éluant polaire (ACN, MeOH, H<sub>2</sub>O). Dans ce cas, ce sont les composés polaires qui seront élués en premier.

✓

## **6- La phase mobile :**

- ✓ Si la phase stationnaire est polaire, on utilisera une phase mobile peu polaire, la chromatographie est dite phase normale.
- ✓ Si la phase stationnaire est très peu polaire, on choisira une phase mobile polaire (le plus souvent des mélanges de méthanol ou d'acétonitrile avec de l'eau), c'est la chromatographie en phase inverse. En modifiant la polarité de la phase mobile, on agit sur les facteurs de retentions K des composés.

### **7- Détecteur UV/ Visible :**

Il mesure l'adsorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne, l'énergie opérée à longueur d'onde constante, celle-ci ayant été fixée par l'opérateur. La lampe Détérium est utilisée pour des longueurs d'onde variant de 190 – 350 nm et la lampe à vapeur de mercure est utilisée à la longueur d'onde non variable de 254 nm. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :

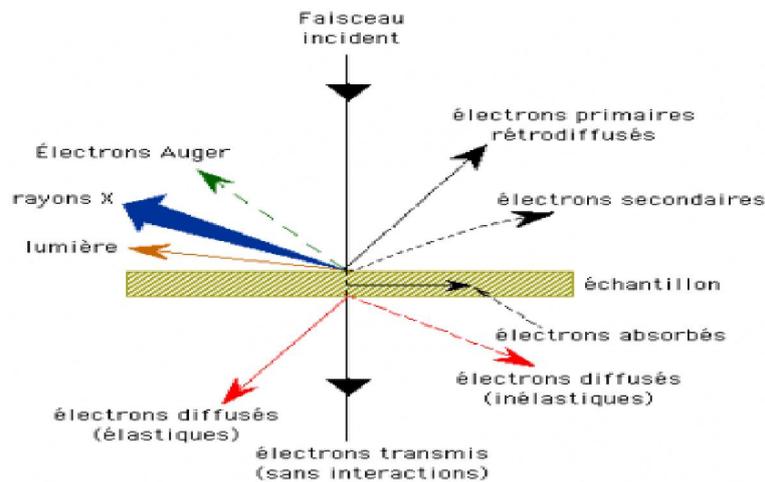
- ✓ Le produit à détecter absorbe la lumière à longueur d'onde accessible et que son coefficient d'absorption soit suffisamment grand.
- ✓ La phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur.

## **V.8-Microscope électronique à balayage M.E.B:**

### **V.8.1-Principe:**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en Anglais) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons matière. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Les électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé sur le balayage du faisceau sur l'échantillon. Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon (l'intensité augmente avec le numéro atomique).

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.



*Figure V.20 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.*

- **Emission d'électrons secondaires** : Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie ( $< 50$  eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm).
- **Emission d'électrons rétrodiffusés** : les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm).

- **Emission de rayons X** : le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

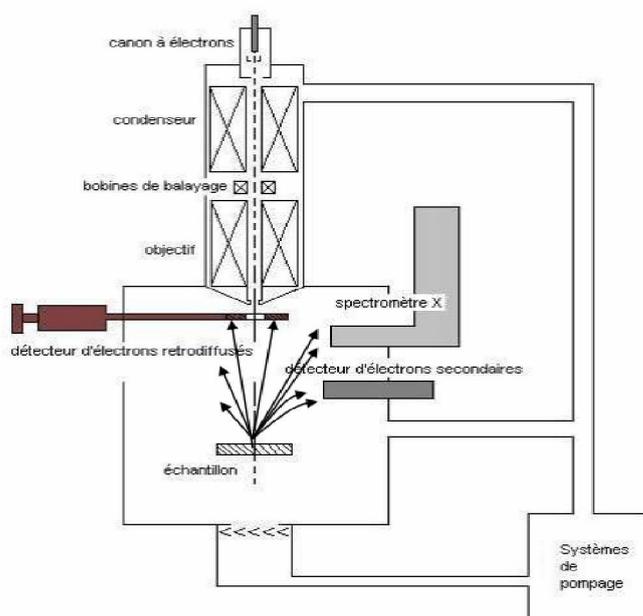
### **V.8.2-Préparation des échantillons**

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écouées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons. Les analyses de nos échantillons sont effectuées au niveau du laboratoire de centre de recherche et développement à Boumerdes (C.R.D), avec un microscope électronique à balayage type *Philips XL30*. (Fig.V.21)



*Figure V.21 : Microscope électronique à balayage (MEB) type Philips XL30*

### V.8.3-Equipement



**Figure V.22 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X «EDS».**

Les principaux constituants d'un MEB sont (Fig. V.22):

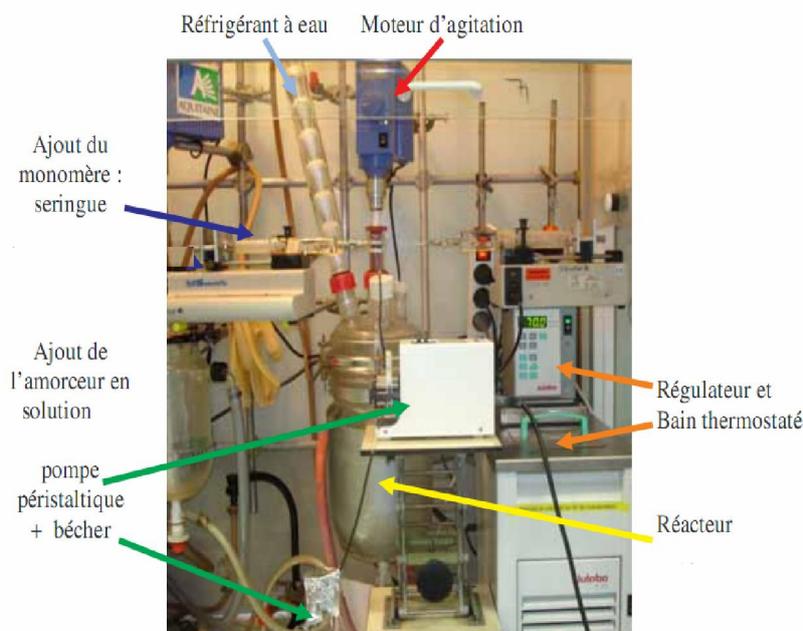
- Un canon à électrons, permettant de créer un faisceau d'électrons ayant une énergie comprise entre 1 et 30 keV.
- Une colonne, composée de lentilles électromagnétiques (les condenseurs et l'objectif) qui agissent sur les électrons comme les lentilles optiques sur la lumière et permettent l'obtention d'un faisceau d'électrons focalisé et de faible diamètre. Aux lentilles s'ajoutent les bobines de balayage disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau, et parcourues par des courants synchronisés qui vont permettre au faisceau de balayer une zone définie de l'échantillon à analyser.
- Une platine porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions,
- Les détecteurs permettant l'analyse des rayonnements émis par l'échantillon:
- Et un système de pompe à vide, qui permet de maintenir un vide secondaire (10,4 Pa) dans l'ensemble formé par le canon à électrons et la colonne. Ceci afin d'éviter les interactions entre les électrons incidents et les molécules constituant l'air. Dans un MEB «conventionnel» la chambre échantillon est maintenue sous ce même vide secondaire. Par contre une pression primaire au voisinage de l'échantillon, obtenue grâce à un pompage différentiel, favorise la neutralisation des charges électriques en surface des

échantillons non conducteurs et éventuellement limite leur déshydratation, c'est le mode «pression contrôlée».

## V.9 - Procédé d'encapsulation:

Notre recherche a été réalisée au niveau de laboratoire central de l'entreprise nationale algérienne des peintures (ENAP), cette dernière produit différentes sortes de peintures utilisées dans divers domaines, différentes recherches pour le développement des nouveaux produits sont en collaboration avec l'Université de Guelma.

Le dispositif employé pour encapsuler les pigments est constitué d'un réacteur 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 ou circule l'eau froide. 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 V.23)



**Figure V.23 : Dispositif de l'encapsulation.**

### **V.9.1-Mode opératoire :**

Une quantité de 200 ml d'eau déminéralisée est introduite dans le réacteur et chauffée jusqu'à 70°C, pendant ce temps, le tensioactif et la moitié de l'amorceur sont dispersés avec le pigment pendant 10 minutes dans 100 ml d'eau déminéralisée. Lorsque la température du réacteur a atteint la température de travail de 70°C, le mélange est versé dans le réacteur sous agitation à la vitesse d'agitation de travail. Après 10 minutes, la seconde moitié de l'amorceur est dissoute dans 100 ml d'eau déminéralisée. L'ajout de l'amorceur et l'addition de monomère à l'aide de la pousse seringue marquent le début de la réaction d'encapsulation. Après la fin de l'addition du monomère, la température du système est portée à 90°C pendant 1h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est lavé par l'eau déminéralisée, séché à température ambiante ou dans l'étuve à 40°C

## CHAPITRE .VI.

# Résultats et discussions

## Chapitre VI

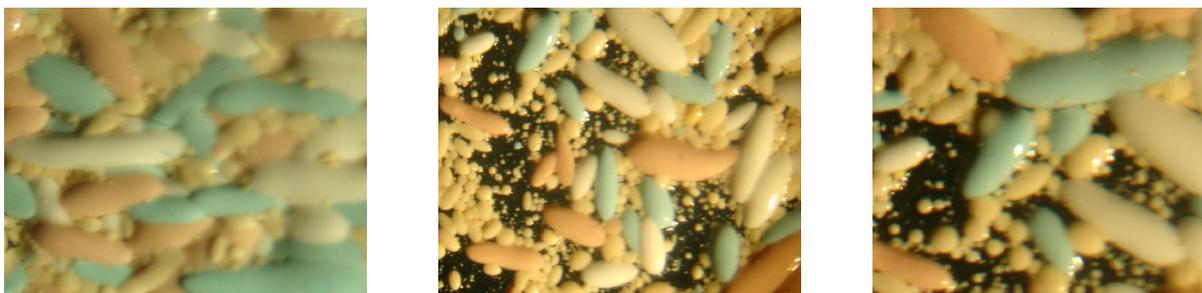
### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### VI.1-Introduction

Les différents résultats sont présentés et discutés dans ce chapitre. Ce dernier est divisé en deux parties, la première concerne la caractérisation d'une nouvelle peinture composée de capsules de pigment et la deuxième partie est consacrée aux procédés de fabrication de micro capsules pour peinture effectué dans nos laboratoires.

#### VI.2-Caractérisation de la peinture

La peinture qu'on a étudiée est une nouvelle peinture composée de capsule de pigment de nom commerciale "*InterFleck Multi Color*"; l'aspect de cette peinture sous microscope optique est présenté dans la figure ci-dessous.



*Figure VI.24 : Peinture "InterFlek Multi Color" sous microscope optique.*

Pour caractériser cette peinture plusieurs techniques ont été utilisées, les résultats trouvés sont présentés dans ce qui suit.

##### VI.2.1- Détermination de l'extrait sec:

C'est la détermination de la matière non-volatile entrant dans la composition de la peinture, c'est-à-dire les ingrédients qui après séchage constituent le film, principalement les pigments, les charges et les liants.

Pour cela la technique expérimentale consiste à placer 1 à 2g de la peinture en question dans une étuve à une température de 150°C pendant une heure, ensuite on pèse les deux prises.

**Calcul de l'extrait sec:**

Pour la détermination de l'extrait sec (ES), on procède au calcul suivant:

$$ES = \frac{M' - M_{vide}}{M - M_{vide}} \times 100 \quad \dots\dots\dots VI.1$$

(On a fait deux essais pour confirmer le résultat).

**Pour la 1<sup>ère</sup> prise:**

$$M_1(\text{avant séchage}) = M(\text{capsule}) + M(\text{peinture}) = 11.1846\text{g}$$

$$M'_1(\text{après}) = 10.1174\text{g}$$

$$ES_1 = \frac{M'_1}{M_1} \times 100 = \frac{M'_1 - M(\text{capsule})}{M_1 - M(\text{capsule})} \times 100 = \frac{0,8038}{1,8710} \times 100 = 42,96\% ; \quad ES_1 = \mathbf{42.96\%}$$

**Pour la 2<sup>ème</sup> prise:**

$$M_2(\text{avant}) = 11.4372\text{g}$$

$$M'_2(\text{après}) = 10.5131\text{g}$$

$$ES_2 = \frac{M'_2}{M_2} \times 100 = \frac{M'_2 - M(\text{capsule})}{M_2 - M(\text{capsule})} \times 100 = \frac{0,6978}{1,6219} \times 100 = 43,02\% ; \quad ES_2 = \mathbf{43.02\%}$$

**Interprétation des résultats:**

D'après les résultats trouvés on constate que notre peinture a un extrait sec comparable à celui des peintures à émulsion, les extraits secs des peintures à émulsion sont généralement aux environs de 35% - 45%. Ce résultat nous donne une idée sur la quantité de produit liquide appliquée sur la surface pour obtenir l'épaisseur sèche. Un extrait sec élevé c'est-à-dire un film plus épais donc une quantité réduite de produit utilisé.

**VI.2.2-Détermination de la masse volumique :**

Cette méthode permet de déterminer à l'aide d'un pycnomètre la masse volumique (qui est la masse d'un volume unitaire de ce corps) des vernis, peinture et tout autre produit liquide.

La détermination de la masse volumique est effectuée à l'aide d'un pycnomètre, la relation utilisée

est: 
$$MV = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \dots\dots\dots VI.2$$

Où  $V=100$  : Volume du pycnomètre en  $\text{cm}^3$ ;

$M_1$  et  $M_2$ : Masses en gramme.

$$M_1(\text{pycnomètre vide}) = 48.5\text{g}$$

$$M_2(\text{pycnomètre remplis}) = 150.8\text{g}$$

$$MV = \frac{150.8 - 48.5}{100} = 1.023\text{ g / ml}$$

**Interprétation des résultats:**

En comparant avec d'autres peintures traditionnelles telle que *Glyfer économique* de masse volumique  $MV=1.49\text{mg/ml}$ , *Glylac 2000 noir*  $MV=0.972\text{mg/ml}$  et *Styralin gris*  $MV=1.190\text{mg/ml}$ , on constate que la masse volumique du peinture '*Interfleck*' est comparable avec ces dernières.

**VI.2.3-Détermination de la viscosité Brookfield:**

La viscosité c'est la résistance d'un liquide à l'écoulement laminaire à une température déterminée. Pour sa détermination on a utilisé un viscosimètre type Brookfield.

La formule de la viscosité de Brookfield est donnée par:

$$\text{lecture} \times \text{facteur} = \text{viscosité en centipoise} \dots\dots\dots \text{VI.3}$$

La mesure de la viscosité a été faite par la tige N°7 et la vitesse 5, on obtient la lecture= 87, d'après le tableau on trouve le facteur =8k.

$$87 \times 8000 = 696000 \text{ centipoise}$$

**Interprétation des résultats:**

En comparant ces résultats à ceux d'autres peintures telles que *Glyfer économique*  $v=150\text{poise}$ , *Glylac2000 noir*  $v=90\text{à }110\text{ poise}$  ainsi que le *Styralin gris*, on constate que la peinture '*InterFleck*' est très visqueuse.

**VI.2.4-Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier:**

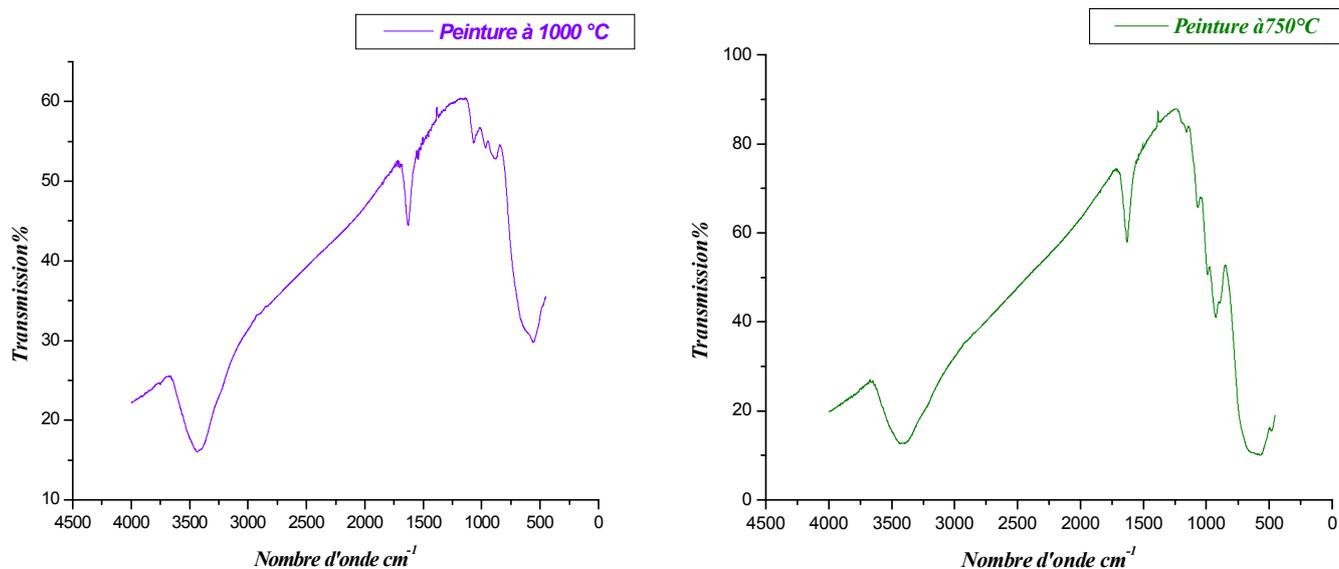
Cette technique est utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels des composés de la peinture encapsulée "*InterFleck*". Premièrement on a procédé à la séparation de la phase solide de la phase liquide, par centrifugation avec une vitesse de 4000 tr/min pendant 30 min (ces valeurs ont été choisies après plusieurs essais).

La phase solide sous forme d'une pâte est incinérée sous deux différentes températures 750°C et 1000°C pendant 20 min, afin d'éliminer toutes les matières volatiles; (deux températures ont été choisies afin de valider les résultats).

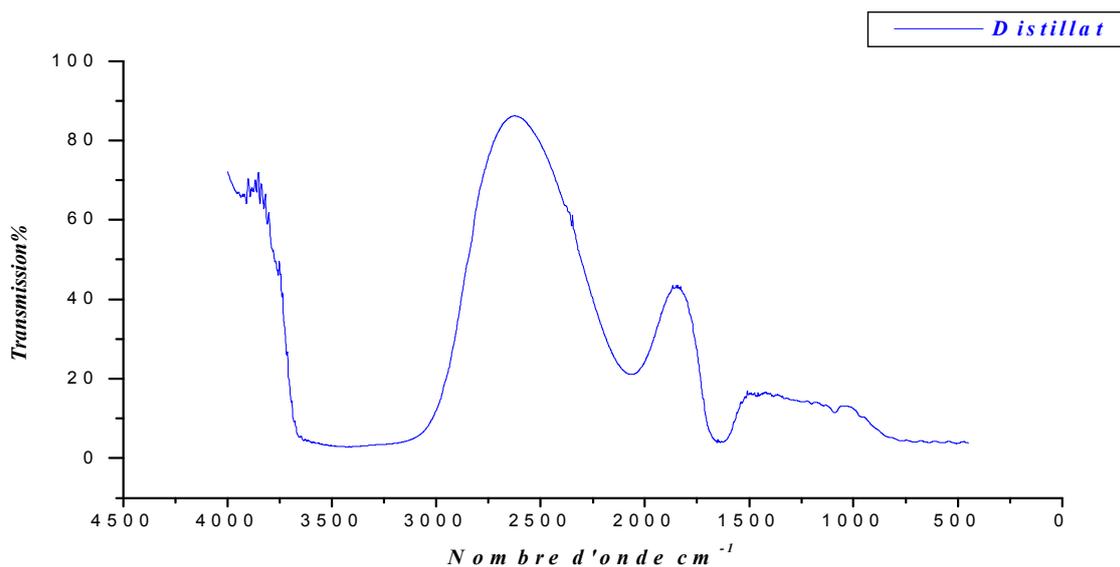
La phase liquide est soumise à une distillation simple.

Les échantillons (phases liquides et solides) sont analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier, les résultats trouvés sont présentés sous forme de spectres dans les figures (VI.25 et VI.26).

**VI.2.4.1-Résultats expérimentaux:**



*Figure VI.25 : Spectre IR des échantillons de la phase solide du peinture encapsulée (à T=1000°C et à T=750°C)*



*Figure VI.26 : Spectre IR du distillat (phase liquide du peinture)*

#### VI.2.4.2- Interprétation des résultats:

La figure (VI.25) représente les spectres IR de la pâte de la peinture "InterFleck" cuite à 750°C et 1000°C. Les pics sont observés à différentes longueurs d'ondes, (quoique ces pics ne sont pas très bien prononcés ou intenses):

- Pic à 562  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de liaison C-S,
- Pic à 1625  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration du C=C ou C=N,
- Pic à 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration du NH.

La figure (VI.26) représente le spectre IR du distillat de la phase liquide de la peinture "InterFleck".

On observe les pics suivants:

- Pic à 1640  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à la vibration du C=O,
- Pic à 2060  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à la vibration C≡N, ou C≡C
- Pic à 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ , une bande large correspond à la présence du OH de l'eau.

D'après ces bandes on ne peut pas définir exactement les composés qui se trouvent dans ces échantillons cela peut être à cause de l'incinération qui provoque la perte des composés, donc on fait appel à d'autres techniques d'analyses pour mieux définir les composés.

#### VI.2.5-Diffraction des rayons X:

La pâte de peinture est incinérée aux températures 700°C, 800°C et 1000°C; l'analyse de ces échantillons est faite avec une longueur d'onde de  $\lambda=1.54$ , les résultats obtenus sont présentés comme suite.

##### VI.2.5.1-Résultats expérimentaux:

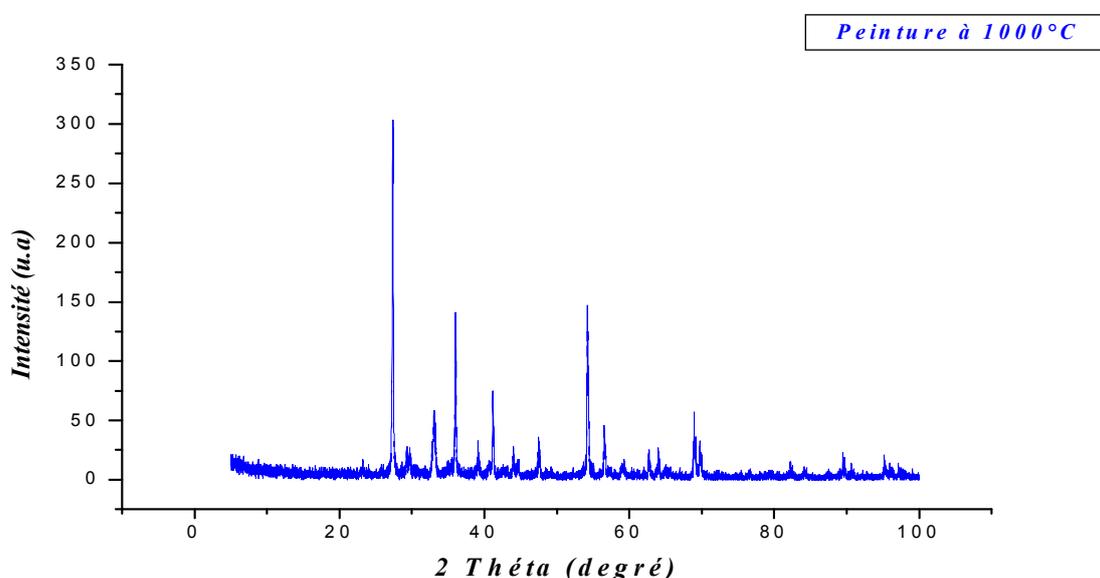


Figure VI.27: Spectres DRX de la pâte d'une peinture "InterFleck" incinérés à T=1000°C

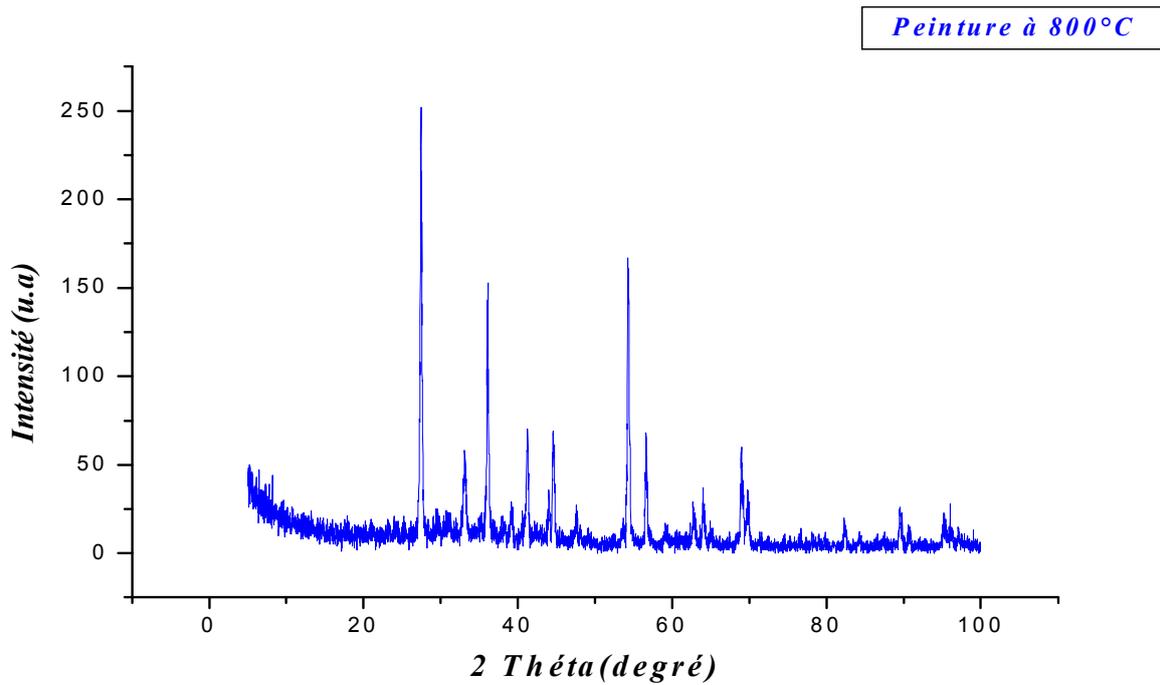


Figure VI.28: Spectres DRX de la pâte d'une peinture "InterFleck" incinérés à T=800°C

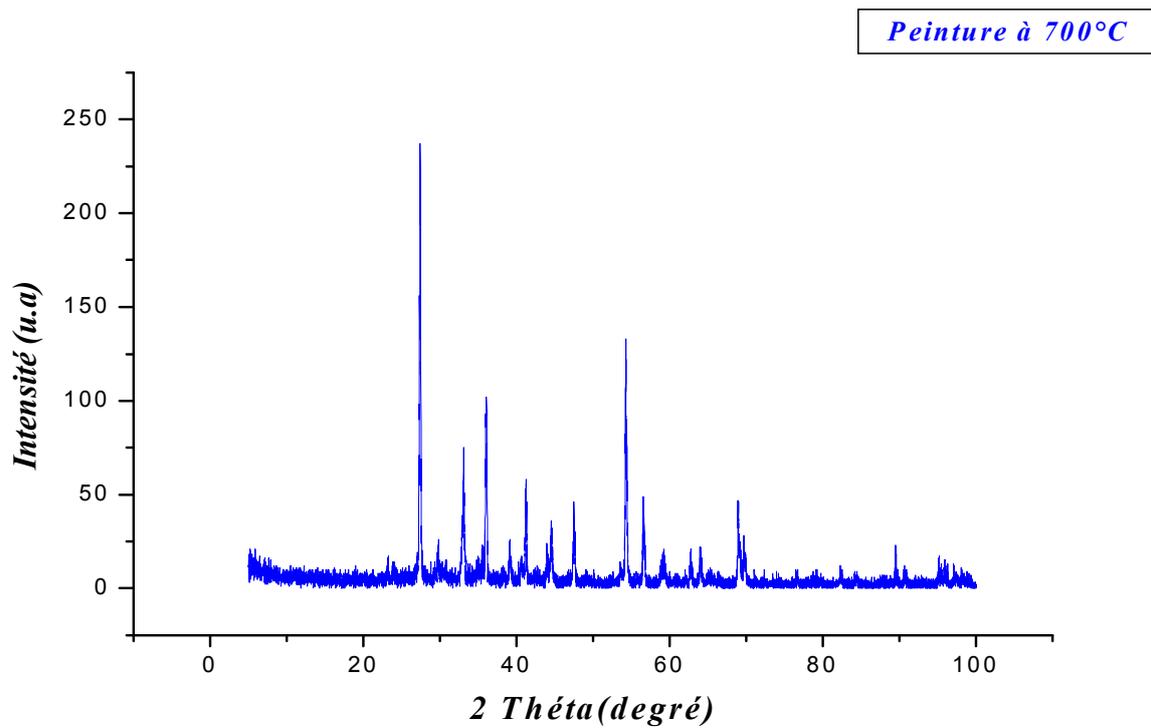


Figure VI.29: Spectres DRX de la pâte d'une peinture "InterFleck" incinérés à T=700°C

**Calcul de la distance interréticulaire ( $d_m$ ):**

La recherche des composés consiste à sélectionner les pics ayant les intensités les plus fortes, les valeurs sont comparées avec celles se trouvant dans la base de donnée PCDFWIN.

Le calcul de la distance est utilisé pour déterminer les différents composés;

D'après la loi de Bragg on a:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \dots\dots\dots \text{VI.4}$$

Où:  $y = I$  ,  $x = 2 \theta (^\circ)$  donc  $\theta (^\circ) = \frac{x}{2}$

$$\frac{d_{h,l,k}}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \Rightarrow \quad \boxed{d_m = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}} \quad \dots\dots\dots \text{VI.5}$$

**Tableau VI.4: Calcul de  $d_m$  pour le spectre 01 à  $T=1000^\circ\text{C}$**

<i>Pic</i>	$X=2\theta(^\circ)$	$d_m$	$ds$	$I/I_0$	<i>Int.</i> <i>(fichier)</i>	<i>h k l</i>	<i>Substance</i>
01	27.2367935	3.27134	3.2470	100	100	1 1 2	TiO <sub>2</sub>
02	35.8367196	2.503563	2.5000	46.794991	50	1 1 0	CaCO <sub>3</sub>
03	39.2944219	2.290858	2.2970	11.185780	8	2 0 0	TiO <sub>2</sub>
04	40.9789435	2.200492	2.2070	24.6063289	20	1 1 3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
05	44.0820096	2.052522	2.0050	9.336726	10	3 3 2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
06	47.5397119	1.910987	1.9190	12.6173055	1	4 2 2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
07	54.4107868	1.684779	1.6941	48.644027	45	1 1 6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
08	56.4499446	1.628659	1.6237	15.3610625	20	2 2 0	TiO <sub>2</sub>
09	62.6560768	1.481428	1.4797	8.9191983	10	0 0 2	TiO <sub>2</sub>
10	64.0746214	1.452010	1.4528	8.4420232	10	3 1 0	TiO <sub>2</sub>
11	68.8178796	1.363043	1.3598	18.581994	20	3 0 1	TiO <sub>2</sub>
12	89.4311045	1.094746	1.0936	7.0104978	8	2 2 2	TiO <sub>2</sub>
13	94.9722941	1.044954	1.0425	7.0701447	6	4 1 1	TiO <sub>2</sub>

**Tableau VI.5: Calcul de  $d_m$  pour le spectre02  $T=800^\circ\text{C}$**

Pic	$X=2\theta(^{\circ})$	$d_m$	$ds$	$I/I_0$	Int (fichier)	$h k l$	Substance
01	27.5914296	3.2300905	3.2470	100	100	1 1 0	TiO <sub>2</sub>
02	36.1913557	2.479840	2.4870	61.5543495	50	1 0 1	TiO <sub>2</sub>
03	39.2944219	2.290858	2.2970	11.9842451	8	2 0 0	TiO <sub>2</sub>
04	41.3335796	2.182428	2.1880	28.0657092	25	1 1 1	TiO <sub>2</sub>
05	54.4107868	1.684779	1.6874	66.9148375	60	2 1 1	TiO <sub>2</sub>
06	56.4499446	1.628659	1.6237	27.6045919	20	2 2 0	TiO <sub>2</sub>
07	62.4787588	1.485206	1.4797	11.523118	10	0 0 2	TiO <sub>2</sub>
08	64.0302918	1.452908	1.4528	15.096786	10	3 1 0	TiO <sub>2</sub>
09	68.8178796	1.3630434	1.3598	24.4120505	20	3 0 1	TiO <sub>2</sub>
10	82.2497229	1.171123	1.1702	8.410586	6	3 2 1	TiO <sub>2</sub>
11	89.4311045	1.0947464	1.0936	10.6008934	8	2 2 2	TiO <sub>2</sub>
12	95.9918729	1.0365398	1.0364	11.06201065	6	3 1 2	TiO <sub>2</sub>

**Tableau VI.6: Calcul de  $d_m$  pour le spectre03  $T=700^\circ\text{C}$**

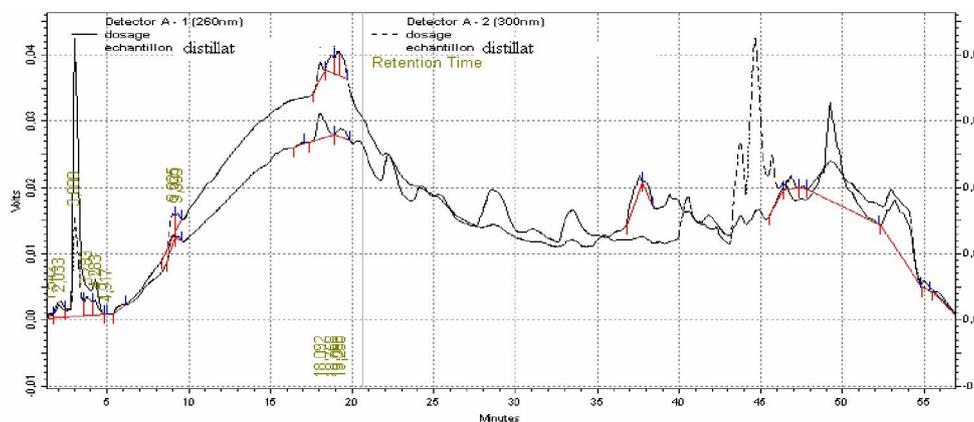
Pic	$X=2\theta(^{\circ})$	$d_m$	$ds$	$I/I_0$	Int. (fichier)	$h k l$	Substance
01	27.5914296	3.230090	3.2470	100	100	1 1 0	TiO <sub>2</sub>
02	36.1913557	2.479839	2.4870	42.871643	50	1 0 1	TiO <sub>2</sub>
03	39.2944219	2.290858	2.2970	10.775008	8	2 0 0	TiO <sub>2</sub>
04	41.3335796	2.182428	2.1880	24.904836	25	1 1 1	TiO <sub>2</sub>
05	44.7912819	2.021653	2.0540	14.977414	10	2 1 0	TiO <sub>2</sub>
06	54.4107868	1.684779	1.6874	56.087905	60	2 1 1	TiO <sub>2</sub>
07	56.4499446	1.628659	1.6237	21.128762	20	2 2 0	TiO <sub>2</sub>
08	59.1983746	1.559433	1.5450	8.88697155	5	4 0 0	CaCO <sub>3</sub>
09	62.6560768	1.481429	1.4797	8.88697155	10	0 0 2	TiO <sub>2</sub>
10	64.0746214	1.452010	1.4528	8.88697155	10	3 1 0	TiO <sub>2</sub>
11	68.8178796	1.363043	1.3598	19.7279602	20	3 0 1	TiO <sub>2</sub>
12	89.4311045	1.0947464	1.0936	10.287773	8	2 2 2	TiO <sub>2</sub>

### VI.2.5.2- Interprétations des résultats:

Les figures (VI.27, VI.28, VI.29) représentent les spectres de diffraction des rayons X de la pâte de peinture "InterFleck" cuite à 700, 800 et 1000°C. Après les calculs on a trouvé que les pics obtenus dans ces spectres correspondent aux plans réticulaires des produits: TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

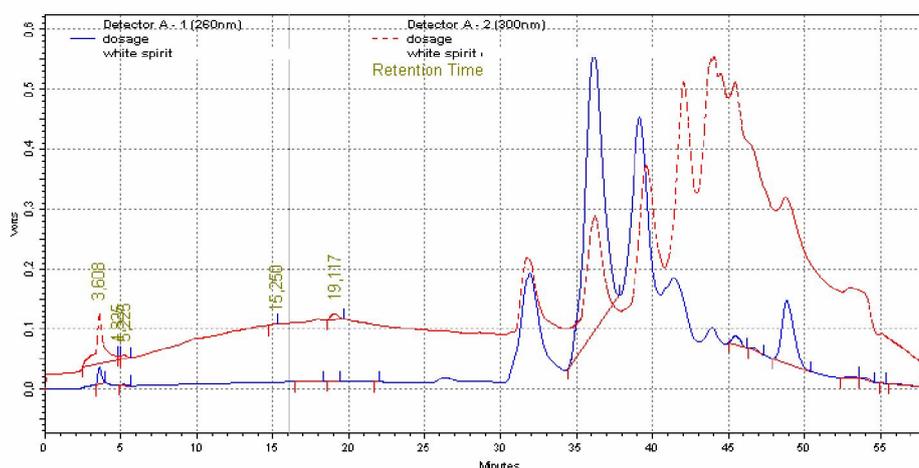
## VI.2.6- Chromatographie liquide à haute performance HPLC :

Notre manipulation consiste à séparer les composés contenus dans le distillat d'une phase liquide d'une peinture afin de les définir. L'éluant utilisé est Méthanol/eau, l'injection a été faite à la température ambiante, et les longueurs d'ondes utilisées sont 260 et 300 nm. Les résultats trouvés sont présentés ci-dessous (Figure VI.30):



**Figure VI.30 : Chromatogramme du distillat du phase liquide de la peinture**

D'après le chromatogramme du distillat on remarque l'apparition de plusieurs pics, et comme la phase liquide du peinture est composée, généralement, du solvant et des additifs tel que (tensioactifs, agents mouillants, ...etc.), et pour comparer on a fait une analyse de White spirit (solvant le plus utilisé dans la fabrication des peinture) dans les même longueurs d'ondes (Figure VI.31).



**Figure VI.31 : Chromatogramme du White spirit**

### VI.2.6.1-Interprétation des résultats :

D'après les deux chromatogrammes (VI.30, VI.31), on remarque la présence des pics de White spirit dans le distillat, donc on peut dire que le White spirit existe dans la phase liquide de la peinture 'InterFleck'.

### VI.2.7-Conclusion :

D'après les analyses effectuées on conclue que la peinture de nom commercial '*InterFleck*' se compose de White spirit comme solvant, et de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de fer(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comme pigment, et le carbonate de calcium(CaCO<sub>3</sub>) comme charge.

La peinture '*InterFleck*' est caractérisée par un extrait sec de **43%**, masse volumique de **1.023g /ml** et une viscosité de **6960 poise**

### VI.3-Procédé de la microencapsulation:

Dans cette étude on a essayé d'utiliser ce procédé (microencapsulation) pour produire des capsules de pigment afin de réaliser une peinture.

On a utilisé le même mode opératoire de la polymérisation en émulsion car ce procédé est largement utilisé dans l'industrie pour l'élaboration de latex et son utilisation a été déjà validé pour l'encapsulation de particules minérales.

Plusieurs essais qui ont été menés ainsi que les différents résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

#### VI.3.1- Etude de l'effet des tensioactifs:

##### Essai n°01:

Pigment TiO <sub>2</sub>	Tensioactif Helmol	C.Protecteur Natrozol	Persulfate de potassium		Monomère MMA
			dispersion	polymérisation	
4g	4g	8g	0.75	1+ 50ml	20ml

##### Essai n°02:

Pigment TiO <sub>2</sub>	Tensioactif SDS	A.M éthanol	Persulfate de potassium		Monomère MMA
			dispersion	polymérisation	
4g	4g	7ml	0.75	1+ 50ml	20ml

##### Essai n°03:

Pigment TiO <sub>2</sub>	Tensioactif Seccosol	C.P Natrozol	A.M 2.propanol	Persulfate de potassium		Monomère MMA
				dispersion	polymérisation	
2.5g	2.5g	5g	2.5g	1g	1 + 100ml	20ml

**Interprétation:**

On a utilisé différents tensioactifs, après la réaction de polymérisation on a obtenue une séparation de phase mais aucune formation des capsules on observant à l'œil nu (Voir figure VI.32).



**Figure VI.32 : Aspect de l'échantillon d'essai 01.**

**VI.3.2- Etude de l'effet des pigments:**

**Essai n°01:**

Pigment bleu org.	Tensioactif Helmol	C.Protecteur Natrozol	Persulfate de potassium		Monomère MMA
			dispersion	polymérisation	
4g	3g	8g	0.8	0.8+100ml	20ml

**Essai n°02:**

Pigment Rinthon J.	Tensioactif Helmol	C.P Natrozol	Persulfate de potassium		Monomère MMA
			dispersion	polymérisation	
2.5g	2.5g	5g	1	1+ 100ml	20ml

**Essai n°03:**

Pigment pâte d'Al	Tensioactif Helmol	A.M 2.propanol	Persulfate de potassium		Monomère MMA
			dispersion	polymérisation	
5g	4g	10ml	0.8g	0.8 + 100ml	20ml

**Interprétation:**

On a utilisé différents pigments, après la réaction de polymérisation on a obtenue une séparation de phase pas de capsule on observant à l'œil nu (Voir figure VI.33).



**Figure VI.33 : Aspect de l'échantillon d'essai 02**

**Conclusion:**

L'absence des microcapsules est due à l'instabilité d'émulsion, alors on a essayé d'introduire d'autres produits ainsi que le changement du mode opératoire.

**VI.3.3- Modification du monomère:**

**Essai01:**

Pigment TiO <sub>2</sub>	Tensioactif Seccosol	C.P Natrozol	Persulfate de potassium		Monomère MMA	Monomère AVM
			dispersion	polymérisation		
10g	5g	5g	1g	1+ 100ml	20ml	10ml

**Essai02:**

Pigment TiO <sub>2</sub>	Tensioactif Seccosol	Persulfate de potassium		Monomère AVM
		dispersion	polymérisation	
20g	15g	1g	1+ 100ml	20ml

**Essai03:**

Pigment TiO <sub>2</sub>	Tensioactif Seccosol	Persulfate de potassium		Monomère AVM
		dispersion	polymérisation	
20g	20g	1g	1+ 100ml	20ml

**Contrôle de monomère résiduel:**

Pour vérifier la réaction de polymérisation, on a fait ce contrôle pour les 3 essais précédents, les résultats sont présentés ci-dessous,

On pèse 30g de l'émulsion + 50ml d'eau distillé, puis on ajoute 10 ml d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 30 ml d'Xylène et on titre avec la solution bromure/bromate. (Voir annexe n°02)

**Pour l'essai01:**

V= 2.6 ml donc %MR=  $4.3 \times 2.6 / 30 = 0.37$  Où : **MR** : Monomère résiduel et **V** : Volume.

**Pour l'essai02:**

V= 3ml donc %MR=  $4.3 \times 3 / 30 = 0.43$

**Pour l'essai03:**

V= 3.6 ml donc %MR=  $4.3 \times 3.6 / 30 = 0.51$

**Interprétation:**

D'après les normes le taux de monomère libre doit être inférieure à 0.5, donc pour les trois essais il y a une polymérisation sans encapsulation.

#### VI.3.4- Modification du protocole:

- a/ 12g pigment+8g SDS+70g d'eau déminéralisé+10g d'agent mouillant, agitation pendant 30mn.
- b/ 10g MMA+3g acide acrylique+0.4g SDS +90g d'eau déminéralisé.
- c/ (a)+(b) agitation pendant 10 min.
- d/ Mettre (c) dans le réacteur+0.2 KPS+1g SDS+1g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, chauffé jusqu'à 82°C pdt4h.

#### Essai01:

Pigment TiO <sub>2</sub>	Tensioactif SDS	A.M éthanol	Acide acrylique	A.T Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KPS	Monomère MMA
12g	8g+0.4g+1g	10g	3g	1g	1g	10g

#### Essai02:

Pigment TiO <sub>2</sub>	Tensioactif Seccosol	A.M éthanol	Acide acrylique	A.T Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KPS	Monomère MMA
10g	10g+5g+1g	10g	5g	1g	1g	10g

#### Interprétation

On constate une séparation de phase, cette séparation nous confirme l'obtention d'une émulsion non stable et pas de formation des capsules (Voir figure VI.34).



**Figure VI.34 : Aspect de l'échantillon d'essai 02**

#### VI.3.5-Traitement de surface:

D'après les essais précédents on a constaté que la formation des capsules n'est pas réalisée et cela peut être due a la surface de pigments qui n'est pas compatible avec le monomère, alors on a fait un traitement de surface du pigment par (polysaccharide, tensionactif non ionique, *UNIVERA*) pour le rendre hydrophobe afin de réagir dans la réaction.

**a/-Traitement de surface par polysaccharide:**

**Essai01:**

Pigment Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tensioactif Seccosol	polysaccharide	Persulfate de potassium		Monomère AVM
			dispersion	polymérisation	
5g	5g	4g	1g	1+ 100ml	20ml

**Essai02:**

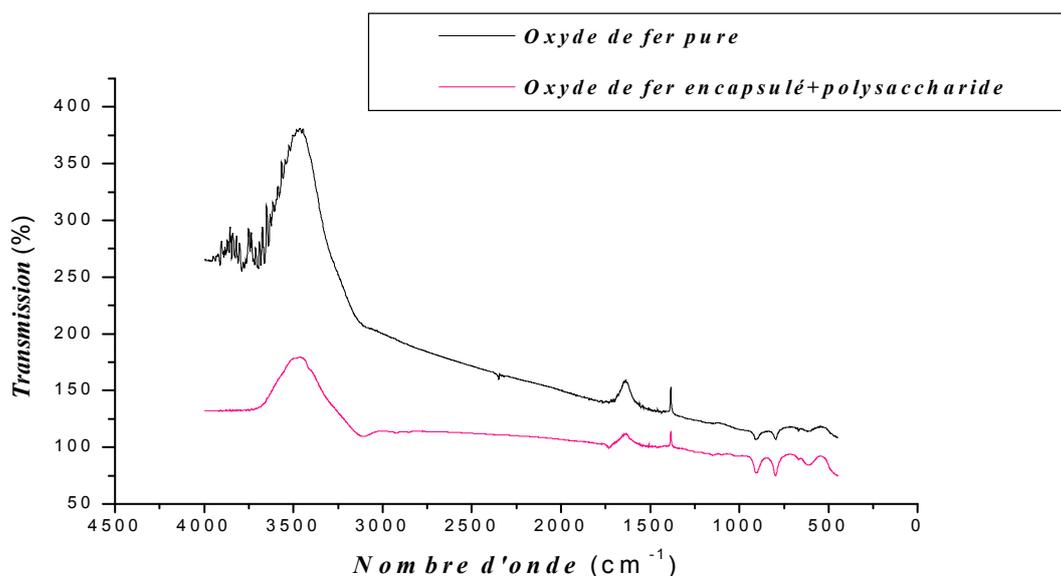
Pigment Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.A Helmol	Tensioactif Seccosol	polysaccharide	Persulfate de potassium		Monomère AVM
				dispersion	polymérisation	
5g	4g	8.7g	8.8g	1g	1+ 100ml	20g

**Essai03:**

Pigment Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.A Helmol	T.A SDS	polysaccharide	Persulfate de potassium		Monomère MMA
				dispersion	polymérisation	
6.5g	8.8g	4g	17.5g	1g	1+ 100ml	20g

**Interprétation:**

Après l'ajout de polysaccharide dans la dispersion pour améliorer le caractère hydrophobe du pigment on n'a pas observé la formation des capsules à l'œil nu et le spectre IR présenté ci-dessous nous confirme ce résultat.(Figure VI.35)



**Figure VI.35 : Spectre IR de l'échantillon traité par polysaccharide**

***b/-Utilisation de l'Univera:***

Après les résultats négatifs de l'utilisation de polysaccharide et de tensioactif non ionique (Helmol), on a utilisé un pigment déjà traité par des solvants et tensioactifs appelé *Univera*, les résultats sont présentés ci-dessous:

**Essai01:**

Univera jaune	KPS	MMA
20g	1+ 100g d'eau	10g

**Essai02:**

Univera jaune	KPS	Natrozol	MMA
20g	1g+ 95g d'eau	5g	10g

**Essai03:**

Univera vert	Acrylamide	KPS	MMA
20g	5g	1+ 95g d'eau	10g

**Essai04:**

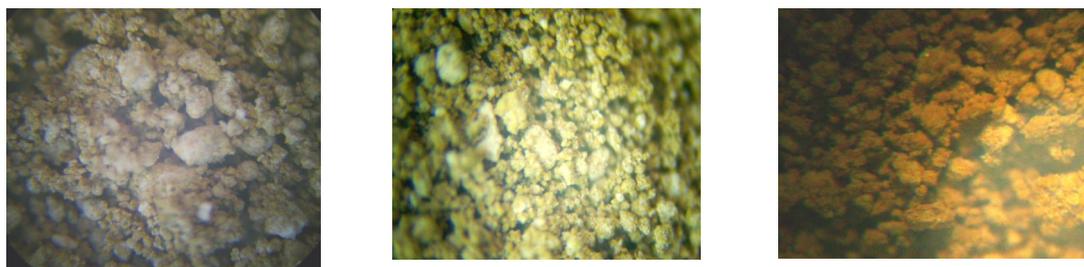
Univera vert	A.T	NaPS	MMA
20g	1g	1+ 99g d'eau	10g

**Essai05:**

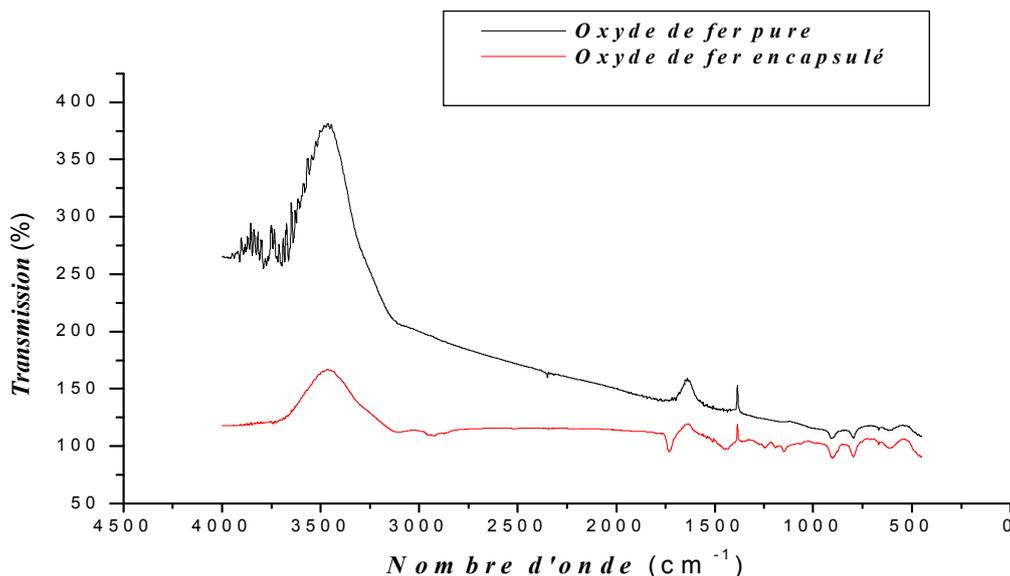
Univera jaune	A.T	NaPS dans la dispersion	NaPS	Monomère MMA
20g	1g	1g	1+ 98g d'eau	10g

**Interprétation:**

Parmi ces essais on a observé l'apparition des capsules dans l'essai01(Figure VI.36), et d'après le spectre caractéristique de cet échantillon on constate des pics supplémentaires qui peuvent être les pics caractéristiques du polymère.(Figure VI.37)



**Figure VI.36 : Aspect de l'échantillon de l'essai 01 sous microscope optique (Gr×400)**



*Figure VI.37 : Spectre IR de l'échantillon de l'essai 01*

### VI.3.6-Microscope électronique à balayage (MEB):

Cette technique est utilisée pour voir la morphologie des échantillons obtenus par le procédé du microencapsulation et pour confirmer l'existence d'une couche polymère.

Les objets dont on veut observer les surfaces au MEB doivent être électriquement conducteurs pour éviter les charges électriques à la surface de l'échantillon, en plus, la conductibilité électrique fait augmenter l'émission d'électrons ce qui améliore la qualité de l'image.

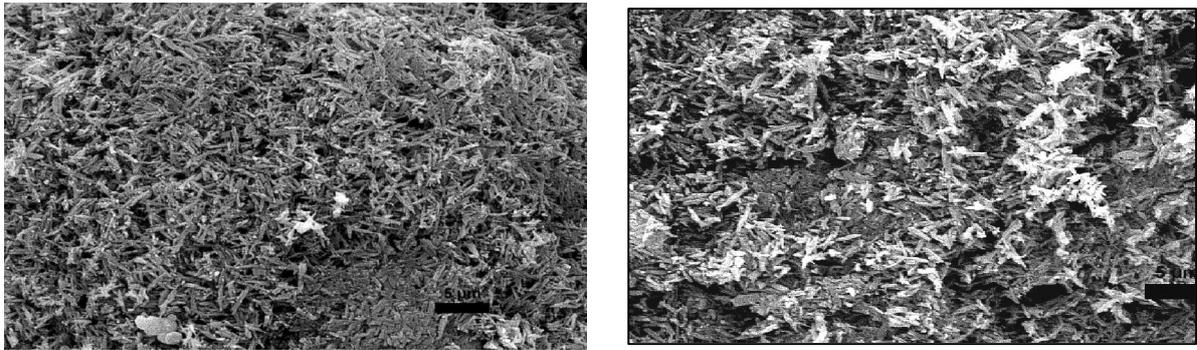
Pour cette raison, la surface de l'objet non conducteur doit être recouverte d'une couche électriquement conductrice. Les échantillons sont collés sur le plot ou le porte échantillon par de la *laque d'argent* et le dépôt de couches minces métalliques se fait par la méthode de pulvérisation qui est particulièrement appropriée pour le traitement des objets à surface très structurée.

Dans notre cas les échantillons d'oxydes de fer sont traités comme suit:

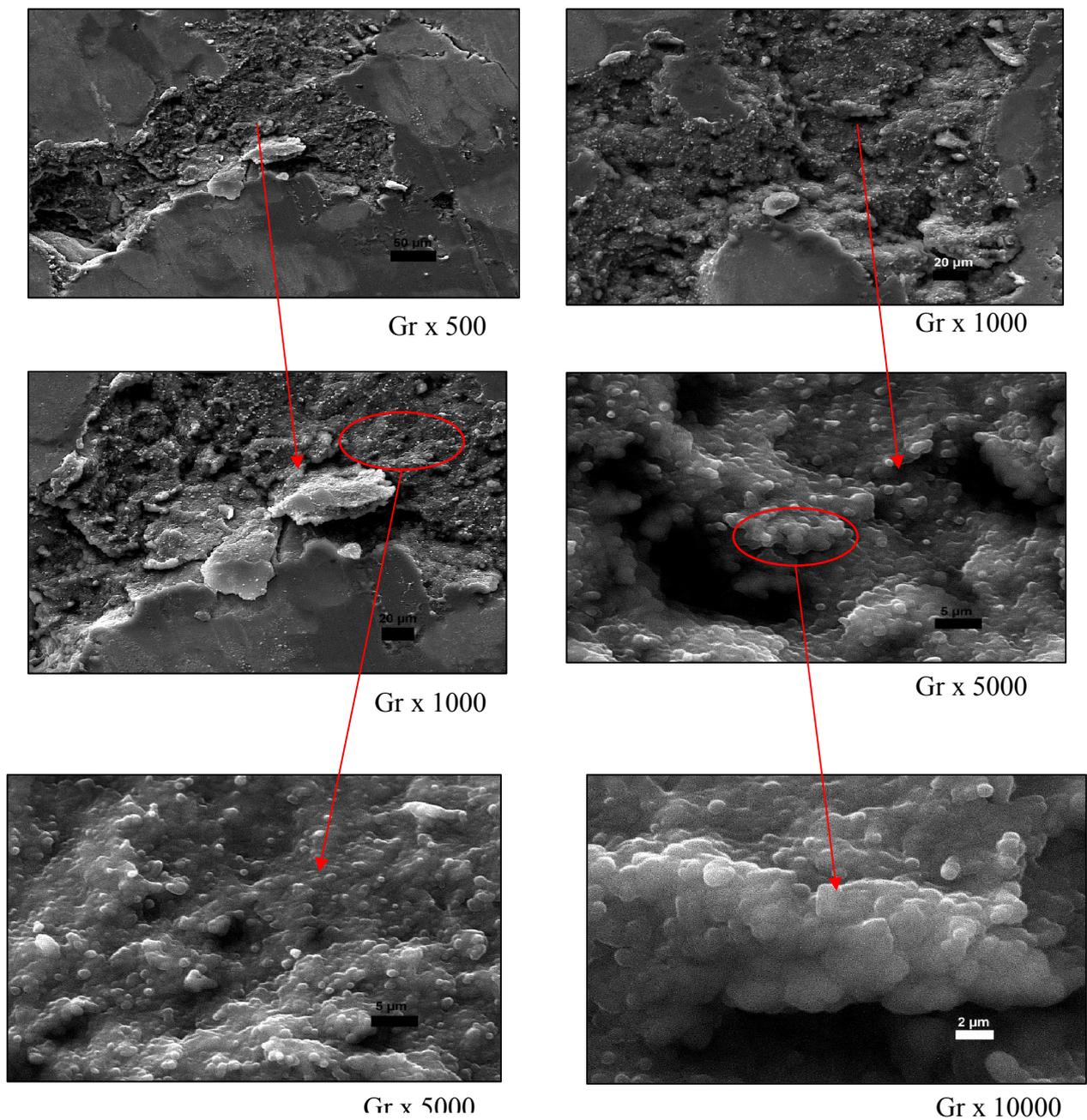
- L'échantillon 1: **Oxyde de fer pur** se présentant en grains la méthode de préparation utilisée est celle citée ci-dessus à savoir une métallisation pour permettre la conductibilité des électrons afin de permettre l'observation au MEB. (Figure VI.38)
- Les échantillons 2 et 3 : **Oxyde de fer (Univera)** et **Oxydes de fer plus polysaccharides** : ces deux échantillons sont humide, une préparation avant métallisation s'avère nécessaire.

Les échantillons 2 et 3 ont été préparés sous forme de pastille ce qui a nécessité l'ajout d'un additif le KBr ( Bromure de Potassium) à 50 % et 50% l'échantillon l'ensemble a été compressé sous forme de pastille qui a été métallisé et observé au MEB (Figure VI.39, VI.40).

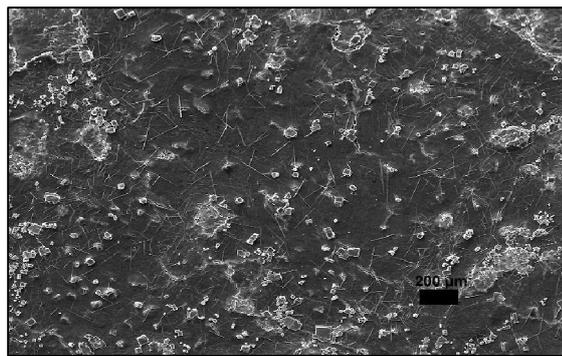
*Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture*



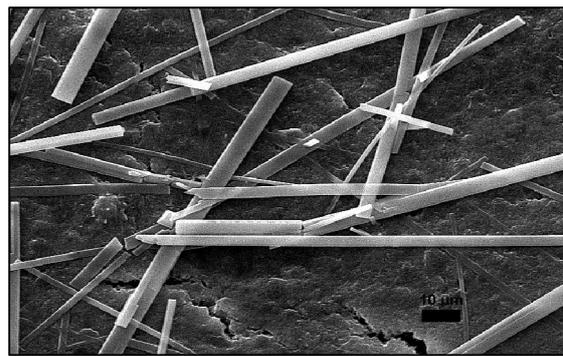
*Figure VI.38 : Oxyde de fer pur sous microscope électronique à balayage MEB (Gr ×5000)*



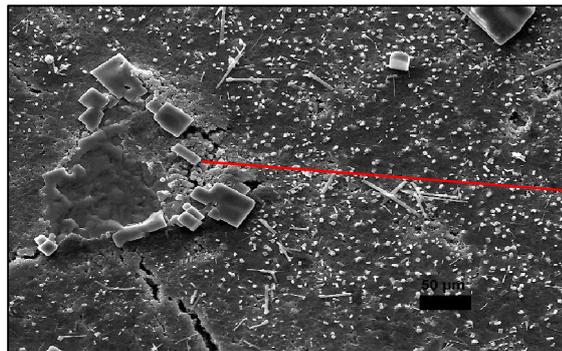
*Figure VI.39 : Oxyde de fer encapsulé en utilisant polysaccharide sous microscope électronique à balayage( MEB).*



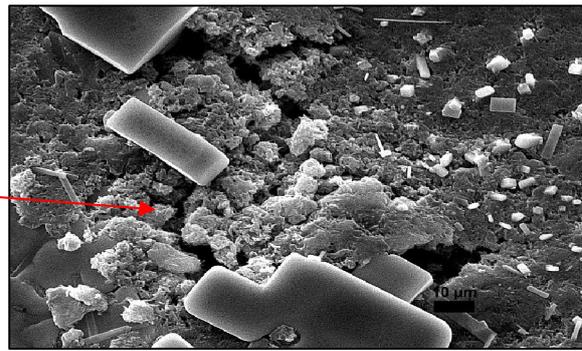
Gr x100



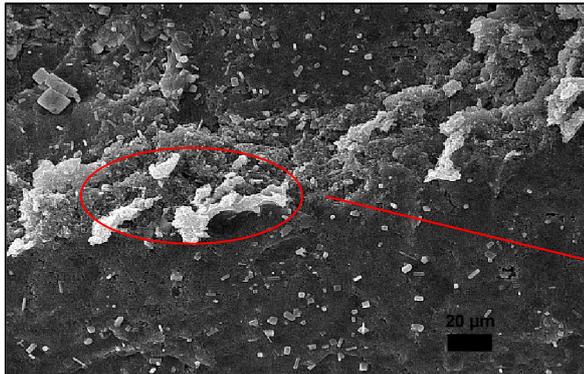
Gr x 2000



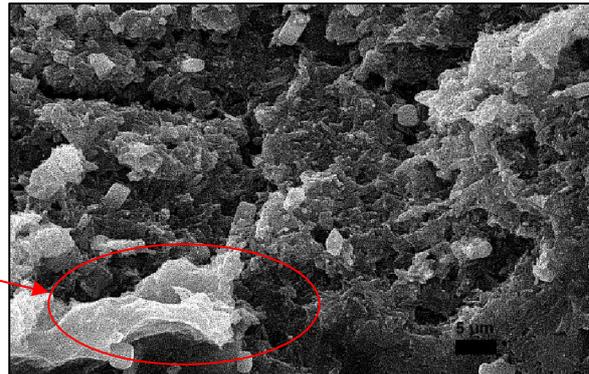
Gr x 500



Gr x 2000



Gr x1000



Gr x4000

**Figure VI.40 : Oxyde de fer encapsulé en utilisant Univera sous microscope électronique à balayage MEB**

**Interprétation des résultats :**

D'après les résultats trouvés on remarque que la morphologie de la surface d'oxyde de fer est changée dans les deux échantillons, pour le premier échantillon (oxyde de fer traité par polysaccharide) on constate que la surface est changée mais l'encapsulation n'est pas réalisée on peu dire que le polymère formé n'est pas encapsulant (Figure VI.39).

Mais pour le deuxième échantillon (utilisation d'*Univera*), on observe une formation de polymère à la surface d'oxyde de fer ce qui explique la formation des petits grains (Figure VI.40).

### **VI.3.7-Conclusion:**

D'après les essais effectués et les résultats observés on peut conclure que l'apparition des capsules est constatée en utilisant (*UNIVERA*, KPS, MMA). Cette apparition est due essentiellement au traitement de surface des pigments; quoique l'ajout d'autres additifs tels que l'Acrylamide et le Natrozol qui servent à favoriser la polymérisation en émulsion, n'ont pas donné de bons résultats dans les autres essais.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Le travail entrepris dans ce mémoire a pour objectif principal la caractérisation d'une peinture du nom commerciale "Interflek multicolor" produite par procédé de microencapsulation à partir d'une polymérisation en émulsion et ceci par différentes techniques telle que: l'infrarouge à transformée de fourrier, la diffraction des rayons X, et la chromatographie liquide à haute performance HPLC.

Cette caractérisation est ensuite suivie d'une éventuelle étude et procédés de fabrication de capsules de pigments enrobés d'une couche de polymère pour ce type de peinture. Ceci en utilisant le procédé d'encapsulation par polymérisation en émulsion. Cette étude a été entamée au niveau des laboratoires de l'unité de fabrication de peinture de Souk-Ahras (ENAP) ainsi que ceux du département de Génie des procédés de l'université de Guelma.

Plusieurs réactifs ont été testé, à savoir les tensioactifs (Helmol, Seccosol, SDS), les monomères (AVM et MMA), les pigments organique (bleu organique, rinthon jaune) et minérale ( $\text{TiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ainsi que des pigments traités (par un traitement de surface: nommé *Univera*).

L'apparition des capsules est constatée en utilisant (*UNIVERA*, KPS, MMA). Cette apparition est due essentiellement au traitement de surface des pigments; quoique l'ajout d'autres additifs tels que l'Acrylamide et le Natrozol qui servent à favoriser la polymérisation en émulsion, n'ont pas donné de bons résultats dans les autres essais.

Les échantillons obtenus par le procédé de la microencapsulation sont soumis à des analyses par Infrarouge à transformée de fourrier et MEB pour confirmer ces résultats. L'IR à montrée la formation de polymère confirmé par les clichés du MEB.

*Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture*

Comme perspective à ce travail, la poursuite des travaux de recherche qui peuvent être envisagés sont :

- ✓ Etude approfondie pour le traitement de surface du pigment afin de réaliser la micro-encapsulation.
- ✓ Utilisation de l'ultrason pour une meilleure dispersion.
- ✓ Utiliser d'autres procédés d'encapsulations
- ✓ La quantité d'ajout du monomère doit se faire par une aiguille afin d'avoir une exactitude des quantités.
- ✓ Étaler le temps de la réaction de polymérisation; (plus que 4 heures).
- ✓ Utilisation de deux tensioactif en même temps.
- ✓ Utilisation de bullage d'azote pendant la réaction.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1]- Stéphane Giraud, Microencapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'ammonium, Application : élaboration d'un système polyuréthane monocomposant à propriété retardatrice de flamme pour l'enduction textile, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2002.
- [2]- Thies C, How to make microcapsules, Séminaire sur l'encapsulation, Chatenay-Malabry, 1993.
- [3]- Kondo A, Microcapsules processing and technology, Van Valkenburg JW Ed., Dekker M, inc., New York and Basel, 1982.
- [4]- Deasy PB, Microencapsulation and related drug processes, Hardcover Ed., Dekker M. inc., New York and Basel, 1984.
- [5]- Morançais P, Etude de la formation des émulsions dans des mélangeurs statiques. Application aux procédés de microencapsulation par polymérisation interfaciale, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1997.
- [6]- Pousse C, Encapsulation de cristaux liquides en vue de leur incorporation dans une matrice polymère, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 1995.
- [7]- D.Courage N, Contribution à l'étude de la médicalisation de matériaux biomédicaux, microencapsulation par le polycyanocrylate de butyle, Thèse de doctorat, Université du Maine, 1990.
- [8]- Arshaday R, Polymer engineering and science, 1990.
- [9]- Chemtob C, Labo Pharma, Problèmes et techniques, 1984.
- [10]- Brujes L, Etude d'un procédé de microencapsulation par évaporation de solvant ; Application à l'encapsulation d'un biocide, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1996.
- [11]- Dubernet C, Benoit JP, L'actualité chimique, 1986.
- [12]- Arshady R, Polymer engineering and science, 1990.
- [13]- Arshady R, Journal of microencapsulation, 1989.
- [14]- Hantz A, Contribution à l'étude de charges organiques hydrocarbonnées pour matériaux composites, Modification de surface de particules styréniques et encapsulation d'hydrocarbures polycycliques, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 1989.
- [15]- S. Akil; Etude du mécanisme de coacervation complexe entre les fractions principales de la gomme d'Acacia et la  $\beta$ -lactoglobuline - Comparaison avec la gomme d'Acacia non fractionnée, thèse doctorat, Lorraine, 2007.

- [16]- J. Guery; Emulsions doubles cristallisables : Stabilité, Encapsulation ET relargage, thèse doctorat, Paris, 2006.
- [17]- Jean P.Mercier; Polymérisation des monomères vinyliques (procédés et matériaux nouveaux), 1983.
- [18]- H.Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer ; Traité des matériaux, Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, LAUSANNE, 2001
- [19]- R.Perrin, J.P.Scharff; Chimie industrielle; Dunod, Paris, 1999.
- [20]- S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères, DUNOD, Paris, 2002.
- [21]- C. Oudet ; Polymères structure et propriétés, MASSON, Paris, 1994.
- [22]- C.M. BRUNEAU et autres ; Chimie macromoléculaire I, HERMANN, Paris.
- [23]- M.Morvan Fabrice; Elaboration, caractérisation et développement de nouveaux grades de pigments aluminium; Thèse de doctorat; Bordeaux, 2002.
- [24]- M. Doreau Nicolas; Encapsulation de pigments aluminium par un revêtement polymère pour une application peinture poudre; Thèse doctorat; Bordeaux, 2005.
- [25]- R.Q.Franciscus Janssen, Polymer encapsulation of titanium dioxide: efficiency, stability and compatibility, 1995.
- [26]- Poehlein,G.W.; Emulsion polymerisation in concise encyclopedia of polymer science and engineering (Ed. Kroschwitz, J, I.), 1990.
- [27]- Bechthold, N. et coll. ; Miniemulsion polymerization : Applications and new materials ; macromolecular symposia, 2000.
- [28]- Odian, G., Polymérisations en émulsion in la polymérisation. Principe et applications. Ed. polytechnica, 1994.
- [29]- Fantanille M., Gnanou Y., Polymérisations en chaîne in chimie et physico-chimie des polymères, Pub. Dunod, Paris, 2002.
- [30]- Caris, C.H.M, Polymer encapsulation of inorganic submicron size particles in aqueous media ; Thèse présentée à technishe Universiteit Eindohven, 1990.
- [31]- Zirkzee H.F. ; A novel approach to the encapsulation of silica particles; Thèse présentée à technishe Universiteit Eindohven, 1997.
- [32]- Van Herk, A.M., Encapsulation of inorganic particles in polymeric dispersions: principles and applications, Ed. Asua, J.M., Pub. Kluwer academic publishers, Dordrecht, 1997.
- [33]- Bourgeat-Lami, E., Organic-Inorganic nanocomposites by multiphases polymerization in dendrimers assemblies nanocomposites –Citus Book (Ed. Arshady, R.Guyot, A.), 2002.
- [34]- T. Devanne; Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde, thèse doctorat, Paris, 2003.

- [35]- Y.S.Jeong, B.Ratier, A.Moliton, L.Guyard; UV-visible and infrared characterization of poly(p-xylylene) films for waveguide applications and OLED encapsulation; Synthetic Metals 127, 2002.
- [36]- I. Kimura, Y. Taguchi, H. Yoshii, M. Tanaka; Encapsulation of aluminum flakes by dispersion polymerization of styrene in a nonaqueous system with reactive surfactants; Journal of Applied Polymer Science, 2001.
- [37]- H. Fang Lu, E.Targonsky, M.Wheeler, Y-LingCheng; Thermally induced gelable polymer networks for living cell encapsulation; Biotechnology and Bioengineering, 2007.
- [38]- Cédric Louis; Synthèse et caractérisation de nanoparticules hybrides à cœur d'oxyde de gadolinium, thèse doctorat, Université Claude Bernard - LYON I, 2004.
- [39]- Vishal M. Patel; Synthesis of calcium carbonate coated emulsion droplets for drug detoxification, thèse de master en science, Université de FLORIDA, 2002.
- [40]- E.N.A.P; Chimie générale des résines et émulsions; Manuel industriel, 2003.
- [41]- R.M. Silverstein, G.C Basler, T.C Morill; Identification spectrométrie de composés organiques; Paris; 1998.
- [42]- B.Cabane, S.Hénon; Liquide: solution, dispersions, émulsions, gels; Paris; édition Belin 2007.
- [43]- M. Bourdjiba; Contribution à l'amélioration de la qualité d'une peinture, Elaboration, caractérisation de résines opaques; mémoire de magister, Guelma, 2002.
- [44]- S.Bouzeboucha, H. Fisli, Etude de la plastification interne du polyvinyle acétate (PVA) par la réaction de polymérisation radicalaire en chaîne, mémoire d'E.U.A; Guelma, 1999.
- [45]- M.Rahim, B.Bouchareb, H.Khachine, Formulation d'une peinture Glylac2000 super à base d'un émulsifiant, Guelma, 2007.
- [46]- S.Platel, R.Gillard; Technologie de la peinture; Paris, 1983.
- [47]- M.Moumene; Etude de l'influence de la formamide et du diméthyl-formamid sur les propriétés physico-chimiques des gels de silice issus des solutions colloïdales; mémoire de magister; Guelma; 2006.
- [48]- S. Louis, S. Ralph; Encapsulation of active agents as micro-dispersions in homogeneous natural polymeric matrices, US patent 4230687, 1980.
- [49]- M. Z. Ioannis, T. James; Encapsulation process; United States Patent 6048562, 2000.
- [50]- J. Hermann, Z. Dagmar, P. Daniela, D. Alexander, G. Brigitte; Encapsulated detergent, United States Patent 6820626, 2004.
- [51]- M. Myriam, M. Patricia; Cosmetic composition containing solid particles coated with an amphoteric polymer, EP0659070, 1997.
- [52]- M. Jung; Polymerisation in Bilayers, Universiteit Eindhoven, 2000.

- [53]- Andrianov K.A., Metal Organic Polymers, Wiley, New York, 1965.
- [54]- Vold M.J and Vold R.D., Colloid chemistry: the science of large molecules, small particles, and surfaces, reinhold publishing corp, New York 1964.
- [55]-Davis J.A., James R.O., Lecki J.O., J. Colloid Interface Sci, vol 63, 1978.
- [56]-Defay R. et Prigogine L., surface tension and adsorption, vol 18, 1966.
- [57]- A. Pouessel, M-Claire, V. Julienne, P. Saulnier, M. Sergent et J. Benoît; Preparation of PLGA microparticles by an emulsion-extraction process using Glycofurol as polymer solvent, Pharmaceutical Research, Vol.21, No.12, 2004.
- [58]- H. Yeum Im, H. Sah; Ammonolysis-based microencapsulation technique using isopropyl formate as dispersed solvent, International Journal of Pharmaceutics 382, 2009.
- [59]- Jouenne C.A., Traité de céramiques et matériaux minéraux, septima, paris, 1990
- [60]- D.M. Chécot, Y. Chevalier, S. Briançon, L. Beney, H. Fessi; Mechanism of nanocapsules formation by the emulsion-diffusion process, Journal of Colloid and Interface Science, 2008.
- [61]- A.Pich, S.Bhattacharya, A.Ghosh, H.-J.P.Adler; Composite magnetic particles: 2.Encapsulation of iron oxide by surfactant-free emulsion polymerization, Polymer, 2005.
- [62]- C. W. Hsieh, W.Lu, W.C. Hsieh, Y. P. Huang, C.H. Lai, W.C. Ko, Improvement of the stability of nattokinase using  $\gamma$ -polyglutamic acid as a coating material for microencapsulation, LWT-Food Science and Technology 42, 2009.
- [63]- Chavanne M., Jullien A., Beaudou G.J., Flamand E., Chimie organique expérimentale.
- [64]- D.J. Voorn, Polymer / platelet nanocomposite particles encapsulation of platelets by physical and chemical approaches; universiteit Eindhoven; 2006.

# *Annexes*

## Annexe n°01

### I.1-Définition

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire.

Il permet ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est à dire lipophile donc hydrophobe), par sa partie hydrophobe; tandis qu'avec l'autre phase qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile.

Au Canada notamment, on parle aussi de surfactif, transposition du mot anglais *surfactant* qui est la compression de « *surface active agent* » (agent de surface actif).

### I.2-Propriétés des tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type *huile/eau* et *eau/huile* et donc, par là même, leur donne la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés.

En tant qu'agents émulsifiants ou stabilisants, on peut détailler leur action en trois points:

- Ils facilitent la formation de gouttes en diminuant cette tension de surface, car l'énergie nécessaire à leur formation est directement proportionnelle à la tension de surface
- Ils stabilisent les gouttes formées en diminuant le gradient de pression au niveau de l'interface
- Ils stabilisent les gouttes vis à vis de l'agrégation, en apportant des répulsions électrostatiques ou/et stériques entre les gouttes

Un agent tensio-actif est un corps qui, même utilisé en faible quantité, modifie de façon importante la tension superficielle, en particulier celle de l'eau. Ainsi à l'exception des sels minéraux

ou des bases (sauf l'ammoniac), la majorité des agents tensio-actifs abaissent la tension superficielle de l'eau.

Cependant pour connaître leur caractère hydrophile ou hydrophobe majoritaire, on peut raisonner sur la valeur de leur HLB (balance hydrophile/hydrophobe). D'après la méthode de Davies

$$HLB = \sum HLB_{groupeshydrophiles} - \sum HLB_{groupeshydrophobes} + 7$$

Il existe des tables de HLB pour différents groupes classiques. Si on obtient une HLB comprise entre 1 et 6, on a typiquement affaire à un tensioactif hydrophobe qui donnera des émulsions inverses. Pour une HLB supérieure à 10, il aura clairement un caractère hydrophile et donnera des émulsions directes.

### **I.3-Fonctions des tensioactifs:**

Les tensioactifs sont parfois dénommés selon la fonction qu'ils remplissent.

#### **I.3.1-Détergents:**

Un détergent (ou agent de surface, détersif, surfactant) est un composé chimique, généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable d'enlever les salissures. La détersion est un élément d'hygiène fondamental, puisqu'il permet d'éliminer une grande partie des bactéries présentes sur les surfaces nettoyées, en particulier la peau, les ustensiles servant à la préparation et à la consommation des repas.

#### **I.3.2-Agents moussants:**

La formation de mousse, dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air.

#### **I.3.3-Agents mouillants:**

Le mouillage d'un solide par un liquide correspond à l'étalement du liquide sur le solide. En diminuant la tension superficielle, les agents mouillants permettent un plus grand étalement du liquide.

### **I.3.4-Agents dispersants:**

Les agents dispersants permettent de fixer les particules hydrophobes contenus dans une solution hydrophile, telle que de l'eau, ce qui permet de créer une dispersion, c'est-à-dire une solution aqueuse contenant des particules en suspension. Ces agents préviennent la floculation des particules, c'est-à-dire leur regroupement en plus grosses parties, qui pourraient alors facilement sédimenter dans le fond de la solution.

### **I.3.5- Emulsifiants :**

Un émulsifiant permet de mélanger deux liquides non miscibles, par exemple de l'eau et de l'huile. Un des liquides est dispersé dans le second liquide sous forme de petites gouttelettes.

## **I.4-Types de tensioactifs**

Il existe quatre types de composés tensioactifs, qui sont regroupés selon la nature de la partie hydrophile :

- Les tensioactifs anioniques : la partie hydrophile est chargée négativement.
- Les tensioactifs cationiques : la partie hydrophile est chargée positivement.
- Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : la partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle.
- Les tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.

### **I.4.1-Tensioactifs anioniques:**

Ils libèrent une charge négative (anion) en solution aqueuse. Ils ont une balance Hydrophile/Lipophile (HLB) relativement élevée (8 à 18) car ils ont une tendance hydrophile plus marquée. Ils orientent l'émulsion dans le sens H/E, Huile/Eau (si  $HLB > 18$  alors détergent).

#### **I.4.2-Tensioactifs cationiques:**

Ils libèrent une charge positive (cation) en solution aqueuse. Ils ont les propriétés bactériostatiques et émulsionnantes. Ils ont une affinité avec la kératine chargée négativement avec qui ils vont se combiner et former un film lisse. On les utilise dans les après shampoing, les antipelliculaires, certaines teintures, les déodorants, ... Ils sont irritants pour la muqueuse oculaire. Les tensioactifs cationiques constituent le produit actif des assouplissants textiles en feuilles et liquides (Bounce, Fleecy, etc.). Ceux-ci vont s'adsorber à la surface des tissus, qui est chargée négativement, et réduire les forces électrostatiques présentes, ce qui réduit du même coup l'électricité statique présente et rend les tissus plus souples.

#### **I.4.3-Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères:**

Suivant le pH du milieu où ils se trouvent, ils libèrent un ion positif et un ion négatif.

- En pH alcalin, ils se comportent comme des anioniques,
- En pH acide, ils se comportent comme des cationiques.

Les tensioactifs amphotères ont une HLB élevée ; et sont donc utilisés comme détergents, mais ils sont moins agressifs que les anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles.

#### **I.4.4-Tensioactifs non ioniques:**

La molécule ne comporte aucune charge nette. On dit que c'est l'un des meilleurs détergents. Un agent tensioactif non ionique connu et très fréquemment utilisé en chimie et en biologie est le **Tween** (Tween 20, 60, 80...) ou **ester de sorbitan**, mais aussi les esters de saccharose. Il fait partie de la famille des **esters de sucre** ; ceux-ci sont constitués d'un groupement osidique hydrophile et d'une chaîne grasse hydrophobe. Les esters de sucre ont plusieurs avantages en tant que tensioactifs :

- Matières premières peu coûteuses et renouvelables,
- Biodégradabilité complète en aérobiose et en anaérobiose,
- Molécules ne présentant ni toxicité ni caractère irritant,
- Absence de goût et d'odeur,
- Molécule non ionique,
- Large gamme de structures disponibles.

## Annexe n°02

### II.1-Contrôle du monomère résiduel :

#### II.1.1- Application de l'analyse:

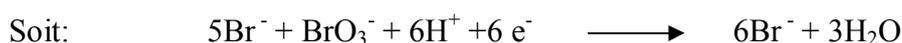
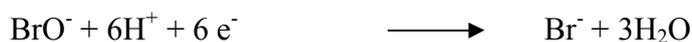
Cette méthode est utilisée pour déterminer le monomère résiduel d'AVM (CH<sub>3</sub>-COO-CH=CH<sub>2</sub>) dans les dispersions PVA.

La présence dans les dispersions de monomère non polymérisé peut être néfaste. Ce dernier peut alors s'hydrolyser en libérant notamment de l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) lequel au contact de trace de fer provenant soit des pigments soit d'un défaut de production d'emballage métallique donne une coloration brunâtre indésirable.

#### II.1.2- Principe:

La méthode est basée sur la recherche d'insaturation bromuration on utilise une solution oxydante de bromure, bromate de potassium.

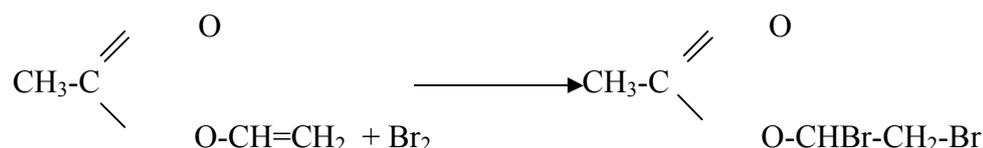
Les réactions maîtrisés sont:



La réaction globale:



Le bromure Br<sub>2</sub> formé attaque l'insaturation de monomère



C'est la formation de Br<sup>-</sup> à partir de BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui conditionne l'ensemble de la réaction.

### **II.1.3-Appareillage:**

L'appareillage utilisé se compose essentiellement de:

- ✓ Fiole jaugée de 100 ml.
- ✓ Pipette
- ✓ Balance précisée  $10^{-5}$
- ✓ Burette
- ✓ Agitateur magnétique

### **II.1.4-Réactifs:**

Les réactifs utilisés sont:

- ✓ Bromate de K pur ( $\text{KBrO}_3$ ),
- ✓ Bromure de K  $\text{KBr}$ ,
- ✓ Eau distillée,
- ✓ Xylène,
- ✓ Acide sulfurique concentré.

### **II.1.5-Préparation de la solution Bromure/ Bromate de potassium:**

- 1/-Sécher 30g de  $\text{KBrO}_3$  pendant une heure à  $150^\circ\text{C}$  puis le refroidie dans un dessiccateur,
- 2/-Peser dans une fiole de 1000 à 27,834g de  $\text{KBrO}_3$  et 130g de  $\text{KBr}$  à 0.001 près,
- 3/-Dissoudre les pesés dans 800 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  le  $\text{KBr}$  et  $\text{KBrO}_3$  se dissolvent lentement,
- 4/-Après dissolution ajuster avec l'eau distillée à la marque de  $1000\text{cm}^3$  et transverse la solution dans un flacon.

### **II.1.6- Mode opératoire**

On pèse 25 à 30g de dispersion de PVA dans un erlenmeyer de 250ml puis on le dilue avec 50 ml d' $\text{H}_2\text{O}$  en le tournoyant pour la dissoudre, ensuite on additionne tout en tournoyant 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentration 12N puis on ajoute 30 ml d'xylène.

On procède au Titrage et ceci en tournoyant rigoureusement avec la solution de bromure/bromate de potassium jusqu'à ce qu'une couleur crémeuse brune apparaisse et qui persiste pendant au moins 30s.

**Expression des résultats:**

La relation de calcul du pourcentage de monomère résiduel est comme suite:

$$MR \% = 86,09 \times \frac{(V \times N)}{2M}$$

Où :

*V*: volume de KBr/KBrO<sub>3</sub> versé en litre.

**La valeur 86.09**: masse moléculaire de l'acétate de vinyle.

*N*: normalité de la solution oxydante (mol d'électron par litre de solution: mol<sup>-1</sup>)

*M*: masse de la dispersion

$$N = \frac{6 \times 27,834}{167,004}$$

En remplaçant N dans l'expression on a:

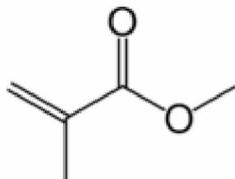
$$MR \% = 4,3 \times \frac{V}{M}$$

## Annexe n°03

### III.1- Méthacrylate de méthyle (MMA) :

#### III.1.1-Définition de MMA :

Le **méthacrylate de méthyle** est le monomère du polyméthacrylate de méthyle (Lucite, Plexiglas, Altuglas, Perspex). C'est un composé organique dont la formule brute est  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ .



Cet ester méthylique de l'acide méthacrylique (MMA) est un monomère qui se présente sous la forme d'un liquide incolore utilisé pour la fabrication de verres transparents et de plastiques en polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

#### III.1.2-Utilisations

La principale utilisation du méthacrylate de méthyle est la production de matière plastique acrylique en polyméthacrylate de méthyle. Le méthacrylate de méthyle est aussi utilisé pour la production du co-polymères du méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (MBS), utilisé comme modificateur du polychlorure de vinyle (PVC). Les polymères du méthacrylate de méthyle et les co-polymères sont utilisés pour fabriquer des peintures à l'eau ils servent également à la formulation d'adhésifs.

Une application récente est l'utilisation de films qui pour empêcher la lumière des écrans LCD d'ordinateurs et de téléviseurs de diffuser de manière non directionnelle. Le méthacrylate de méthyle est également utilisé pour préserver de la corrosion les moulages anatomiques d'organes, comme le cœur et les artères coronaires.

#### III.1.3-Propriétés du MMA

➤ **Propriétés chimiques** : Apparence liquide incolore, d'odeur caractéristique.

*Masse molaire*  $100,1158 \pm 0,0052 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

C 59,98 %, H 8,05 %, O 31,96 %,

*Moment dipolaire* 1,6-1,97 D.

► **Propriétés physiques :**

$T^{\circ}$  fusion  $-48^{\circ}\text{C}$

$T^{\circ}$  ébullition  $100,5^{\circ}\text{C}$

Solubilité dans l'eau à  $20^{\circ}\text{C}$  :  $16\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$

Masse volumique  $0,94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$T^{\circ}$  d'auto-inflammation  $421^{\circ}\text{C}$

Point d'éclair  $10^{\circ}\text{C}$  (coupelle ouverte),  $2^{\circ}\text{C}$  coupelle fermée

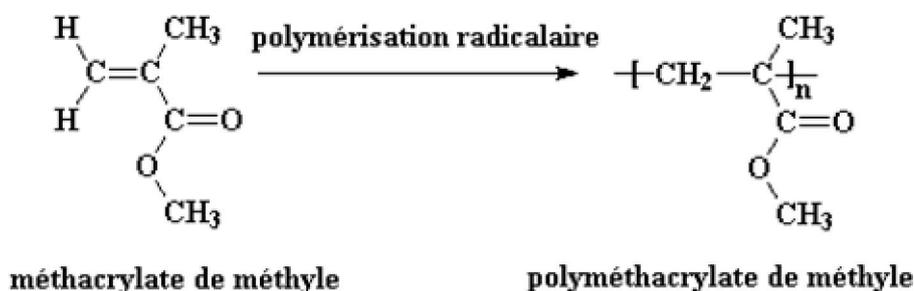
Limites d'explosivité dans l'air 1,7–12,5 %vol

Pression de vapeur saturante  $40\text{ mbar}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $66,7\text{ mbar}$  à  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $157\text{ mbar}$  à  $50^{\circ}\text{C}$

Viscosité dynamique  $0,6\text{ cP}$  à  $20^{\circ}$

### III.2- Polyméthacrylate de méthyle PMMA :

Le PMMA est un polymère vinylique, fabriqué par polymérisation radicalaire à partir du monomère méthacrylate de méthyle.



Le PMMA est un membre d'une famille de polymères que les chimistes appellent acrylates, mais que le reste du monde appelle *acryliques*. Les peintures acryliques "latex" contiennent souvent du PMMA en suspension dans l'eau. Le PMMA n'est pas soluble dans l'eau, donc le mettre en suspension dans l'eau nécessite d'avoir recours à un autre polymère pour rendre le PMMA et l'eau compatibles l'un avec l'autre.

Dans la fabrication des fenêtres, le PMMA a un autre avantage sur le verre. Le PMMA est plus transparent que le verre. Quand les vitres en verre sont trop épaisses, il devient difficile de voir à travers. Mais les vitres en PMMA peuvent avoir jusqu'à 33 cm d'épaisseur, et restent parfaitement transparentes. Cela fait du PMMA un merveilleux matériau pour faire de grands aquariums.

### III.3- Acétate de vinyle AVM:

#### III.3.1-Définition de AVM

L'**acétate de vinyle** est un composé organique de formule  $\text{CH}_3\text{COO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ .

#### III.3.2-Obtention

L'acétate de vinyle ( $\text{CH}_3\text{COO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) est préparé, en règle générale, en phase vapeur, en faisant réagir un grand excès d'acétylène sur de l'acide acétique (200 °C) en présence de catalyseurs au zinc et au cadmium).

On obtient un liquide incolore à odeur très pénétrante qui ne se polymérise en polyacétate de vinyle (PVAC) qu'en présence de catalyseurs et donne des solides durs très stables à la chaleur. Il peut être copolymérisé avec d'autres composés vinyliques ou d'autres monomères.

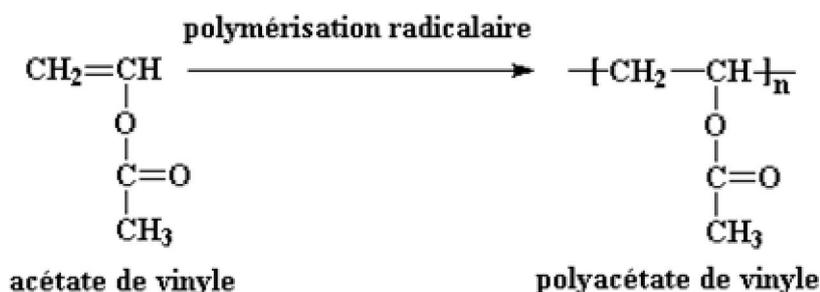
#### III.3.3-Utilisations

L'acétate de polyvinyle, en solution dans divers solvants, est utilisé comme adhésif et dans les peintures à séchage rapide. Par saponification du polyacétate de vinyle, on prépare l'alcool polyvinylique, très utilisé comme matière première pour adhésifs et comme agent de finition pour l'industrie textile et l'industrie du papier.

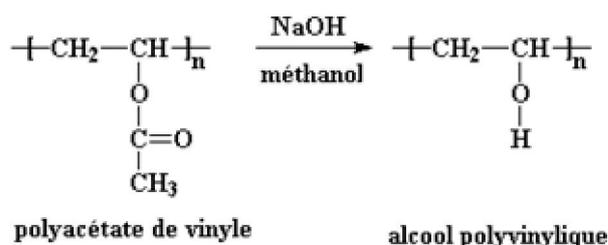
Les colles d'acétate de vinyle conviennent parfaitement au collage des papiers, des tissus, des agglomérés de bois, des abrasifs et du verre lorsqu'elles sont utilisées en solution. Il existe d'autres dérivés de moindre importance tels que les acétochlorures, les acétals polyvinyliques et les éthers polyvinyliques.

### III.4- Polyacétate de vinyle (PVA) :

Le PVA est un polymère vinylique, ainsi qu'on peut le deviner à son nom. Il est fabriqué par polymérisation radicalaire du monomère acétate de vinyle.



Le polyacétate de vinyle, dont l'abréviation est PVA, est l'un de ces polymères qui jouent toujours les seconds rôles. C'est un polymère qui récompense celui qui cherche à voir le côté caché des choses. Le PVA est par exemple caché entre deux morceaux de bois qui sont collés ensemble. Le PVA est utilisé pour faire des colles à bois, ainsi que d'autres adhésifs. Le papier et les tissus sont souvent enduits de PVA, et d'autres ingrédients, qui les rendent brillants. Avant que le PVA puisse s'utiliser dans la peinture, il faut qu'il réagisse avec la soude et le méthanol comme ceci:



Cette réaction casse tous les groupes acétates et on obtient un autre polymère, l'alcool polyvinylique. Mais pour la peinture il ne faut pas casser tous les groupes acétates. On peut contrôler cette réaction de façon à terminer avec 20% de groupes acétates non transformés. Ce qu'on a à ce moment est un copolymère de l'alcool polyvinylique et du polyacétate de vinyle appelé poly(alcool vinylique-*co*-acétate de vinyle).

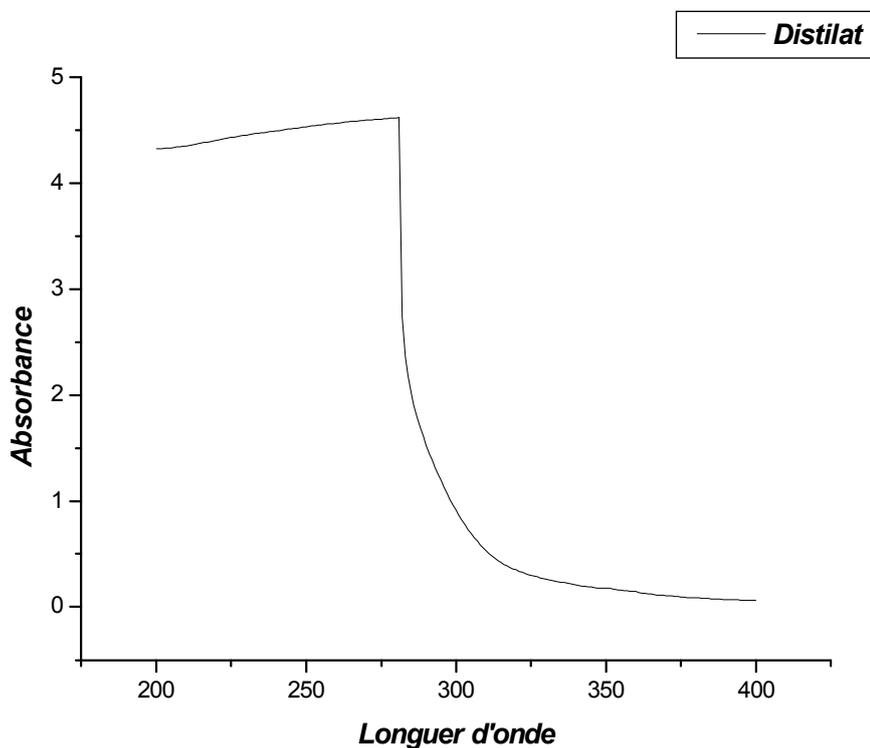
On fait ça à cause de la façon dont marchent les peintures acryliques. Les peintures acryliques contiennent du polyméthacrylate de méthyle dans un solvant qui s'évapore quand la peinture sèche.

Le polyméthacrylate de méthyle, ou PMMA, est un plastique dur et brillant, et quand il se forme dans la peinture, il rend la surface de la peinture dure et brillante. Mais le PMMA est hydrophobe. Il ne se dissout pas dans l'eau, et beaucoup de peintures en contiennent, C'est là que le poly(alcool vinylique-*co*-acétate de vinyle) est utilisé. Les groupes alcool sont hydrophiles. Mais les groupes acétates sont hydrophobes. Alors quand on met le copolymère dans l'eau, il se met en boule. Les motifs d'alcool sont à l'extérieur de la boule, les groupes acétates sont à l'intérieur.

## *Annexe n°04*

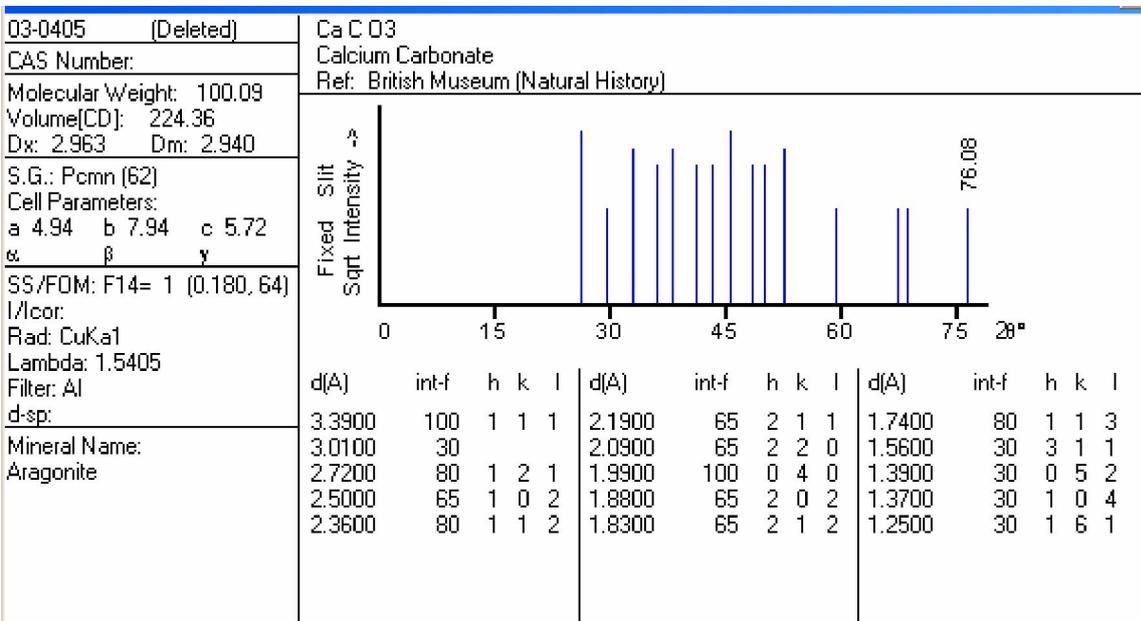
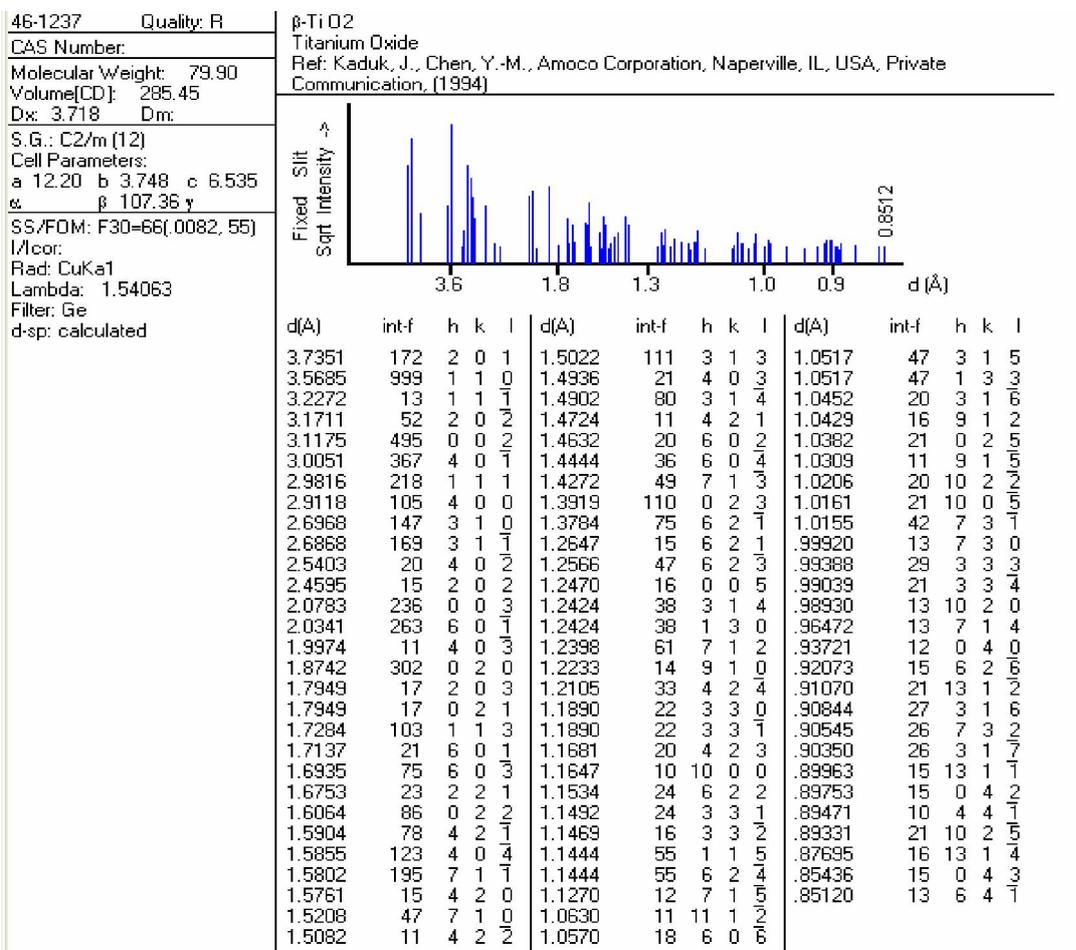
### **IV.1-Détermination de la longueur d'onde :**

Pour analyser le distillat de la phase liquide du peinture par HPLC, on procédé a une analyse par spectroscopie UV, afin de déterminer la longueur d'onde maximale de ce dernier, le résultats est présenté ci-dessous :

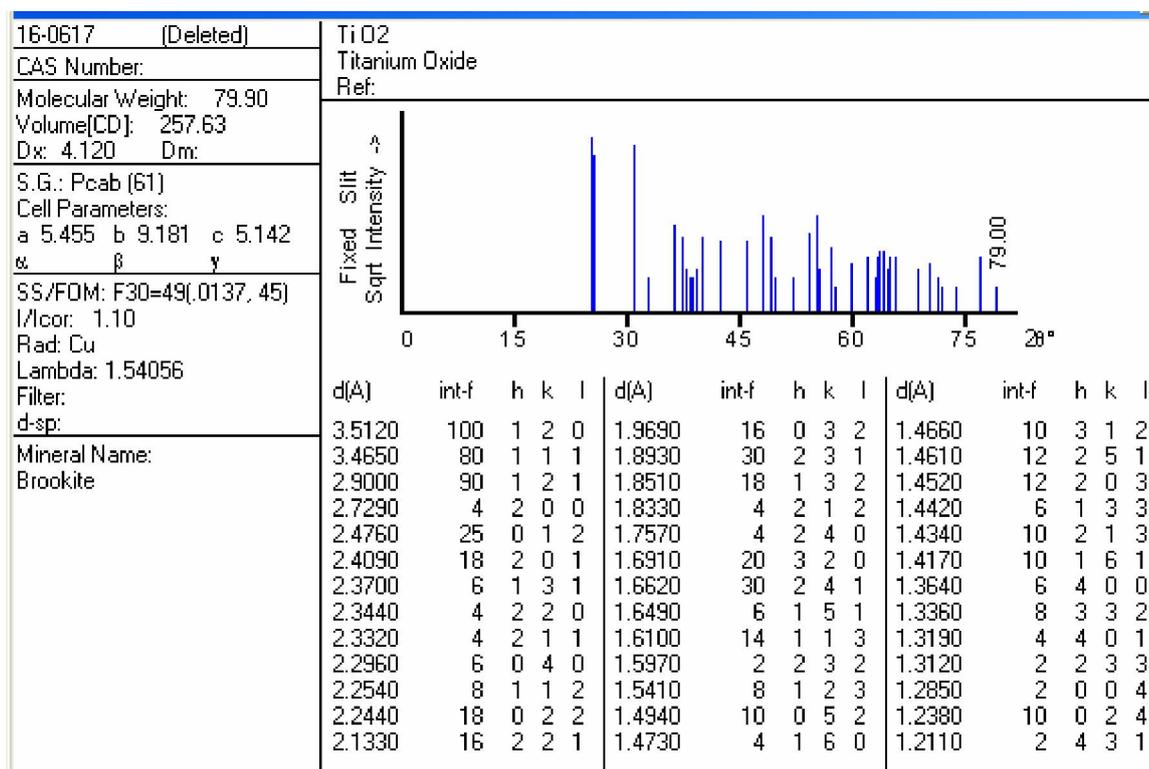
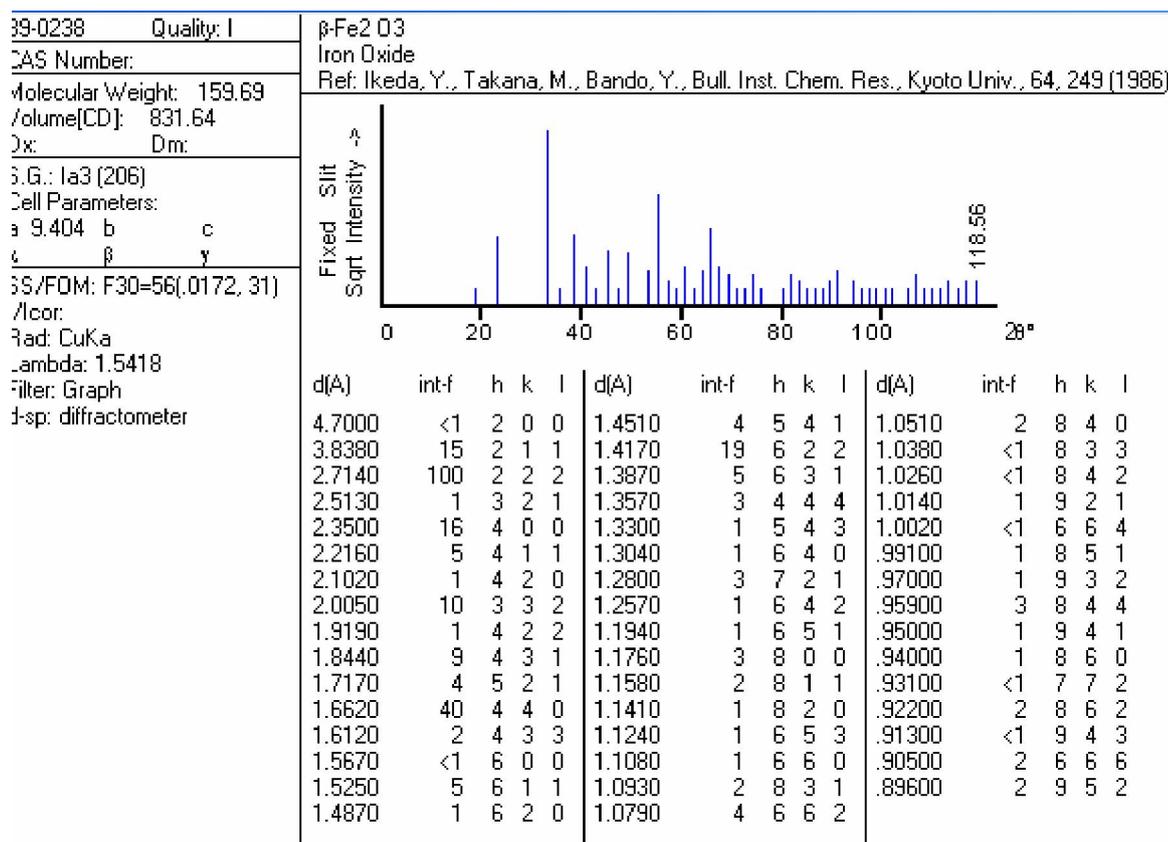


*Figure n°01 : Spectre UV du distillat de la peinture*

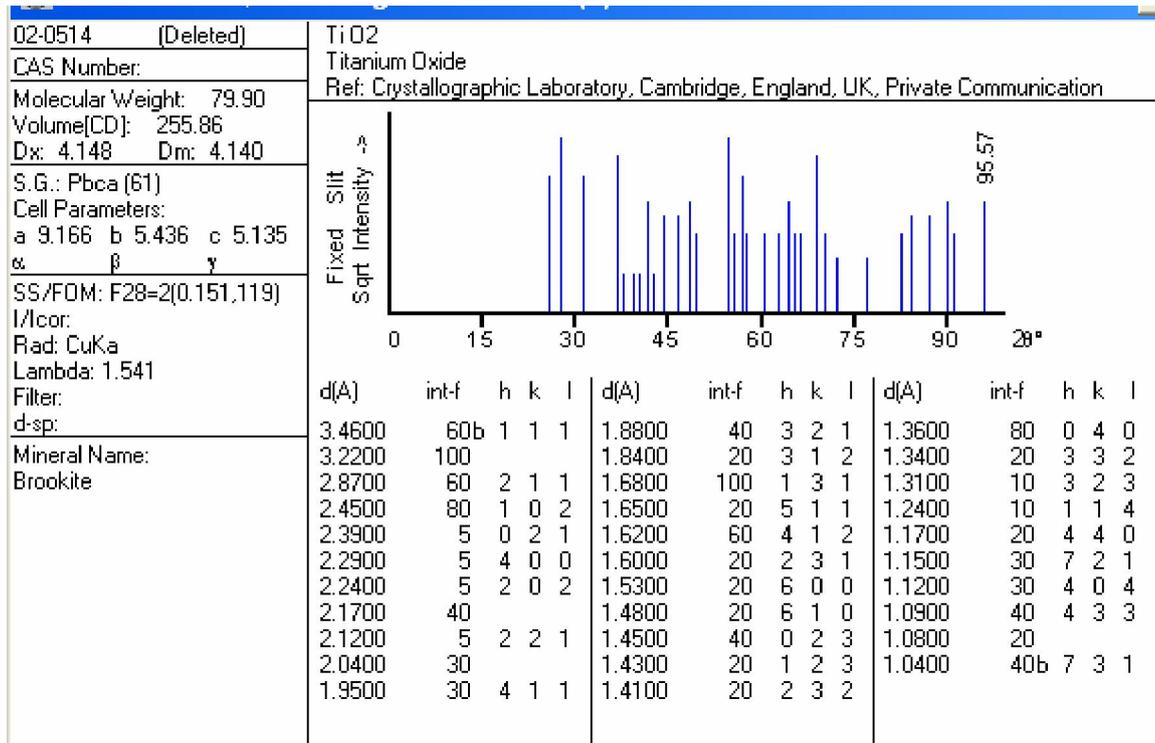
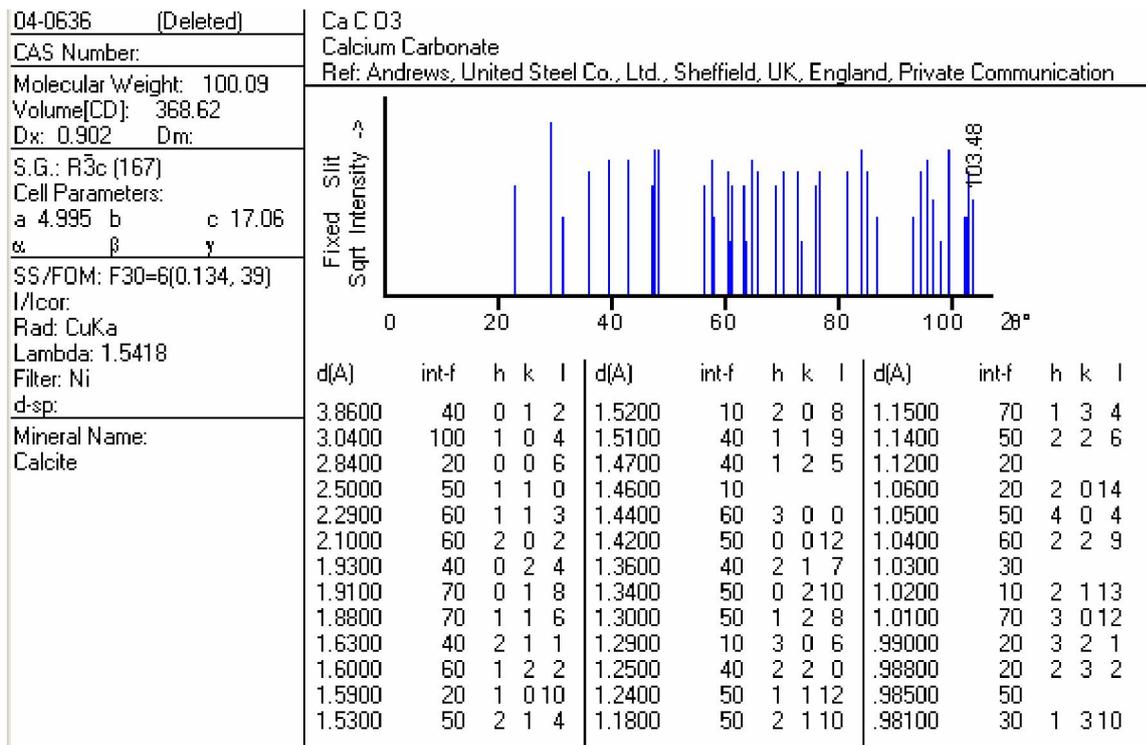
Annexe n°05



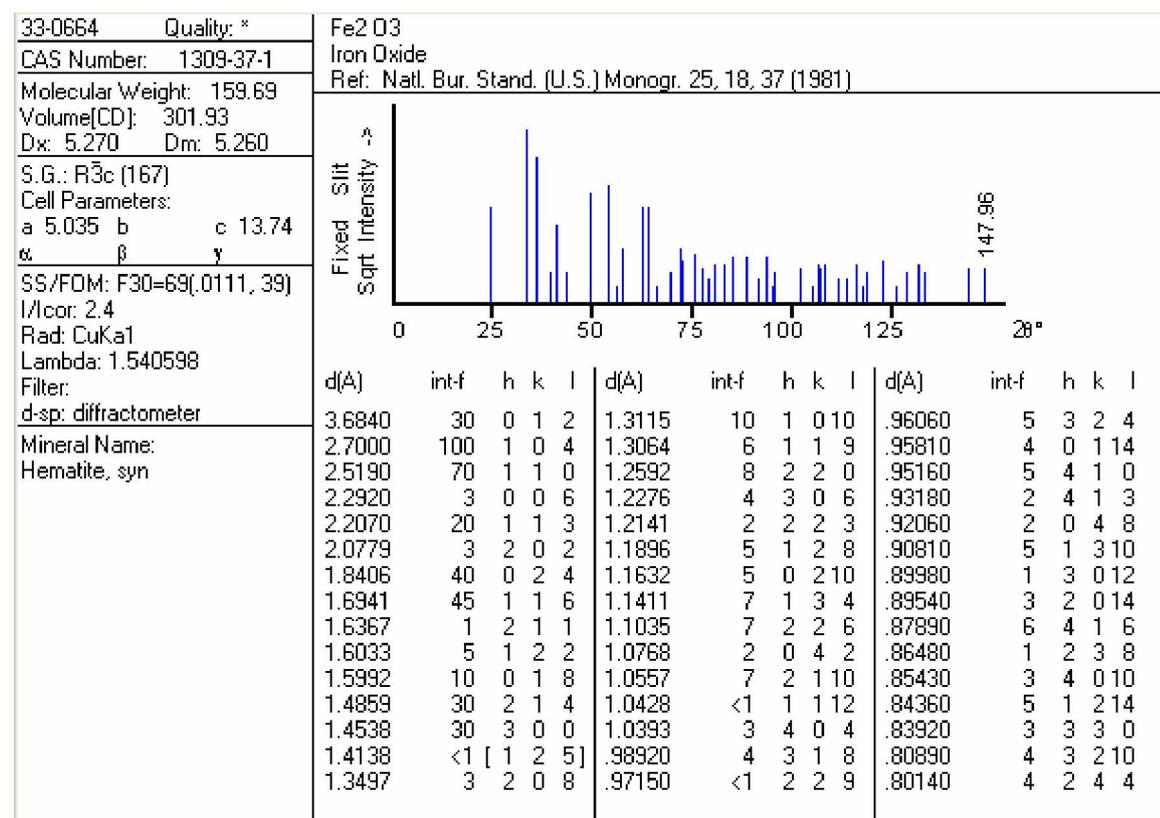
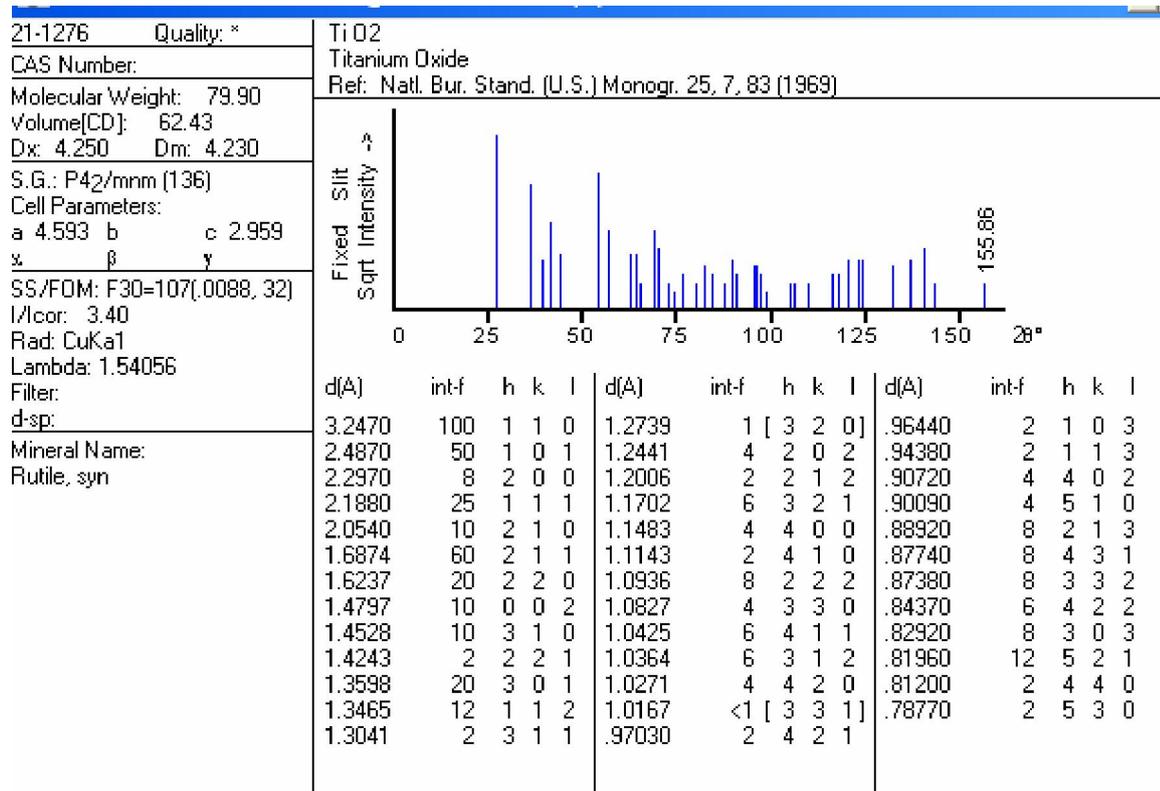
*Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture*



*Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture*



*Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture*



## **Résumé:**

Le but de ce travail est l'étude d'un procédé de microencapsulation par polymérisation en émulsion pour produire des microcapsules contenant une substance active.

La première étape du travail est de caractériser une nouvelle peinture produite par le procédé de microencapsulation par différentes techniques expérimentales à savoir: Diffraction des rayons X (DRX), Infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

La deuxième étape est consacré à l'étude de procédé de la microencapsulation en utilisant les différents produits suivant: tensioactifs (Helmol, Seccosol, SDS), monomères (AVM, MMA), pigments minérales et organiques et enfin on a étudié l'influence du traitement de surface du pigment utilisé.

Cette étude a montré l'intérêt du procédé de microencapsulation ainsi que l'importance de traitement hydrophobe de la surface du pigment afin de réaliser ce procédé.

**Mots clés :** *microencapsulation, émulsion, polymérisation, monomère, pigment.*

## الملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة عملية الكبسلة وذلك عن طريق عملية البلمرة بالاستحلاب لإنتاج كبسولات رقيقة جدا تحتوي على المادة الفعالة.

المرحلة الأولى من العمل في دراسة خصائص نوع جديد من الطلاء مصنوع بتقنية الكبسلة بواسطة تقنيات وتتميز HPLC تحت الحمراء ، الكروماتوغرافيا السائلة مختلفة والمتمثلة في : الأشعة السينية ، الأشعة

أما المرحلة الثانية فهي مخصصة لدراسة عملية الكبسلة باستخدام مختلف المواد التالية:

( ، كما استعملنا الراتنج المعدني والعضوي، وفي الأخير (AVM،MMA) ، مونومر (SDS، Seccosol ، Helmol المستحلب ) قمنا بدراسة تأثير معالجة الراتنج المستخدم

وأظهرت هذه الدراسة الأولية للاستفادة من عملية الكبسلة وأهمية المعالجة العضوية لسطح للراتنج لتحقيق هذه العملية

**الكلمات المفتاحية:** الكبسلة، المستحلب، التبلور، مونومر، الراتنج.

## Abstract:

The aim of this work is the study of a microencapsulation process by emulsion polymerization to produce microcapsules containing an active substance.

The first phase of work is to characterize a new paint produced by the process of microencapsulation by different experimental techniques including: X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), high-performance liquid chromatography (HPLC).

The second step is devoted to the study of microencapsulation method using different following products: surfactants (Helmol, Seccosol SDS), monomer (VAM, MA), mineral and organic pigments and finally we investigated the influence of surface treatment of pigment used.

This study showed the benefit of the process of microencapsulation and the importance of hydrophobic treatment of the pigment surface to achieve this process.

**Keywords:** *Microencapsulation; emulsion; polymerization; monomer; pigment.*