

~~11624.248~~

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire de projet de fin d'études

2ème Année master



Département : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et traitement des surfaces

Présenté par :

Djelailia Farida

Analyses physico-chimique d'une peinture Glycar blanc

Sous la Direction de :

Mr. Ksouri Rabah

2012/2013



Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents.

A mes frères et ma sœur.

A mes petites nièces.

A mes camarades.

A mes amies



Je remercie Allah tout puissant pour son aide et pour me avoir donné le courage et la patience de mener à terme ce travail

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 s'adressent à l'ensemble du personnel technique et administrative du laboratoire de l'unité qui ont assuré le support technique.

Et je remercie Monsieur Ksourî Rabah pour son encadrement, pour son aide scientifique, pour sa constante disponibilité, ces conseils, sa patience, et pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail

Liste des abréviations

AGTO : Acide Gras Tall Oil

VG : Viscosité Gardner

IA : Indice d'Acide

D : Densité

CG : Coloration Gardner

ES : Extrait sec

PM : Haut polymère thermoplastique

TMP : Triméthylolpropane

HT : Hors toucher

CF4 : Coup Ford N°4

Liste des tableaux

- Tableau II.1** : La longueur d'huile de la résine alkyde
- Tableau IV.2** : Comparaison des parties quadrillées après schotchage
- Tableau V.3** : Les caractéristiques d'une résine alkyde R2507
- Tableau V.4** : Formule de la résine alkyde à 25°C (ESSAI N°1)
- Tableau V.5** : Contrôle initial de la résine alkyde à 25°C
- Tableau V.6** : Contrôle final de la résine alkyde
- Tableau V.7** : Formule de la résine alkyde (ESSAI N°2)
- Tableau V.8** : Contrôle initial de la résine
- Tableau V.9** : Contrôle final de la résine
- Tableau V.10** : Formule de la résine alkyde (ESSAI N° 3)
- Tableau V.11** : Contrôle initial de la résine
- Tableau V.12** : Formule de la résine alkyde (ESSAI N°4)
- Tableau V.13** : Contrôle initial de la résine
- Tableau V.14** : Contrôle final de la résine
- Tableau V.15** : Formule de la résine alkyde (ESSAI N°5)
- Tableau V.16** : Contrôle initial de la résine
- Tableau V.17** : Le contrôle final de la résine
- Tableau V.19** : Les caractéristiques de la peinture Glycar
- Tableau V.18** : Formulation de la peinture Glycar
- Tableau V.20** : Contrôle final de la peinture Glycar

Liste des figures

Figure II.2 : Alkyde

Figure II.1 : Glyptal

Figure II.3 : Estérification de la monoglycérade par le diacide

Figure II.4 : Procédé aux acides gras

Photo 1 : Laboratoire de control des matières premières

Photo IV. 2 : Pycnomètre 100cc

Photo IV. 3 : Balance analytique

Photo IV. 4 : Dessiccateur

Photo IV. 5 : Etuve thermostatique

Photo IV. 6 : Viscosimètre (CF4)

Photo IV. 7: Jauge North

Photo IV. 8: Jauge d'épaisseur magnétique

Photo IV. 9 : Appareil de mesure de la dureté Persoz

Photo IV. 10 : Ruban adhésif

Photo V. 11: Dispositif de préparation de la résine alkyde

Photo V.12: Disperseur « 25 CH » à trois vitesses.

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------|-----|
| Liste des abréviations | i |
| Liste des tableaux..... | ii |
| Liste des figures..... | iii |
| Introduction générale..... | 1 |

Partie théorique

Généralités sur l'entreprise

| | |
|---|---|
| 1 Présentation de l'entreprise ENAP de Souk-Ahras..... | 2 |
| 1.1 Historique..... | 2 |
| 1.2 Situation géographique | 2 |
| 2 Organisation de l'unité..... | 3 |
| 2.1 Département laboratoire (laboratoire central)..... | 3 |
| 2.2 Département production..... | 3 |
| 2.3 Département maintenance..... | 3 |
| 2.4 Département commerciale..... | 3 |
| 3. Domaine de fabrication..... | 4 |
| 4. Importance des travaux de développement et recherche du laboratoire Central..... | 4 |
| 4.1 Control des matières premières..... | 4 |
| 4.2 Développement résines- peintures..... | 4 |
| 4.3 Assistance clientèle..... | 4 |

Chapitre I : Les polymères

| | |
|---|---|
| I.1 Introduction..... | 5 |
| I.2 Définitions..... | 5 |
| I.3 Synthèse des polymères..... | 5 |
| I.3.1 La polymérisation par étapes..... | 5 |
| I.3.2 La polymérisation en chaîne..... | 7 |

| | |
|--|----|
| I.4 Les techniques de polymérisation..... | 9 |
| I.4.1 Polymérisation en masse | 9 |
| I.4.2 Polymérisation en solution..... | 9 |
| I.4.3 Polymérisation en suspension..... | 9 |
| I.4.4 Polymérisation en émulsion..... | 10 |
| I.5 Dimensions et masses des macromolécules..... | 10 |
| I.5.1 Moyenne en nombre..... | 10 |
| I.5.2 Moyenne en poids..... | 11 |
| I.6 Structure des polymères | 11 |
| I.6.1 Polymères linéaires | 11 |
| I.6.2 Polymères ramifiés | 12 |
| I.6.3 Polymères réticulés | 12 |
| I.6.4 Polymères amorphes et polymères cristallisés | 12 |

Chapitre II : Les résines alkydes

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction..... | 13 |
| II.2 Définition..... | 13 |
| II.3 La longueur en huile..... | 14 |
| II.3.1 Alkydes longs en huile..... | 14 |
| II.3.2 Alkyde moyens en huile..... | 14 |
| II.3.3 Alkydes courts en huile..... | 15 |
| II.4 Composition d'une résine alkyde..... | 15 |
| II. 4.1 Nature d'huiles et d'acides gras | 15 |
| II.4.1.1 Les huiles | 15 |
| II.4.1.1.a .Les huiles siccatives | 15 |
| II.4.1.1.b .Les huiles semi-siccatives | 15 |
| II.4.1.1.c .Les huiles non-siccatives | 15 |
| II.4.1.2. Les acides gras..... | 16 |
| II.4.1.2.a. Les acides gras siccatifs..... | 16 |
| II.4.1.2.b. Les acides gras semi-siccatifs | 16 |
| II.4.1.2.c. Les acides gras non-siccatifs | 16 |
| II.4.2. Nature des polyacides | 16 |

| | |
|--|----|
| II.4.2.1 Acides et anhydrides..... | 16 |
| II.4.2.1.a Anhydride phtalique | 16 |
| II.4.2.1.b Anhydride maléique..... | 16 |
| II.4.2.1. c Acide benzoïque..... | 17 |
| II.4.2.1.d Acide para tertio butyle benzoïque..... | 17 |
| II.4.3 Nature des polyols..... | 17 |
| II.4.3.1 La glycérine..... | 17 |
| II.4.3.2 Pentaérythritol..... | 18 |
| II.4.3.3 Ethylène glycol..... | 18 |
| II.4.3.4 Triméthylolpropane (TMP)..... | 18 |
| II.4.3.5 Triméthyloléthane..... | 18 |
| II.4.3.6 Sorbitol | 18 |
| II.5 Procédés d'obtention des résines alkydes | 19 |
| II.5.1 Procédé aux monoglycérides ou alcoolyses..... | 19 |
| II.5.1.1 Fabrication de la monoglycéride | 19 |
| II.5.1.2 Estérification de la monoglycéride par le diacide..... | 20 |
| II.5.2 Procédé aux acides gras..... | 20 |
| II.6 Méthodes d'obtention des résines alkydes..... | 21 |
| II.6.1 Méthode par fusion(ou en masse)..... | 21 |
| II.6.2 Méthode azéotropique..... | 21 |
| II.7 Résines alkydes modifiées..... | 21 |
| II.7.1 Alkydes modifiées par réaction sur les doubles liaisons d'acide gras..... | 22 |
| II.7.2 Alkydes modifiées par les réactions de leurs groupes fonctionnels | 22 |
| II.7.2.1 Résines alkydes modifiées par une résine époxydique..... | 22 |
| II.7.2.2 Résines alkydes modifiées par une résine polyuréthane..... | 22 |
| II.7.2.3 Résines alkydes modifiées par une résine polyamide | 23 |
| II.7.2.4 Résines alkydes modifiées par une résine silicone..... | 23 |
| II.7.2.5 Résines alkydes modifiées par des résines phénoliques..... | 23 |
| II.8 Résine alkyde modifiée par des limiteurs de chaîne..... | 23 |

Chapitre III : Les peintures

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction..... | 24 |
| III.2 Définition des peintures | 24 |
| III.3 Compositions de la peinture | 24 |
| III.3.1 Les liants..... | 25 |
| III.3.2 Les pigments..... | 26 |
| III.3.3 Les charge | 26 |
| III.3.4 Les solvants..... | 27 |
| III.3.5 Les additifs..... | 28 |
| III.3.6 Les diluant..... | 29 |
| III.4 Classification des peintures..... | 29 |
| III.4.1 Peintures en phase solvant..... | 30 |
| III.4.2 Peintures en phase aqueuse..... | 30 |
| III.4.2.1 Liants hydrosolubles | 30 |
| III.4.2.2 Liants hydrodispersés ou hydrodiluable | 30 |
| III.4.3 Peintures réticulant sous rayonnement UV..... | 30 |
| III.4.4 Peintures en poudre..... | 31 |
| III.5 Processus de séchage et de réticulation..... | 31 |
| III.5.1 Séchage par réaction chimique | 31 |
| III.5.1.1 Réaction d'oxydopolymérisation | 31 |
| III.5.1.2 Réaction de polyaddition..... | 31 |
| III.5.1.3 Réaction de polycondensation | 31 |
| III.5.2 Séchage physique « par évaporation »..... | 32 |
| III.5.2.1 Résines en solution..... | 32 |
| III.5.2.2 Résines en émulsion..... | 32 |
| III.6 Fabrication des peintures..... | 32 |
| III.6.1 Phase d'empattage..... | 32 |
| III.6.2 Phase de broyage..... | 32 |
| III.6.3 Phase de dilution..... | 33 |
| III.6.4 Filtration..... | 33 |
| III.6.5 Conditionnement..... | 33 |
| III.7 Les gammes des peintures..... | 33 |

| | |
|--------------------------------------|----|
| III.7.1 Peinture bâtiments..... | 33 |
| III.7.2 Peintures carrosseries..... | 33 |
| III.7.3 Peintures marines..... | 34 |
| III.7.4 Peintures antirouille..... | 34 |
| III.7.5 Peintures anti UV | 34 |
| III.7.6 Peintures anti graffiti..... | 34 |

Partie pratique

Chapitre IV: Paramètres de contrôle

| | |
|--|----|
| IV.1 Introduction..... | 35 |
| IV.2 Détermination de la viscosité Gardner..... | 35 |
| IV.3 Détermination de la densité « Pycnomètre »..... | 36 |
| IV.4 Détermination de l'extrait sec..... | 37 |
| IV.5 Détermination de l'indice d'acide..... | 38 |
| IV.6 Détermination de Coloration Gardner..... | 39 |
| IV.7 Détermination de la viscosité « coupe Ford »..... | 40 |
| IV.8 Détermination de la finesse de broyage..... | 41 |
| IV.9 Détermination de l'épaisseur d'un film sec..... | 42 |
| IV.10 Détermination la durée de séchage..... | 43 |
| IV.11 Détermination de la dureté Persoz..... | 45 |
| IV.12 Détermination de l'adhérence | 46 |
| IV.13 Teste de stabilité..... | 49 |
| IV.14 La solubilité | 49 |

Chapitre V : Formulations et résultats de contrôle

| | |
|---|----|
| V.1 Introduction | 50 |
| V.2 Préparation des échantillons | 50 |
| V.2.1 Préparation de résine alkyde R2507..... | 50 |
| V.2.2 Les caractéristiques de la résine..... | 51 |

| | |
|--|----|
| V.2.3 Formulation de la résine..... | 52 |
| V.2.3.1 Formulation de R 2507 sans limiteurs de chaîne (essai n°1)..... | 52 |
| V.2.3.2 Formulation de la résine R 2507 sans limiteurs de chaîne (essai n°2)..... | 54 |
| V.2.3.3 Formulation de la résine R 2507 avec acide octoïque (2 Ethyle hexatonique) (essai n°3)..... | 55 |
| V.2.3.4 Formulation de la résine R 2507 avec acide benzoïque Taux 3,5% (essai n°4)..... | 56 |
| V.2.3.5 Formulation de la résine R 2507 avec acide benzoïque (taux 3,5%) (essai n°5)..... | 58 |
| V.2.4 Préparation de la peinture Glycar blanc à base de résine alkyde R2507..... | 59 |
| V.2.5 Caractéristiques de la peinture..... | 61 |
| V.2.6 Formulation de la peinture Glycar..... | 61 |
| Conclusion générale..... | 64 |
| Annexe..... | 65 |
| Références bibliographiques | |

Introduction Générale

Introduction générale

L'industrie des peintures est un secteur économique très important. En effet les applications de la peinture sont diverses selon les secteurs suivants :

-Secteur architectural : peinture intérieur, peinture extérieure, teinture.

-Secteur industriel : peinture pour ameublement, machinerie, appareils électriques, industrie aéronautique et aussi pour le transport terrestre comme automobiles, camions, autobus, trains, etc.

Une peinture est une préparation fluide qui peut être liquide ou pâteuse, qui s'étale en couche mince sur toutes sortes de matériaux appelés supports. Après séchage ou réticulation un revêtement mince ou film, adhérent et résistant jouant un rôle protecteur et/ou décoratif, est formé.

Sur l'ensemble des peintures, celles en solvants sont les plus communes et les plus utilisées. Près de la moitié des peintures employées en milieu industriel font partie de cette catégorie, la seconde moitié comprenant les peintures en phase aqueuse et les peintures en poudre.

Le but de ce mémoire est de préparer une peinture Glycar blanc en utilisant différentes formulations de la résine alkyde moyenne en huile (R2507) et de faire les analyses physico-chimiques au cours du processus de préparation de la peinture.

L'objectif de cette expérience est d'obtenir une peinture de bons caractéristiques ; stable sans aucune séparation des phases, adhérente et à une viscosité adéquate pour donner un bon film.

Ce manuscrit comporte des généralités sur l'entreprise ENAP ; unité de Souk-Ahras et quatre chapitres :

Le premier présente les polymères, et leurs étapes de polymérisation.

Le deuxième chapitre concerne les compositions et les modifications des résines alkydes.

Le troisième chapitre présente les compositions, différents types de peinture et leurs processus de fabrication.

Le quatrième chapitre présente la partie expérimentale qui comporte les formulations et les différents paramètres utilisés pour caractériser la résine et la peinture préparé.

PARITE THEORIQUE

PARTIE

tes

Généralité S

sur l'entreprise

1. Présentation de l'entreprise ENAP de Souk-Ahras

1.1 Historique

L'entreprise ENAP découlée de la nouvelle restructuration de la société nationale des industries chimiques SNIC, comme son nom l'indique selon les secteurs d'activité d'entreprise nationale des peintures, dont le siège se trouve à Lakhdaria (Alger)

L'entreprise comprend six unités à travers le pays :

-*A l'Est* : l'unité de Souk-Ahras

-*A l'Ouest* : unité de SIG (Mascara) et d'Oran

-*Au Centre (Alger)* : unité de Lakhdaria, de Chcraga, et d'Ouedsmara

Cette dernière est la plus importante, dotée d'équipement ultra moderne de personnels hautement qualifié et dirigé par un encadrement formé chez le constructeur européen.

Les travaux de réalisation du projet des deux unités ont été achevés en 1983, pour entrer en production en 1984 d'une capacité moyenne de 40000 T/ an.

L'étude de projet de Souk-Ahras comme celle de SIG, ayant pour but de créer des débouchés, recouvrir le besoin national en matière de peinture de toutes sortes surtout dans les régions reconnues déshérités de Souk-Ahras.

1.2 Situation géographique

L'unité de Souk-Ahras est située à l'Est de pays, dans la frontière limitrophe de Tunisie dans la zone industrielle, route allant à Annaba, a pour avantage de facilité l'écoulement des produits par terre, mer et par voie ferroviaire pour une distance de 100 km.

- **Fiche technique de l'unité**

| | |
|-------------------------|-------------------------------|
| -Capacité de production | 40.000T/an soit : |
| Bâtiment | 26.000 T/an |
| Industrie | 14.000T/an |
| -Superficie total | 13 hectares dont 3 construits |
| -Emplois créées | 392 payables |

2. Organisation de l'unité

L'unité de Souk-Ahras comprend un effectif répartis en quatre groupes appelés département.

2.1 Département laboratoire (laboratoire central)

Comprend 3 services :

- contrôle matières premières avant l'utilisation et durant le stockage.
- Service assistance de la qualité des produits finis et de présentation des produits dans le marché extérieur.
- Service développement et recherche : chargé d'étudier des nouvelles formules pour peinture et résine.

2.2 Département production

Englobe 2 services qui sont les suivants :

- Fabrication résines
- Production peinture blanche et peintures teintées.

2.3 Département maintenance

Comprend le service transport, maintenance et bureau de méthode.

2.4 Département commerciale

Englobe les services suivants : vente, gestion des stocks et achat.

3. Domaine de fabrication

- **Gamme de fabrication**

Cette unité produit une multitude de peinture variées, dont la majorité est destinée aux bâtiments et selon l'utilisation et l'exigence du client.

- Peinture industries diverses (automobiles, aviation et électroménagers)
- Peinture marine (bateaux)
- Peinture retouche carrosseries, matériel agricole et ferroviaire.

4. Importance des travaux de recherche dans le laboratoire central

Le laboratoire central de l'unité a pour but de développer la qualité des résines et des peintures, il comprend trois branches d'activités :

4.1 Control des matières premières

Son rôle est de contrôler les matières premières destinées à la fabrication des peintures, possède les caractéristiques convenables: densité, viscosité, pureté, taux d'humidité, indice de réfraction, granulométrie et couleur.



Photo1: laboratoire de control des matières premières

4.2 Développement résines- peintures

Il repose essentiellement sur l'élaboration des nouvelles formules et procédés, en outre, il assiste aussi en parallèle quand il faut suivi le control et la correction dans l'atelier de production au cours de la cuisson, c'est-à-dire, faire dégager toute anomalies pour assurer une bonne qualité de produit pour satisfaire l'utilisation et éviter les réclamations, aussi tenir une bonne place sur le marché.

4.3 Assistance clientèle

Charger de présenter le produit sur le marché, de traiter avec le client et d'intervenir en cas de réclamation sur la qualité et rentabilité de l'entreprise pour faire bénéficier l'employeur et les travailleurs en même temps surtout à cette période où la crise économique s'étend partout dans le monde. [1]

Chapitre I

Les polymères

I.1 Introduction

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles, ce sont des macromolécules de masse molaire très importante, obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites qui sont appelées monomère. La réaction correspondante est une polymérisation. [2]

I.2 Définitions

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère. La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme des composés de masse moléculaire plus élevée qui sont les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

- Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères identiques.
- Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères différents.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines...

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC (Polychlorure de vinyle), les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides, etc....

I.3 Synthèse des polymères

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

I.3.1 La polymérisation par étapes

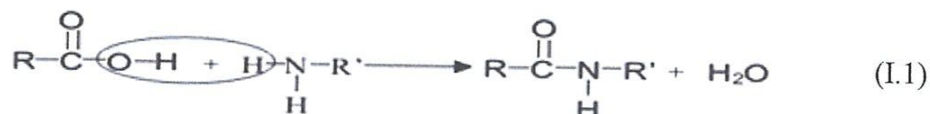
Les macromolécules formées par polymérisation par étape entre les fonctions chimiques réactives portées par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule

peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (mono, di, tri, tétra, -mère, etc.....).

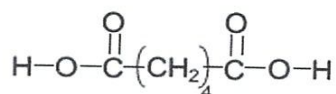
Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

- **Les polymères de polycondensation**

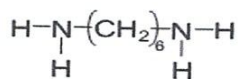
C'est une réaction chimique entre de nombreuses molécules de deux espèces différentes avec élimination d'une petite molécule. Les polymères les plus courants sont les polyesters et les polyamides, mais il existe aussi les polyuréthanes, les polycarbonates... Ces derniers sont fabriqués par les chimistes et sont appelés polymères synthétiques. La réaction (I.1) concerne seulement le polyamide qui est un exemple de synthèse du nylon 6-6 par polycondensation.



Pour obtenir le nylon 6-6, le diacide est l'acide hexanedioïque (ou acide adipique), et la diamine est l'hexaméthylène diamine.



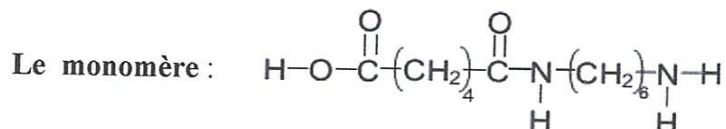
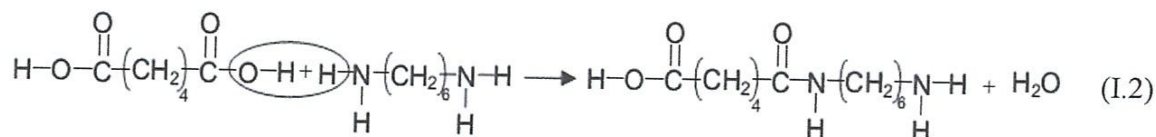
Acide adipique A

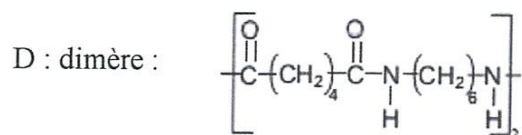
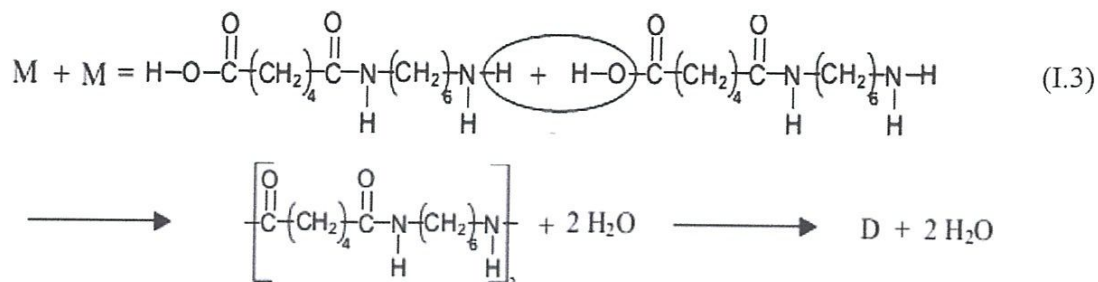
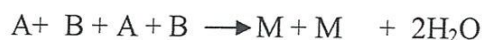
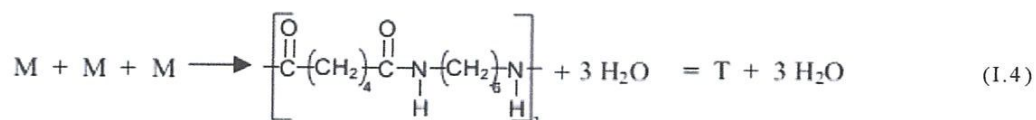
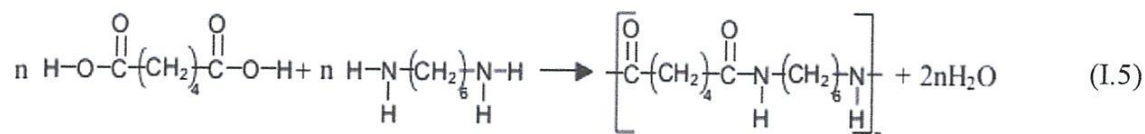


l'hexaméthylène diamine B

- Formations du monomère

Le monomère est formé après la première condensation de A et B.



-Dimérisation**-Trimérisation****-Polymérisation**

[2]

I.3.2 La polymérisation en chaîne:

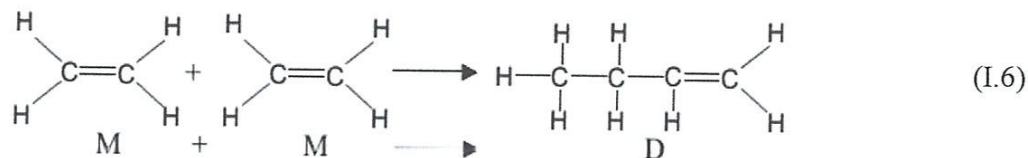
Un centre actif initial unique (ion, radical ou complexe organométallique) provenant d'un initiateur permet la formation d'une chaîne de polymère. La chaîne ne peut croître que par réaction d'un monomère avec la fonction chimique réactive située à l'extrémité de la chaîne en croissance.

Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison (C=C, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle. [3]

- **Les polymères d'addition**

Les réactions mises en jeu sont des additions, réalisées à partir de composés insaturés c'est-à-dire une molécule possède une ou plusieurs doubles ou triple liaisons. Ce sont des polyadditions.

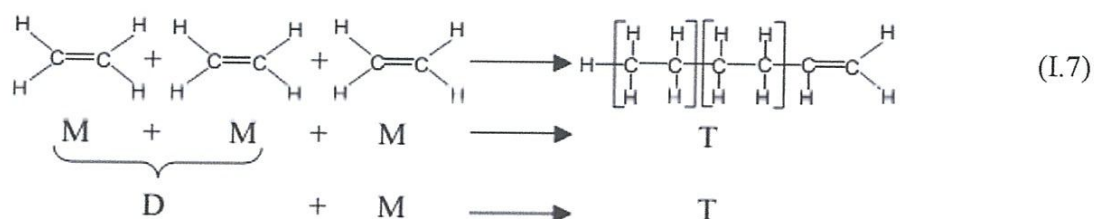
-Dimérisation



M : monomère

D : dimère

-Trimérisation

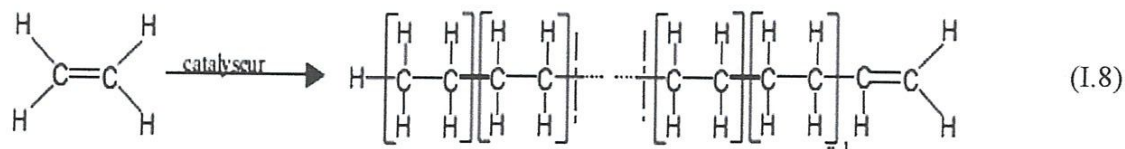


T : trimère

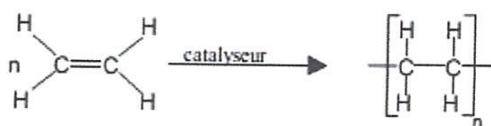
-Polymérisation

$n \text{ M} \rightarrow \text{P}$

P : polymère



On ne s'intéresse pas au début et à la fin de la chaîne car les propriétés du polymère ne dépendent pas des extrémités mais de la longueur de la chaîne. On écrira donc les réactions de polymérisation de la manière suivante :



n : indice de polymérisation, c 'est le nombre de maille de la chaîne.

[2]

I.4 Les techniques de polymérisation

I.4.1 Polymérisation en masse

La polymérisation en masse l'amorceur ajouté dans le monomère (il est également possible de procéder à un amorçage thermique ou par irradiation).

Si la réaction est peu exothermique, il se produit une polymérisation en bloc, c'est le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est moulé en plaque entre deux parois de verre. Si la matière est diluée par une charge (agglomération de poudre de marbre par polyester, par exemple), il ne craint pas d'échauffement exagéré, et en peut aussi mouler en bloc.

La polymérisation 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.

I.4.2 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 de haute densité soluble dans le cyclohexane seulement à chaud), ou si on n'a pas à effectuer la séparation (cas des peintures).

I.4.3 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^3 . Il est facile de contrôler la réaction et laver le polymère sous forme de perles. Ce procédé est largement employé (PVC, Polystyrène, PMMA, etc....), mais il est coûteux que les procédés en masse.

I.4.4 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. [4]

I.5 Dimensions et masses des macromolécules

I.5.1 La moyenne en nombre

La masse molaire M d'une macromolécule est égale au produit de la masse M_0 du motif élémentaire par le degré de polymérisation DP:

$$M = M_0 DP \quad (I.9)$$

Lorsque l'échantillon polymoléculaire se caractérise par son degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n , égal au rapport du nombre de motifs élémentaires sur le nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans cet échantillon. S'il existe « i » espèces de macromolécules, chacune est caractérisée par :

- son degré de polymérisation DP_i
- sa masse molaire $M_0 DP_i$
- Le nombre N_i de macromolécules qui le constituent

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs}}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i} \quad (I.10)$$

La masse molaire moyenne en nombre est également la moyenne en nombre des masses M_i de chaque espèce i et se déduit du DP par :

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i N_i DP_i M_0}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (I.11)$$

II.1. Introduction

Les résines ou liants sont des substances macromoléculaires. Elles constituent l'élément essentiel de la peinture et du vernis. Toutes les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques dépendent fortement de la résine utilisée. Elle permet l'étalement de la peinture en film contenu sur les supports. On peut les trouver sous forme solide ou liquide, elles sont synthétisées par des réactions de polymérisation.

II.2 Définition

Les alkydes sont des polymères de condensation obtenue par estérification de polyols par des acides, habituellement de l'anhydride phtalique et des acides gras (Kienle, 1929).

En fait le terme «Alkyde» est synonyme de «polyester». Mais dans la profession on considère de nos jours les alkydes comme des polyesters modifiés aux acides gras.

L'ancienne dénomination était résine glycérophtalique ou mieux Oléoglycérophtalique car les premiers alkydes ont été obtenus à partir de glycérol, d'anhydride phtalique et d'acide gras ou huiles.

- Glycérophtalique ou Glyptal : c'est le squelette de la résine formée par polycondensation de polyol et de polyacide. On peut former le Glyptal par une condensation de glycérol et de l'anhydride phtalique.

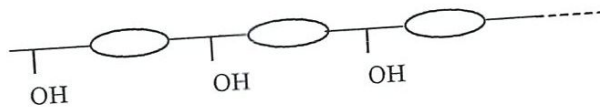
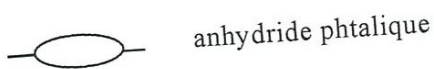
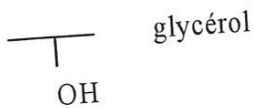


Figure II.1 : Glyptal



- Oléo : c'est la partie grasse de la résine, elle est formée par réaction d'acide gras sur les (OH) résiduels des polyols. [6]

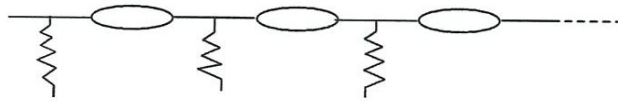


Figure II.2 : Alkyde



II.3 La longueur en huile

La longueur en huile est le pourcentage d'huile dans la résine .il est un concept pratique qui permet de classer les résines alkydes en différents groupes.

On distingue 4 types d'alkydes qui sont présentés sur le tableau suivant :

Tableau II.1 : La longueur d'huile

| Nature d'alkyde | Pourcentage d'huile ou acide gras |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| Alkydes longs en huile | 60 % d'huile ou 55 % d'AG |
| Alkydes moyen en huile | 40-60 % d'huile ou 45-55 % d'AG |
| Alkydes court en huile | 40 % d'huile ou 45 % d'AG |
| Alkydes sans huile (polyester) | 0 % ou 20 % d'AG |

II.3.1 Alkydes longs en huile

Les alkydes longs en huile sont des résines séchant à l'air. On les a utilisés dans les peintures pour bâtiments et grand public où ils remplacent les peintures à l'huile.

II.3.2 Alkyde moyens en huile

On y incorpore souvent des monoacides (tels que l'acide benzoïque) pour améliorer leurs propriétés de séchage. Comme ils sont moins solubles dans les solvants aliphatiques, Il faut un mélange « aromatiques-aliphatiques ». On les utilise dans les peintures séchant à l'air (pour les bâtiments, la marine, carrosserie...), ou par séchage forcé pour liants au four, primaires et / ou finitions bon marché dans diverses applications industrielles.

II.3.3 Alkydes courts en huile

On ne les utilise que dans les vernis au four. Ils sont insolubles dans les solvants aliphatiques. Aussi emploie-t-on des solvants aromatiques (xylène, etc....) [1]

II.4 Composition d'une résine alkyde

Les principales matières premières pour la fabrication des alkydes sont divisées en trois groupes essentiels: les huiles ou acides gras, les polyacides et les polyols.

II. 4.1 Nature d'huiles et d'acides gras

II.4.1.1 Les huiles

Selon leur origine, les huiles se divisent naturellement en trois catégories distinctes :

- Les huiles végétales
- Les huiles animales
- Les huiles minérales

Certaines d'entre elles présentent la particularité de réagir avec l'oxygène de l'air, lorsqu'elles sont étalées en couche mince. Cette réaction transforme de manière irréversible, l'huile liquide en film solide. Toutes les huiles possédant cette propriété sont appelés " huiles siccatives". Ce sont essentiellement des huiles végétales ou des huiles d'animaux marins. Les huiles d'animaux terrestres et les huiles minérales ne sont pas siccatives.

II.4.1.1.a .Les huiles siccatives

Elles donnent à l'air une pellicule sèche et dure obtenue en 4 à 6 jours, l'exemple de l'huile de lin et de l'huile du bois de chine.

II.4.1.1.b .Les huiles semi-siccatives

Elles donnent à l'air une pellicule sèche mais rarement dure obtenue de 10 à 15 jours, l'exemple de l'huile de soja, l'huile de tournesol.

II.4.1.1.c .Les huiles non-siccatives

Elles ne donnent jamais de pellicule solide, l'exemple de l'huile de ricin, l'huile de coco et l'huile d'olive. [7]

II.4.1.2. Les acides gras

Ce sont des monoacides aliphatiques, et on peut diviser en trois catégories. Cette classification est le fait de l'insaturation plus ou moins grande de la chaîne carbonée.

II.4.1.2.a. Les acides gras siccatifs

Ce sont ceux dont l'insaturation est la plus grande. Les plus importants des acides gras siccatifs sont : l'acide gras de lin et de l'huile de bois

II.4.1.2.b. Les acides gras semi-siccatifs

Ce sont les plus largement utilisées. Les principaux sont : l'acide gras de tall oil, de soja, et de ricin déshydratés.

II.4.1.2.c. Les acides gras non-siccatifs

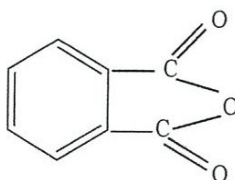
Les principaux sont : l'acide gras de coprah, et l'acide gras synthétique. [6]

II.4.2. Nature des polyacides

II.4.2.1. Acides et anhydrides

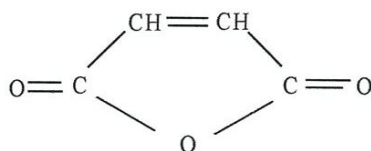
II.4.2.1.a Anhydride phtalique

C'est le principal acide dibasique utilisé dans les résines alkydes. Produit par oxydation catalytique du naphthalène et maintenant surtout au départ d'orthoxyène.



II.4.2.1.b Anhydride maléique

Obtenu par oxydation catalytique du benzène

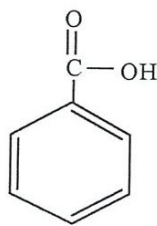


Extrêmement réactif, est susceptible de donner lieu à deux types de réactions soit par ouverture de la fonction anhydride, soit par ouverture de la double liaison.

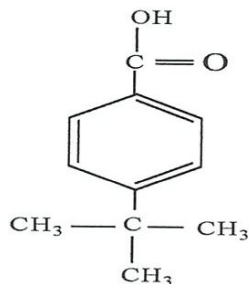
Il augmente dans tous les cas la fonctionnalité du système, et peut être ajouté aux alkydes pour augmenter la viscosité et la dureté du film.

II.4.2.1. c Acide benzoïque

Cet acide ne peut être utilisé seul. Cependant si une petite quantité d'anhydride phtalique est remplacée par l'acide benzoïque, il agit en limiteur de chaîne et l'on peut baisser l'indice d'acide de l'alkyde sans risque de gélification.



II.4.2.1.d Acide para tertio butyle benzoïque

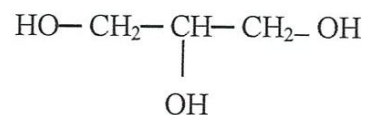


II.4.3 Nature des polyols

Les principaux polyols utilisés dans les résines alkydes sont :

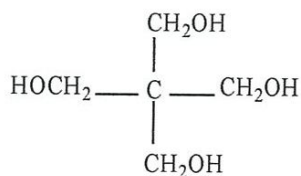
II.4.3.1 La glycérine

Polyol le plus utilisé et plus courant. C'est un liquide sirupeux, non toxique, miscible dans l'eau, insoluble dans l'éther. Quand elle est anhydre, elle est hygroscopique.

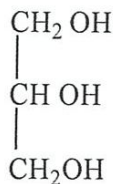


II.4.3.2 Pentaérythritol

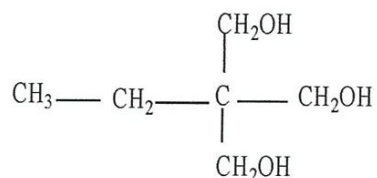
Obtenu par action de l'acétaldéhyde sur le formaldéhyde en présence de chaux.

**II.4.3.3 Ethylène glycol**

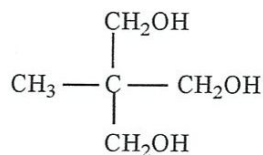
Est le plus utilisé des glycols. Sa volatilité est un désavantage. Souvent combiné avec des polyols de haute fonctionnalité.

**II.4.3.4 Triméthylolpropane (TMP)**

Produit à partir de la condensation de formaldéhyde avec le butylaldéhyde.

**II.4.3.5 Triméthyloléthane**

Par condensation de formaldéhyde avec du propiomaldéhyde.

**II.4.3.6 Sorbitol**

Par hydrogénation catalytique du glucose.



Généralement la glycérine et le TMP sont utilisés pour la fabrication des alkydes courts ou moyens en huiles, le TMP offrant par rapport à la glycérine certains avantages dont les principaux sont :

- Un meilleur garnissant
- Une meilleure tenue extérieure
- Une souplesse plus grande
- Un jaunissement moindre

Par contre le TMP est plus cher que la glycérine

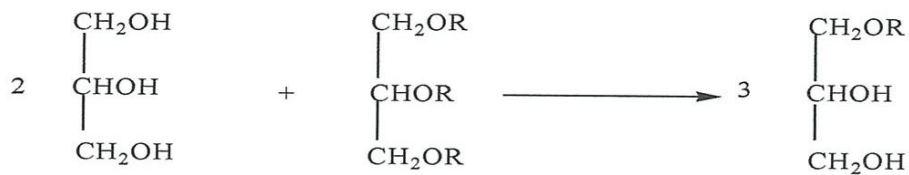
II.5 Procédés d'obtention des résines alkydes

II.5.1 Procédé aux monoglycérides ou alcoolyse

La présence d'huile dans la formulation oblige à utiliser un procédé en deux étapes (les matières premières huile, glycérine, anhydride phtalique n'étant pas miscibles).

II.5.1.1 Fabrication de la monoglycéride

Réaction d'alcoolyse à 250° C en présence de catalyseur



Le degré d'avancement de la réaction est suivi par un contrôle de la compatibilité au méthanol (test de clair à l'alcool). L'huile étant insoluble dans le méthanol.

La réaction n'est pas complète et l'on obtient pratiquement un mélange de mono, di et triester de la glycérine + diacide.

II.5.1.2 Estérification de la monoglycérade par le diacide

La réaction d'estérification s'effectue à 200-220° C entre les partenaires suivants :

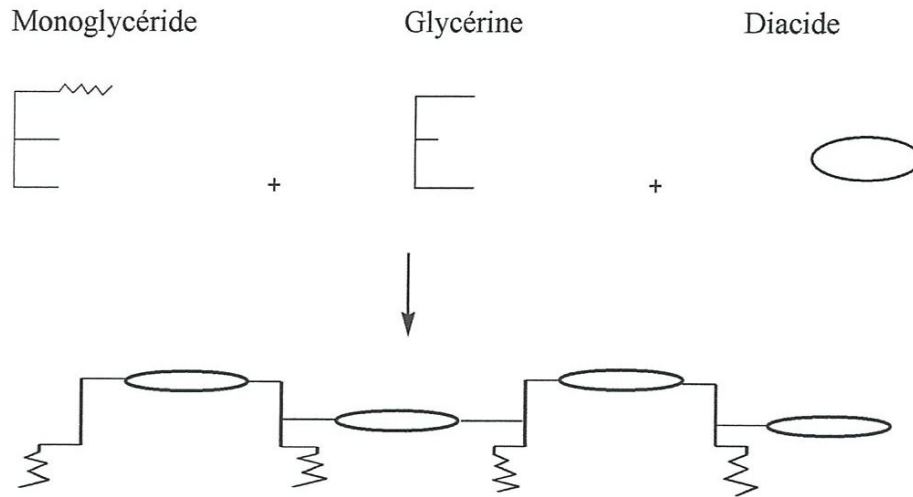


Figure II.3 : Estérification de la monoglycérade par le diacide

II.5.2 Procédé aux acides gras

C'est le procédé le plus rapide, car il ne nécessite pas des matières premières (polyol, anhydride phtalique et acide gras) étant miscibles, sinon à froid, du moins à basse température, peuvent être mélangées dès le début de la fabrication, chauffées sous agitation jusqu'à la température de polycondensation (245°C maximum) ou s'effectue le départ d'eau.

La progression de la réaction est suivie par l'abaissement de l'indice d'acide et l'augmentation de la viscosité.

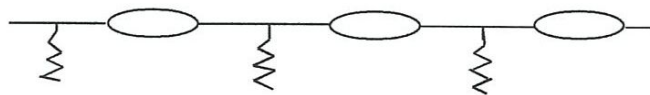


Figure II.4 : Procédé aux acides gras

II.6 Méthodes d'obtention des résines alkydes

Les deux procédés ci-dessus peuvent être conduits suivant deux techniques :

II.6.1 Méthode par fusion(ou en masse)

La polycondensation se fait par une température supérieure au point de fusion de la constitution le moins fusible sans cependant dépasse 250°C pour des raisons déjà mentionnées.

En fin de réaction, l'eau est difficile à éliminer, et l'application d'un vide partiel est souvent nécessaire pour que la réaction ne s'arrête pas à un état d'équilibre

II.6.2 Méthode azéotropique

L'estérification et la polycondensation se fait à la température de la polycondensation. Le solvant le plus généralement utilisé est le xylène, dont la quantité dépend de la température de polycondensation choisie (environ de 5% pour une température de 240°C).

Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant et la séparation eau-xylène se fait dans un décanteur, le xylène reflue au réacteur ce qui permet une élimination continue de l'eau d'estérification. L'avancement de la réaction peut se faire par la mesure de l'eau recueillie.

Toutefois, lorsque l'indice d'acide désiré est obtenu, la viscosité n'est généralement pas suffisante. On poursuit alors la cuisson tout en interrompant le retour du xylène vers la cuve. [6]

II.7 Résines alkydes modifiées

Les alkydes peuvent être modifiées à fin d'obtenir des propriétés spécifiques en peinture, par exemple : un séchage très rapide, une meilleure résistance chimique ou à l'humidité, ou encore une meilleure brossabilité... etc.

Deux voies sont envisageables pour modifier des alkydes :

- Mélange une résine alkyde avec un polymère susceptible à conférer des propriétés recherchées.
- Modifier une résine alkyde par réaction chimique.

La première voie est largement utilisée dans les formulations de la peinture

Exemple : des alkydes modifiés par nitrocellulose, par des résines vinyliques, etc....

La deuxième voie, modification chimique des alkydes, permet d'obtenir des différents types des résines utilisés en peinture.

- Par réaction sur les doubles liaisons d'acide gras insaturé.
- Par réaction sur les groupes fonctionnels restants, c'est-à-dire hydroxyle ou carboxyle

II.7.1 Alkydes modifiées par réaction sur les doubles liaisons d'acide gras

- Alkydes styrènes
- Alkydes vinyletoluènes
- Alkydes acryles

II.7.2 Alkydes modifiées par les réactions de leurs groupes fonctionnels

Il s'agit des réactions sur les fonctions hydroxyles ou carboxyles de résines alkydes.

Plusieurs possibilités existent dans ces domaines :

II.7.2.1 Résines alkydes modifiées par une résine époxydique

En modifié les résines alkydes par une résines époxydique pour améliorer certaines caractéristiques tel que :

- Adhérence sur des surfaces métalliques
- Résistance à la corrosion
- Résistance aux agents chimiques (acides + bases)

II.7.2.2 Résines alkydes modifiées par une résine polyuréthane

Il s'agit des isocyanates qui réagissent avec les OH des résines alkydes à fin d'améliorer les caractéristiques suivants :

- Meilleure solubilité et compatibilité.
- Meilleure dureté du film de peinture.
- Meilleure résistance chimique.

II.7.2.3 Résines alkydes modifiées par une résine polyamide (alkyde thixotrope)

Les résines alkydes thixotropes donnent une meilleure brossabilité, empêchant les colorations de la peinture.

II.7.2.4 Résines alkydes modifiées par une résine silicone

Les résines alkydes par résines siliconées donnent au film de peinture :

- Meilleure durabilité à l'extérieur.
- Meilleure tenue à la chaleur.
- Meilleure à l'eau.

II.7.2.5 Résines alkydes modifiées par des résines phénoliques

Les résines phénoliques ne sont pas compatibles avec les huiles et les alkydes. [1]

II.8 Résine alkyde modifiée par des limiteurs de chaîne

Ces limiteurs de chaîne ont pour fonction d'empêcher le développement de la polycondensation. On joue sur la fonctionnalité par introduction de monoacides :

- acide benzoïque.
- acide paratertiaire butyl benzoïque.

On limite volontairement l'estérification de l'alkyde. Il sera alors possible d'arriver au niveau de viscosité souhaité en mettant l'accent sur la polymérisation de la partie grasse.

Les résines (moyens et courts en huile) fabriquées suivant ce concept offrent un séchage rapide et surtout une amélioration notable de la vitesse de durcissement (dureté à cœur)

- Excellente durabilité et bonne tenue à l'eau.

Les résines moyennes en huile, fabriqués selon cette voie, sèchent rapidement : 1h30 à 2h00 au lieu de 5h00 pour un alkyde normal (à longueur d'huile 50 %) et ont un bien meilleur durcissement. Ils tolèrent une large proportion de solvants aliphatiques.

Chapitre III

les peintures

III.1 Introduction

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

Parallèlement à l'évolution des supports alliages métalliques et matières plastiques ainsi qu'aux progrès effectués dans la connaissance des matières premières et de la robotisation, l'industrie de la peinture a connu ces dernières décennies un développement important.

La protection de l'environnement a, par ailleurs, conduit la formulation à mettre en œuvre de nouveaux systèmes, moins riches en solvant, donc moins polluants, tels que les peintures à haut extrait sec, hydrosolubles, en poudre ou pouvant être réticulées sous l'influence de lumière ultraviolette, ou par bombardement électronique.

La gamme des peintures est donc de plus en plus vaste et les produits sont de plus en plus performants.

III.2 Définition

Une peinture est une préparation fluide qui peut s'étaler en couche mince sur différents supports pour former par évaporation d'un solvant un film ou feuille adhérent, opaque, blanc ou coloré. Les peintures en poudres répondent à cette définition car leur granulométrie est suffisamment fine pour s'écouler au même titre qu'un liquide.

Les produits de peinture sont nombreux et très différents par leurs aspects, par leurs caractéristiques et par leurs champs d'application, ils se divisent en émail, laque, vernis, enduit, anti-rouille, etc. [8]

III.3 Compositions de la peinture

Les peintures sont des préparations liquides ou pulvérulentes qui, appliquées sur des supports, permettent de les protéger et/ou de les décorer. Celles-ci sont formulées à partir des matières premières qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques

III.3.1 Les liants

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.

- **Le rôle des liants**

La résine sert en outre à assurer l'adhésion de la couche de peinture sur le support.

Un rôle également très important du liant est de supprimer toute porosité de la couche d'enduit.

- **Types des liants**

- *Liants naturels*

Sont par exemple obtenus à partir de polysaccharide, l'huile grasse ou de produit bitumineux.

- *Liants naturels modifiés*

Dit artificiels dérivent de la cellulose, du caoutchouc ou des huiles grasses.

- *Liants de synthèse*

Résultent de la polymérisation de composés vinyliques ou acrylique, de la polycondensation de précurseurs donnant des polyesters, des aminoplastes, des phénoplastes, ou des silicones et des polyadditions conduisant à des époxydes ou à des polyuréthanes.

Les plus anciens mais de moins en moins utilisés à l'état pur, sont l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile de ricin.

Inconvénients

Jaunissement, apport de siccatif, formation de peau, temps ouvert réduit, reprise, cordage. Les plus utilisés aujourd'hui sont : les résines glycérophtaliques (alkydes).

Avantages

Moins de peau, moins de siccatif, moins de jaunissement et très bon arrondi du film de peinture.

III.3.2 Les pigments

Substances généralement présentes sous forme de fines particules, minérale ou organique, blanche ou colorée qui donne l'opacité à la peinture. 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 molybdènes, le bleu de Prusse.

Les verts de phtalocyanine (pour les pigments minéraux colorés).

- **Le rôle des pigments**

- Aspect de la couleur

Par leurs dispersions dans le solvant, les pigments ont la particularité d'absorber et de dériver les rayons lumineux.

- Effet mécanique

Si les grains des pigments occupent tous les vides existant entre les grosses particules, le pigment jouera un rôle dans la résistance mécanique de la peinture (résistance à l'abrasion) et parfois joue un rôle utile dans l'adhérence.

- Effet de protection

Les pigments sont des bons isolants du courant électrique, ils protègent les métaux des corrosions.

III.3.3 Les charges

Substances en poudre, insolubles dans les milieux de suspension, souvent blanches ou faiblement colorées. Elles sont incorporées aux peintures pour des raisons techniques particulières ou par raisons économiques par exemple : carbonate de calcium, talc.

- **Le rôle des charges**

Les charges blanches jouent quelquefois le rôle de pigment ; c'est le cas du blanc de la craie dans la formulation des peintures à l'eau du genre détrempe.

Ces matières sont employées couramment dans la formulation des blancs broyés à l'huile pour en faire diminuer le prix de revient. Elles diminuent aussi la résistance du feuillet de peinture.

III.3.4 Les solvants

Constituant liquide, simple ou mixte, volatil dans des conditions normales de séchage, ayant la propriété de dissoudre totalement le liant, même à forte concentration.

- **Le rôle des solvants**

Dans l'industrie de la peinture, le diluant désigne le mélange de solvants vrais (pouvoir illimité de dilution d'une résine donnée) ou non qui, ajouté à la peinture concentrée, 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 :

Solvant légers – point d'ébullition inférieur à 100°.

Solvant moyens – point d'ébullition inférieur à 130°.

Solvant lourds – point d'ébullition supérieure à 130°.

Dans un film de peinture, l'évaporation des solvants doit être continue et régulière, sans palier 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.

III.4.1 Peintures en phase solvant

Les peintures en phase solvant sont des solutions polymériques qui, après durcissement, donnent sur le support une pellicule filmogène continue, adhérente et insoluble en présence des solvants usuels. Le durcissement ou séchage se définit comme le mécanisme physico-chimique qui permet le passage de l'état liquide à celui de solide.

III.4.2 Peintures en phase aqueuse

Ces peintures sont obtenues à partir de liants hydrodispersés et/ou hydrosolubles dont les principales caractéristiques sont présentées ci-après :

III.4.2.1 Liants hydrosolubles

Macromolécules de type alkyde, acrylique en solution, d'aspect limpide. Ces liants sont généralement solubilisés dans un mélange solvant constitué d'éthers de glycol et d'eau. Le mélange pondéral éther de glycol/eau dépend de la nature chimique du polymère d'une part, de la solubilité de l'éther de glycol dans l'eau d'autre part.

III.4.2.2 Liants hydrodispersés ou hydrodiluable

Parmi lesquels on distingue les dispersions colloïdales et les émulsions :

- Les dispersions colloïdales, d'aspect translucide, sont des suspensions de particules polymériques dans l'eau, qui n'ont aucune affinité pour se combiner avec elle, donc de se solubiliser
- Les émulsions, d'aspect opaque, sont des dispersions de deux liquides non miscibles entre eux. L'un des liquides forme la phase dispersante continue (eau), l'autre la phase dispersée discontinue constituée de particules polymériques

III.4.3 Peintures réticulant sous rayonnement UV

Ces peintures sont des préparations exemptes de solvant qui réticulent par ouverture des doubles liaisons présentes dans les pré-polymères en présence de photo-initiateurs et/ou photo sensibilisateurs.

III.4.4 Peintures en poudre

Les peintures en poudre, matériaux pulvérulents, sont commercialisées sous forme de poudres thermoplastiques ou de poudres thermodurcissables.

Les peintures thermoplastiques sont formulées à partir de liants tels que polyamide, polymères fluorés... quant aux poudres thermodurcissables, elles le sont à partir de résines époxydiques, polyesters, acryliques.

Ces peintures sans solvant permettent d'obtenir sur des supports conducteurs ou ronds conducteurs des feuil, par fusion des particules polymériques (coalescence) puis par polymérisation dans le cas des peintures thermodurcissables. [9]

III.5 Processus de séchage et de réticulation

III.5.1 Séchage par réaction chimique

Peut être obtenu par :

III.5.1.1 Réaction d'oxydopolymérisation

C'est le processus de durcissement des huiles siccatives, des alkydes et des autres liants contenant des acides gras insaturés.

Cas des peintures alkydes à séchage air

III.5.1.2 Réaction de polyaddition

Les principaux groupes fonctionnels correspondants sont les époxydes et les isocyanates.

Cas des peintures époxydiques, polyuréthanes à haut et faible extrait sec

III.5.1.3 Réaction de polycondensation

Cas des peintures alkydes à séchage au four, réticulées par des résines aminées (urée-formol, mélamine-formol).

Après durcissement, on obtient un réseau macromoléculaire constitué de liaisons chimiques covalentes qui confère aux feuil de peinture des propriétés spécifiques telles que :

dureté superficielle élevée, résistance aux solvants usuels, à la condensation, aux acides minéraux et/ou organiques, etc.

III.5.2 Séchage physique « par évaporation »

Un certain nombre de peintures durcissent aussitôt après l'application du fait de la simple évaporation des solvants dans l'atmosphère ; dans ce cas, la filmification est un séchage vrai, il s'agit d'un phénomène physique simple.

Ce type de filmification, le plus simple, n'est possible qu'avec certains liants dont les résines sont naturellement filmogènes.

III.5.2.1 Résines en solution

On obtient un réseau macromoléculaire dont les chaînes polymériques sont « liées » entre elles par des liaisons de faible énergie : liaisons hydrogène, de Van der Waal.

Cas des liants acryliques, vinyliques, du caoutchouc cyclisé, du caoutchouc chloré.

III.5.2.2 Résines en émulsion

Le polymère du liant se trouve sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de polymère de taille très fine, totalement insolubles dans le milieu de dispersion.

Cas des copolymères acryliques, et copolymères vinyliques. [10]

III.6 Fabrication des peintures

La fabrication des peintures comportent les phases suivantes :

III.6.1 Phase d'empattage

Les pigments et les charges dispersés dans une partie de liant en présence d'un agent mouillant dispersant pour avoir une pâte d'empattage homogène.

III.6.2 Phase de broyage

La pâte d'empattage subit un broyage soit dans les broyeurs à bulles (peinture fluide), et dans des broyeurs à cylindres (peinture pâte), le broyage consiste à rendre les peintures des pigments et des charges en très fines particules. La finesse se mesure par une jauge appelée jauge de North.

III.6.3 Phase de dilution

Dans cette phase on ajoute le reste du liant et certains additifs telle que agent d'étalement plus (+) solvant.

III.6.4 Filtration

Après broyage et dilution procédé à la filtration ou de la peinture pour éliminer les impuretés.

III.6.5 Conditionnement

Qui est la dernière phase du processus de fabrication, qui consiste à remplir le produit final (peinture) dans les boîtes. [1]

III.7 Les gammes des peintures

Le choix des peintures est de plus en plus précis et varié; à chaque support, une peinture est recommandée pour chaque nature de travaux, des produits spécifiques sont utilisés. Les gammes des peintures sont riches et variées.

III.7.1 Peinture bâtiments

Peinture intérieure, on emploie largement les types de peinture :

- Brillante
- Mate
- Satinée

Peinture extérieure, le support est dans la plupart des cas du béton, les surfaces doivent être dépoussiérées.

III.7.2 Peintures carrosseries

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

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

III.7.3 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.

III.7.4 Peintures antirouille

Elles protègent le fer des corrosions inévitables provoquées par l'humidité et l'usure. Ces peintures existent en sous-couche, en traitement incolore de protection, en minium gris, orange, blanc ou bien directement intégrées dans une peinture antirouille de finition.

III.7.5 Peintures anti UV

Ces peintures sont conçues pour mieux résister aux lumières extérieures ainsi qu'aux variations climatiques importantes.

III.7.6 Peintures anti graffiti

Ces peintures sont fabriquées pour empêcher que les pigments contenus dans la peinture des tags ne s'installent sur les parois du matériau détérioré. [11]

Les peintures, utilisées pour la protection et/ou la décoration des supports les plus divers (aciers, aciers galvanisés, électrozingués, matériaux plastiques, bois et béton) doivent répondre aux contraintes réglementaires, ce qui a obligé les fabricants de matières premières (fabricants de liants, de pigments et additifs) et de peintures à développer de nouveaux produits afin de limiter les rejets dans l'atmosphère, le sol et l'eau, de composés organiques volatils.

PARTIE PRATIQUE

Chapitre IV

Paramètres de contrôle

IV.1 Introduction

Le contrôle de quelques propriétés permet essentiellement de s'assurer de la fabrication des résines et des peintures. Les méthodes de contrôle sont les plus souvent normalisées.

IV.2 Détermination de la viscosité Gardner

Cette méthode permet de déterminer un indice de viscosité des liquides transparents par rapport à une échelle de comparaison (échelle Gardner –Holdt).

- Principe

En compare la vitesse de montée d'une bulle d'air à travers l'échantillon par rapport à une échelle de référence.

- Appareillages et produits

- Echelle de viscosité Gardner –Holt
- Tube Gardner avec bouchons
- Bain-marie à $25\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$

- Mode opératoire

- On remplit le tube Gardner avec l'échantillon jusqu'au trait de jauge inférieur et on le bouche à l'aide du bouchon de liège qui doit être enfoncé jusqu'au trait de marquage supérieur.
- On maintient les tubes de référence et le tube échantillon à $25\text{ °C} (\pm 0,5\text{ °C})$ pendant 1/4 h).
- On renverse rapidement et simultanément l'échantillon et les tubes standards pour les mettre en position verticale et on celui des tubes standards qui donne le résultat le plus voisin du tube échantillon pour la vitesse de remontée des bulles.

- Expression des résultats

Relever l'indication portée sur le tube standard correspondant (lettre ou lettre et chiffre).

IV.3 Détermination de la densité « Pycnomètre »

Cette méthode consiste à déterminer la densité des peintures et vernis et diluants au moyen d'un pycnomètre

- Principe

Déterminer la densité de peinture, vernis et diluants

- Appareillage et produits

- Balance de précision
- Pycnomètre 100cc

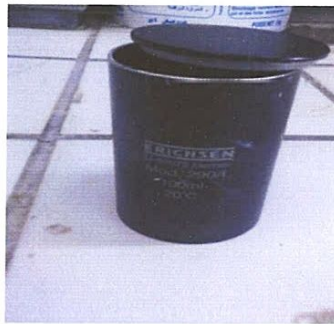


Photo IV.2 : Pycnomètre 100cc

- Mode opératoire

- Peser le Pycnomètre avec son couvercle : M1
- Remplir le Pycnomètre avec le produit à contrôler jusqu'au bord, en évitant la formation de bulles d'air
- Placer le couvercle à fond dans un mouvement de rotation, essayer l'essuyer l'excès du produit qui s'est échappé
- Peser à nouveau le Pycnomètre : M2

- Expression des résultats

$$D = \frac{M2 - M1}{V}$$

M1 : poids de Pycnomètre avec le couvercle

M2 : poids de Pycnomètre rempli avec le couvercle

V : volume de Pycnomètre (100cc)

IV.4 Détermination de l'extrait sec

Cette méthode consiste à déterminer l'extrait sec à poids constant des MP.

- Principe

Déterminer l'extrait sec jusqu'à ce que deux pesées successives accusent une différence de moins de 5 mg.

- Appareillages et produits

- Coupelles en aluminium ou couvercles de boîtes 1/4.
- Etuve.
- Balance analytique.
- Dessiccateur.



Photo IV.3 : Balance analytique



Photo IV.4 : Dessiccateur



Photo IV.5 : Etuve thermostatique

-Mode opératoire

Cette méthode est applicable dans les conditions suivantes :

-Température de l'étuve : $150^{\circ}\text{C} \pm 2$

-Temps : 1h jusqu'à poids constant.

- Peser la coupelle, soit M1
- Peser environ 1,5 à 2 g à 1 mg près de produit préalablement homogénéisé soit M2
- Mettre la coupelle à l'étuve pendant au moins 1 h.
- Laisser refroidir dans le dessiccateur puis repeser soit M3.
- Remettre à l'étuve 30', laisser refroidir dans le dessiccateur et repeser soit M4.
- Si $M3-M4 < 5\text{ mg}$ l'opération est terminée.

- Expression des résultats

Les résultats sont exprimés en faisant la moyenne sur deux essais à condition que ceux-ci ne diffèrent pas de plus de 2%.

$$ES = \frac{M3-M1}{M2-M1} \times 100$$

IV.5 Détermination de l'indice d'acide

Cette méthode consiste à déterminer l'indice d'acide des MP des résines

- Principe

La méthode consiste à titrer l'acidité d'un produit organique par de la potasse alcoolique en présence d'un indicateur coloré (phénolphtaléine)

- Appareillage

- Burette de 50cc
- Bécher de 250cc
- Baguette de verre
- Plaque chauffante
- Potasse caustique à 0,1 N dans alcool éthylique
- Phénolphtaléine à 1% dans l'alcool éthylique
- Alcool éthylique
- Xylène

- Mode opératoire

- Peser 16g de substance dans un bécher de 250cc
- Diluer à 100cc avec du Xylène, agiter pour homogénéiser
- Chauffer si nécessaire
- Ajouter quelques gouttes de solution de phénolphtaléine
- Doser par la solution de potasse jusqu'au virage rose-violet .Soit V (cc)

- Expression des résultats

$$IA = \frac{V \cdot F \cdot N \cdot 56,1}{P}$$

V : chute de burette en cc

F : facteur de la solution de potasse

N : normalité de la solution de potasse

P : prise d'essai en grammes

IV.6 Détermination de Coloration Gardner

Cette méthode permet de déterminer la couleur des liquides transparent par rapport à une échelle de référence dite échelle Gardner

- Principe

On compare visuellement l'échantillon contenu dans un tube à paroi mince à une échelle de référence constituée des mêmes tubes numérotés de 1 à 18 et contenant un liquide coloré constitué d'une solution de chlorure de fer et de cobalt

- Appareillage

- Echelle Gardner de coloration
- Tube Gardner avec bouchon

- Mode opératoire

Remplir un tube Gardner avec l'échantillon à tester et déplacer le tube le long de l'échelle Gardner on observant les tubes par transparence, jusqu'à ce que la coloration de l'échantillon corresponde à celle de l'un des tubes de l'échelle (ou soit comprise entre 2 tubes de l'échelle).

- Expression des résultats

Indiquer le numéro du tube de l'échelle Gardner dont la coloration est la plus proche de celle de l'échantillon.

IV.7 Détermination de la viscosité « coupe Ford »

Cette méthode consiste à mesurer la viscosité en secondes au moyen d'une coupe consistométrique (Coupe Ford N°4).

- Principe

Déterminer la viscosité en secondes à 20-25°C

- Appareillages et produits

- Coupe Ford N° 4
- Thermomètre
- Chronomètre



Photo IV.6 : Viscosimètre (CF4)

- Mode opératoire

- Mettre la coupe sur son support horizontal après s'être assuré de sa propriété.
- Boucher l'ajustage à l'aide d'un doigt placé sous la coupe et la remplir à ras bord avec le produit à essayer,
- Jusqu'à l'obtention d'un ménisque légèrement bombé.
- Eliminer l'excès de produit en posant une plaque de verre sur dessus de la coupe, en ayant soin de pas n'emprisonner de bulles d'air, puis retirer la plaque en la faisant glisser horizontalement.

- Déboucher l'ajustage en mettant le chronomètre en marche.
- Arrêter le chronomètre au moment de la rupture de filet liquide.

La mesure ne peut être considérée comme significative que pour un écoulement contenu d'au moins 98cc

- Expression des résultats

Comparer le résultat obtenu par rapport aux normes de viscosité des produits à contrôler

IV.8 Détermination de la finesse de broyage

Cette méthode consiste à déterminer la finesse de broyage des peintures à l'aide d'une jauge North

- Principe

On étale à l'aide d'une raclette dans une rainure de profondeur décroissante un prélèvement du produit et l'on relève le premier point où l'arasement se fait sur le grain de la peinture.

- Appareillages et produits

- Jauge North
- Raclette

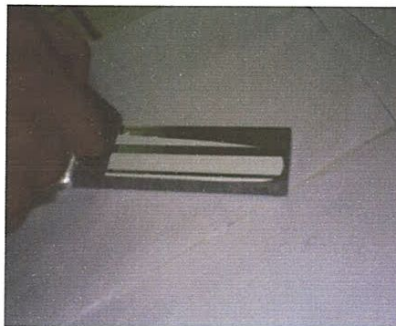


Photo IV.7: Jauge North

- Mode opératoire

- Placer la jauge propre et sèche sur une surface plane.
- Verser à l'extrémité la plus profonde de l'une des rainures (graduation 0) une quantité de peinture suffisante pour qu'elle déborde légèrement de la rainure

- A l'aide de la raclette tenue verticalement sur la surface de la jauge ou légèrement inclinée, étaler la peinture dans la rainure jusqu'à dépasser l'extrémité (graduation 10)
- Relever immédiatement la graduation où le produit a un aspect granuleux en particulier là où sur 3 millimètres il y a au moins cinq particules visibles

La mesure doit être faite immédiatement après l'étalement sinon l'évaporation du solvant faussera les résultats.

- Expression des résultats

Indiquer la finesse obtenue.

IV.9 Détermination de l'épaisseur d'un film sec

Cette méthode consiste à mesurer l'épaisseur d'un film sec de peinture ou de vernis.

- Principe

Déterminer l'épaisseur d'un film sec au moyen d'une jauge d'épaisseur magnétique.

- Appareillage

- Jauge d'épaisseur magnétique
- Plaque d'acier 180 x 80 x 0,8 mm



Photo IV.8: Jauge d'épaisseur magnétique

- Mode opératoire

- Tourner la molette dans le sens des aiguilles d'une montre et amener le chiffre 0 en face de l'index du cadran.
- Appliquer la jauge d'épaisseur magnétique sur la surface du film sec.
- Tourner la molette dans le sens contraire des aiguilles d'une montre jusqu'à la retombée du pôle qui est aussi caractérisé par un bruit sec provoqué par la détente du ressort intérieur.
- Lire l'épaisseur film sec en microns sur le cadran de la jauge.
- Refaire trois la mesure en trois endroits différents et faire la moyenne des lectures.

- Expression des résultats

Indiquer l'épaisseur moyenne film sec.

IV.10 Détermination de la durée de séchage

Cette méthode a pour objet de fixer les méthodes de détermination des durées de séchage hors toucher (HT) et sec d'une couche de peinture ou de vernis.

-Hors toucher (HT) : Temps au bout duquel le film n'est plus collant au toucher.

-Sec : Temps ou bout duquel le film supporte des conditions normales d'usage.

- Principe

Contrôler les paramètres HT, sec et selon le produit à tester.

- Appareillages et produits

- Poids de 100g et 500g.
- Disque en caoutchouc 20 cm de diamètre et 5 mm d'épaisseur.
- Chronomètre.
- Applicateur automatique de film et lames d'épaisseur.
- Plaque en verre 100 x 200 x 3 mm.
- Plaques de verre ou d'acier 180 x 80 x 0,8 mm.

IV.11 Détermination de la dureté Persoz

Cette méthode consiste à déterminer la dureté Persoz au pendule Persoz d'un film de peinture ou de vernis.

- Principe

L'essai consiste à déterminer l'amortissement des oscillations d'un pendule reposant sur le film sec contrôlé par deux billes d'acier, de même diamètre faisant partie intégrante du pendule.

- Appareillage et produits

- Pendule Persoz
- Plaque d'acier 180 x 80 x 0,8 mm.



Photo IV.9 : Appareil de mesure de la dureté Persoz

- Mode opératoire

- Avant essai, laisser séjourner les plaques peintes pendant au moins douze heures dans local où la température est de $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ et l'humidité relative de $65\% \pm 5$.
- Fixer la plaque sur la plate-forme dont horizontalement a été réglée au préalable à l'aide du niveau à bulle.
- S'assurer de la propreté des billes du pendule puis poser celui-ci sur le film à contrôler.
- La pointe de l'aiguille du pendule doit se trouver au repos en face de la graduation 0° .

- Ramener la pointe de l'aiguille du pendule à la graduation 12°, le lâcher pour déclencher les oscillations du pendule.
- Lire le résultat en secondes affiché par le pendule.

- Expression des résultats

Indiquer la dureté Persoz et l'épaisseur moyenne film sec.

IV.12 Détermination de l'adhérence

Cette méthode permet de déterminer le comportement d'un film de peinture ou de vernis après incision en quadrillage.

- Principe

La méthode consiste à déterminer le degré d'adhérence d'un film sec de peinture ou de vernis selon une notation de 0 à 5 (voir le tableau suivant)

-Appareillages et produits

- Peigne 1 mm ou 2 mm
- Ruban adhésif normalisé ASTD D 1000
- Plaque d'acier 180 80 0.8 mm



Photo IV.10 : Ruban adhésif

- Mode opératoire

- Le revêtement ou le système complet à tester doit être appliqué et réticulé dans les conditions normales d'utilisation de ces produits.

Pour les produits à séchage air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante.

Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peinture à température ambiante pendant 12 h maximum.-

- Selon le type de peigne utilisé, pratiquer des incisions espacées de 1 ou 2 mm dans un sens puis dans le sens perpendiculaire afin d'obtenir un quadrillage. il est important que la pression exercée sur le peigne soit constante et que le feuil soit incisé jusqu'au support ou jusqu'à la couche immédiatement en dessous (dans le cas d'essais d'adhérence entre couches).
- Acouffler ensuite sur la partie quadrillée pour éliminer les fines particules qui s'est détachées de l'incision.
- Appliquer une bande ruban adhésif de façon à ce qu'elle colle entièrement sur la partie quadrillées et qu'il n'y ait aucune d'air entre le ruban et le film de peinture.
- Arracher le ruban d'un mouvement rapide et continu.
- Examiner les parties quadrillées et les traces sur le ruban et noter les résultats selon le tableau en annexe

- Expression des résultats

Comparer les parties quadrillées après schotchage par rapport aux quadrillages et noter le classement de 0 à 5.

IV.13 Teste de stabilité

Se teste est fait sur la peinture pour connaître leur stabilité et qu'il ya une séparation de phase ou non.

On prend une quantité dans une fiole jaugé bien fermé, et on laisse dans une étuve thermostatique pendant 7 jours à 60°C.

On contrôle les échantillons pendant les 7 jours.

IV.14 La solubilité

C'est le premier test qu'on fait au cours de préparation de nôtres échantillons, et ce fait au niveau de préparation de la résine; où on prend une petite quantité du mélange réactionnel et on la testée avec le méthanol à chaud. Si le mélange est trouble (hétérogène) cela veut dire qu'il n'y a pas de solubilité, donc on laisse le mélange réactionnel un temps plus. Si non, si le mélange est homogène cela veut dire qu'il y a solubilité, on arrête la réaction, et on dit que notre émulsifiant est formée.

Chapitre V

Formulations et résultats de contrôle

V.1 Introduction

Dans ce chapitre les différents processus utilisés dans la préparation de la peinture Glycar blanc sont décrits, avec les différentes étapes de préparation de résine alkyde moyenne en huile, et aussi les discussions des résultats.

V.2 Préparation des échantillons

V.2.1 Préparation de la résine alkyde R2507

- **Mode opératoire**

On prépare la résine dans le laboratoire en utilisant le dispositif expérimental présenté dans la figure 11 :

Le mode opératoire de la préparation de la résine est le suivant :

- On introduit l'AGTO (acide gras de tall oil) et la glycérine en maintenant une forte agitation
- Mettre le gaz inerte (azote) en marche
- Chauffer à 150°C
- Contrôler la solubilité avec le méthanol
- Charger (l'anhydride phtalique + acide benzoïque + penta+ bicarbonate de soude)
- Continuer le chauffage jusqu'à 230 °C
- A T= 180 °C passer en Azéo avec le S3020 (xylène)
- Maintenir le palier à 230 °C jusqu'à un indice d'acide IA=10 -15 et la viscosité Gardner X-Y à 20-25 °C à 60 % dans le S3020
- Une fois on atteint la caractéristique voulue, refroidir rapidement à 170 °C et transférer la résine vers la dilueuse après avoir préparé le solvant de dilution
- Faire le contrôle final de la résine
- Vider la résine dans des fûts propres ou transférer la vers les tanks via filtration.

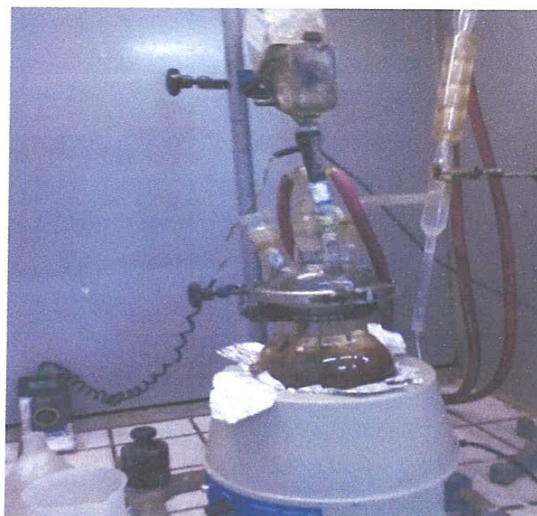


Photo V.11 : Dispositif de préparation de la résine alkyde

V.2.2 Les caractéristiques de la résine

Après la préparation de la résine alkyde, il est nécessaire de faire le contrôle des paramètres physico-chimiques figurant dans le tableau suivant :

Tableau V.3 : Les caractéristiques d'une résine alkyde R2507

| Caractéristiques de résine | normes |
|----------------------------|--------------|
| Viscosité Gardner à 25 °C | X - Y |
| Densité | 0,990 ± 0,05 |
| Extrait sec | 60 ± 1% |
| Indice d'acide | 10 - 15 |
| Coloration Gardner | 6 - 7 |

X-Y, est l'intervalle dans lequel la résine alkyde atteint une bonne viscosité selon l'échelle Gardner.

La viscosité Gardner est un paramètre important pour une résine alkyde.

La coloration Gardner, on peut la déterminer à partir de l'échelle Gardner.

Les autres paramètres sont mesurés avec des appareils appropriés.

V.2.3 Formulation de la résine

Pour la préparation de cette résine alkyde, on va faire plusieurs essais comme suit :

ESSAI N°1

V.2.3.1 Formulation de R 2507 sans limiteurs de chaîne

Les étapes nécessaires pour préparer la résine alkyde, sont divisées en trois. *étapes* -

Les quantités des matières premières nécessaires pour la préparation sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau V.4: Formule de la résine alkyde

| | Code | Matières premières | Taux% |
|------------|---------------------------|--|---------------|
| I | H 1231 R 3220 R4080 | - AGTO - Glycérine - Anhydride phtalique | 49,85 |
| II | R 3230 D4439 | - Penta érythritol - Bicarbonate de soude | 14,06 0,01 |
| III | S 3020 S 3020 | - xylène (azeo) - xylène (ES à 60%) | 4 40 |

- **Résultats de contrôle**

Dès le début on a fait le suivi de la préparation de la résine. On contrôle deux paramètres principaux qui sont : la viscosité et l'indice d'acide. On prend un échantillon, et on mesure son indice d'acide et sa viscosité durant des intervalles long au début (une heure) et court à la fin (demi-heure).

Les résultats obtenus pour les différents échantillons de la résine alkyde sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V.5: Contrôle initial de la résine alkyde à 25°C

| Viscosité | Indice d'acide |
|----------------|----------------|
| C ⁻ | 76,80 |
| F ⁺ | 50,80 |
| M ⁻ | 40,39 |
| P ⁺ | 35,30 |
| S ⁺ | 30,99 |
| U ⁺ | 25,30 |
| V ⁻ | 20,15 |
| W ⁻ | 18,17 |
| X ⁺ | 14,90 |

Le résultat de contrôle final de la résine est donné dans le tableau suivant :

Tableau V.6 : Contrôle final de la résine

| | |
|--------|----------------|
| V G | Y ⁺ |
| I A | 14 |
| D | 0,95 |
| E S % | 59,09 |
| C G | 7 |
| Aspect | clair |

- **Discussion**

Faire un contrôle initial et obtenir une viscosité Gardner de X-Y, et un indice d'acide de 10-15, nous permet de conclure que la réaction est terminée, et qu'on a préparé correctement notre résine alkyde. La viscosité augmente avec la diminution de l'indice d'acide.

Le contrôle initial donne dans le premier test de la viscosité une valeur de C⁻, cette dernière implique que la vitesse de la remontée de la résine dans le tube d'échantillon est un peu inférieure à celle des bulles dans le tube standard C.

Par contre la viscosité F⁺ implique que la résine remonte par une vitesse un peu supérieure par rapport la vitesse des bulles dans le tube standard F. De même pour les autres valeurs M⁻, P⁺, S⁺, U⁺, V⁻, W⁻, X⁺

D'après le tableau 6, on trouve que l'indice d'acide est caractérisé par une valeur égale à 14, donc comparable à la norme. Et une densité (0,95) presque comparable à celui demandé (0,99), avec une coloration de 7 est aussi à la norme.

Exceptionnellement pour la viscosité Gardner de Y⁺ est un peu élevé que la norme, et aussi pour l'extrait sec de valeur de 59,09% est un peu moindre à la norme (60 ± 1%).

ESSAI N°2

V.2.3.2 Formulation de la résine R 2507 sans limiteurs de chaîne

On répète la même formule de la résine préparé dans l'essai n°1 pour la deuxième fois. La formule est donnée dans le tableau suivant :

Tableau V.7 : Formule de la résine alkyde

| | Code | Matières premières | Taux% |
|------------|---------------------------|--|---------------|
| I | H 1231 R 3220 R4080 | - AGTO - Glycérine - Anhydride phtalique | 49,85 |
| II | R 3230 D4439 | - Penta érythritol - Bicarbonate de soude | 14,06 0,01 |
| III | S 3020 S 3020 | - xylène (azeo) - xylène (ES à 60%) | 4 40 |

- **Résultats de contrôle**

Les résultats obtenus après le contrôle initial est données dans le tableau suivant :

Tableau V.8 : Contrôle initial de la résine

| Viscosité | Indice d'acide |
|----------------|----------------|
| C | 75,11 |
| F ⁻ | 60,30 |
| L ⁺ | 45,15 |
| S ⁺ | 30,21 |
| U ⁻ | 25,01 |
| V ⁺ | 21,15 |
| W ⁺ | 18,70 |
| X ⁺ | 14,70 |

Le contrôle final de la résine est donné dans le tableau suivant :

Tableau V.9 : Contrôle final de la résine

| | |
|--------|-------|
| V G | Y |
| I A | 14,70 |
| D | 0,90 |
| E S % | 60,01 |
| C G | 6 - 7 |
| Aspect | clair |

- **Discussion**

On observe que cette résine alkyde est préparée avec la même formule de l'essai n°1. Et leurs résultats sont caractérisés par des valeurs comparables aux normes. Sauf la densité est inférieure à celui demandé (0,90 au lieu de 0,99).

ESSAI N°3

V.2.3.3 Formulation de la résine R 2507 avec acide octoïque (2 Ethyle hexatonique)

On prend la même formule mais, cette fois-ci on introduit l'acide octoïque, avec une variation dans les taux des matières première qui entrent dans la formulation.

Tableau V.10 : Formule de la résine alkyde

| | Code | Matières premières | Taux% |
|------------|---------------------------|--|--------------|
| I | H 1231 R 3220 R4080 | - AGTO - Glycérine - Anhydride phtalique | 47,11 |
| II | R 3230 H 1207 | - Penta érythritol -Acide octoïque | 12,15 5,2 |
| III | S 3020 S 3020 | - xylène (azeo) - xylène (ES à 60%) | 4 40 |

- **Résultats de contrôle**

Les résultats de contrôle de cette résine sont résumés dans le tableau 11 :

Tableau V.11 : Contrôle initial de la résine

| Viscosité | Indice d'acide |
|----------------|----------------|
| C ⁻ | 93,11 |
| C ⁻ | 80 |
| C ⁻ | 71,04 |
| C ⁻ | 60,87 |
| C ⁻ | 55,60 |
| C | 43,80 |

- **Discussion de résultat**

D'après le tableau 11, on a obtenu une valeur de la viscosité Gardner de C⁻ à chaque contrôle, et un indice d'acide très élevé.

Le contrôle final de cette résine nous a permis de conclure que cet essai est non concluant à cause de :

- Viscosité très faible
- Indice d'acide très élevé

Donc, ni augmentation de la viscosité, ni diminution de l'indice d'acide. La réaction n'est pas terminée.

ESSAI N°4

V.2.3.4 Formulation de la résine R 2507 avec acide benzoïque Taux 3,5%

On prépare cette résine alkyde avec la même formulation utilisée dans l'essai précédent, mais on change l'acide octoïque, par un acide benzoïque,

Tableau V.12 : formule de la résine alkyde

| | Code | Matières premières | Taux% |
|------------|--------|--------------------------|-------|
| I | H 1231 | - AGTO | 44,38 |
| | R 3220 | - Glycérine | |
| | R 3230 | - Penta érythritol | |
| II | R4080 | - Anhydride phtalique | 17,24 |
| | R4011 | - Acide benzoïque | 1,2 |
| | | - Bicarbonate de calcium | 0,01 |
| III | S 3020 | - xylène (azeo) | 4 |
| | S 3020 | - xylène (ES à 60%) | 40 |

- **Résultats de contrôle**

On fait le contrôle de la résine, et les résultats comme suit :

Tableau V.13 : Contrôle initial de la résine

| | Viscosité | Indice d'acide |
|----------------|-----------|----------------|
| C | | 75,11 |
| F ⁻ | | 60,30 |
| L ⁺ | | 45,15 |
| S ⁺ | | 30,21 |
| U ⁻ | | 25,01 |
| V ⁺ | | 21,15 |
| X ⁺ | | 18,70 |
| Y | | 14,86 |

Les résultats des analyses finaux de cette résine sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau V.14 : Contrôle final de la résine

| | |
|--------|-------|
| V G | Y |
| I A | 14,86 |
| E S % | 61 |
| D | 0,99 |
| C G | 6 |
| Aspect | clair |

- **Discussion**

D'après le tableau 14, la viscosité Gardner est caractérisé par une valeur de Y, donc elle est identique à la norme (X-Y). Aussi pour l'indice d'acide (14,86), l'extrait sec (61%), la coloration Gardner (6). Et pour la densité (0,99), on a une bonne valeur

ESSAI N°5

V.2.3.5 Formulation de la résine R 2507 avec acide benzoïque (taux 3,5%)

La formulation de cette résine alkyde ne varie pas à celle dans l'essai précédent, le seul changement est les taux des matières premières qui entrent dans la formulation.

Tableau V.15 : Formule de la résine alkyde

| | Code | Matières premières | Taux% |
|------------|--------------------------------------|---|-------------------------------|
| I | H 1231 R 3220 | - AGTO - Glycérine | 30,42 1,22 |
| II | R 4080 R 4011 R 3230 D 4439 | - Anhydride phtalique - Acide benzoïque - Penta - Bicarbonate de soude | 16,41 3,6 12,22 0,01 |
| III | S 3020 | - xylène | 42 |

- **Résultats de contrôle**

Les résultats des contrôles finaux de cette résine alkyde sont donnés dans le tableau 16

Tableau V.16 : Contrôle initial de la résine

| Viscosité | Indice d'acide |
|----------------|----------------|
| E | 38,40 |
| J | 16,62 |
| T ⁺ | 13,47 |
| X | 12,80 |
| X-Y | 11,26 |

Le contrôle final de la résine est résumé dans le tableau suivant :

Tableau V.17 : Contrôle final de la résine

| | |
|---------|-------|
| V G | X-Y |
| I A | 11,26 |
| E S % | 61,43 |
| Densité | 1,00 |
| C G | 6-7 |
| Aspect | clair |

- **Discussion des résultats**

On observe que d'après le tableau 17, presque tous les paramètres contrôlés sont identiques avec les normes, sauf l'extrait sec est un peu élevé à celui qui est demandé (61,43% au lieu de 61%).

V.2.4 Préparation de la peinture Glycar blanc à base de résine alkyde R2507

- **Mode opératoire**

- Charger la moitié de la quantité du Resal 2507, agent mouillant, PM, et la moitié du xylène dans une cuve.
- Mettre l'agitation en marche
- Ajouter les billes de verre pour obtenir la finesse
- Charger le titane et maintenir l'agitation jusqu'à obtention la finesse égale $8 \pm 0,5$ et ceci entre 15 – 20 mn
- Charger le reste de Resal 2507, xylène et les autres matières premières (anti peau, agent d'étalement, sictobalt, sictocal et sictoplamb)
- Continue l'agitation jusqu'à l'obtention d'une peinture homogène

On prépare la peinture dans le laboratoire en utilisant le dispositif expérimental présenté dans la figure 12 :



Photo V.12: Disperseur « 25 CH » à trois vitesses.

V.2.5 Caractéristiques de la peinture

Après la préparation de la peinture, il est nécessaire de faire le contrôle des paramètres suivant :

Tableau V.18 : Caractéristiques de la peinture Glycar

| Caractéristiques | | Normes | |
|-----------------------|-----|-----------------------|---|
| Viscosité (CF4) (sec) | | 80 ^{''} ± 10 | 100 ^{''} ± 10 ^{''} |
| Densité | | 1,12 ± 0,05 | 1,166 ± 0,050 |
| Finesse | | 8 ± 0,5 | |
| Extrait sec(%) | | 55 ± 1 | |
| Séchage (h) : | H T | 5h ± 30 | 4-5h. |
| | sec | 20h ± 4 | 16-24h |
| Dureté (sec) | | 130 ^{''} | |
| Epaisseur film sec | | 30 ± 5 <i>unité?</i> | 100-110 <i>µ humide</i> 30-35 <i>µ sec</i> |

V.2.6 Formulation de la peinture Glycar

On prépare la peinture Glycar par la même formulation et les mêmes quantités des matières premières dans tous les essais, mais à chaque essai on introduit une résine déjà préparée précédemment.

La formulation de la peinture est donnée dans le tableau 19.

Tableau V.19 : Formulation de la peinture Glycar

| | Code matière | Désignation | Taux % |
|----|--------------|-------------------------------|--------|
| 1 | A5022 | Agent mouillant phase solvant | 0,5 |
| 2 | A5025 | Anti peau | 1 |
| 3 | A6454 | Agent d'étalement | 0,5 |
| 4 | P2132 | Titane N : 3 | 100 |
| 5 | S3020 | Xylène | 44,25 |
| 6 | S3223 | PM | 10 |
| 7 | T2507 | Resal 2507 | 142,5 |
| 8 | T4347 | Sictobalt 6% | 0,7 |
| 9 | T4364 | Sictocal 4% | 10,5 |
| 10 | T4419 | Sictoplamb 24% | 3,55 |

- **Résultats de contrôle de la peinture Glycar**

Le contrôle final de la peinture Glycar pour tous les essais est donné dans le tableau 20

Tableau V.20 : Contrôle final de la peinture Glycar

| Caractéristiques | | Normes | Essai 01 | Essai 02 | Essai 04 | Essai 05 |
|-------------------------|-----|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| Finesse | | $8 \pm 0,5$ | 8 | 7,5 | 8 | 8 |
| Viscosité CF4 à 20-25°C | | $80'' \pm 10$ sec | 88 | 80 | 75 | 85 |
| Densité à 20-25°C | | $1,12 \pm 0,05$ | 1,12 | 1,13 | 1,11 | 1,12 |
| Extrait sec (%) | | 55 ± 1 | 54,6 | 55,3 | 55 | 55 |
| Séchage | HT | 5h + 30 | 6h | 6h | 5h30 | 5h 30 |
| | sec | 20 ± 4 h | 27h | 26h | 25h30 | 24h |
| Dureté | | 130'' | 100 | 112 | 115 | 120 |
| Epaisseur film sec | | 30 ± 5 | 36 | 34,2 | 32,6 | 33,4 |
| Stabilité | | stable | stable | stable | stable | stable |
| Adhérence | | bonne | bonne | bonne | bonne | bonne |

- **Discussion des résultats**

D'après le tableau 20, on observe que les peintures de l'essai 1, 4, et 5 sont caractérisées par une bonne finesse de valeur 8, et pour la peinture de l'essai 2, on trouve qu'une finesse de 7,5, elle est moindre à la norme

Pour la viscosité CF4, tous les résultats sont comparables aux normes, sauf la peinture de l'essai 4 est moins visqueux.

De même pour la densité, on trouve que tous les essais sont donnés des bons résultats, sauf l'essai n°4 donne une valeur de (1,11) est un peu inférieure à la norme.

Pour la durée de séchage (HT et sec), on observe que la peinture de l'essai 5 est sèche pendant une durée comparable à celui demandé aux normes

Tous les résultats de contrôle de la dureté sont presque hors normes, sauf la peinture de l'essai n° 5 est un peu proche

Concernant les autres paramètres contrôlés (épaisseur film sec, adhérence et la stabilité), elles donnent des bons résultats. Les résultats des peintures préparés nous permettent de constater que :

- Les peintures ont une bonne stabilité, et une bonne adhérence
- Le séchage de la peinture préparé dans l'essai n°1 et l'essai n°2 est plus long par rapport à l'essai n° 4 et n°5
- La peinture de l'essai 5 (peinture préparé par R2507 avec l'acide benzoïque) est la meilleure peinture car elle possède les bonnes caractéristiques.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le stage effectué au sein de l'ENAP-unité de Souk-Ahras, ma permet de se familiariser avec le monde industriel. Au cours de mon stage j'ai traité le thème « analyse physico-chimique d'une peinture Glycar » que j'ai préparée au laboratoire de l'entreprise.

La préparation des peintures alkyde « Glycar », passe aux étapes citées ci-dessous :

- La préparation de la résine,
- La préparation de la peinture à base de la résine qu'on a préparée.

La préparation de la résine alkyde R2507 est une première étape dans la synthèse de la peinture Glycar, donc il est important de faire un contrôle bien précis, pour être sur d'avoir une résine convenable qui sert à la préparation de la peinture.

L'important est d'obtenir une viscosité Gardner de X-Y, synonyme d'une bonne formation d'un bon film et un indice d'acide, qui doit être entre 10 et 15 (la norme). Ces deux conditions sont nécessaires pour donner une bonne mouillabilité de l'alkyde et l'élimination des effets indésirables pendant et après la formulation de la peinture.

A partir des essais des résines alkydes préparées, on peut tirer les remarques suivantes :

- Presque tous les paramètres sont comparables aux normes.
- La résine alkyde préparée avec l'acide benzoïque est de qualité meilleur que celle obtenus par l'acide octoïque et sans limiteurs de chaine.

Concernant les peintures préparées, on constate que la peinture de l'essai 5 (peinture préparé par R2507 avec l'acide benzoïque) est la meilleure peinture car elle possède les bonnes caractéristiques.

L'acide benzoïque a un de rôle très important dans la fabrication des résines et peintures alkydes, car il améliore les caractéristiques et la qualité de ces peintures.

ANNEXE

Resal (R2507)

Nature : Résine alkyde moyenne en huile à base d'A.G.T.O.

Utilisation : Laques pour retouche carrosserie.

Propriétés :

Bon brillant.

Bonne adhérence.

Bonne tenue à l'extérieur.

Forme de livraison :

60% Xylène / Ethylglycol

Extrait sec : $60 \pm 1\%$

Viscosité Gardner à 20-25°C : X-Y

Densité : $0,990 \pm 0.05$

Indice d'acide : 10-15

Couleur Gardner : 6-7

Point d'éclair (creuset fermé): 29°C

Délai de stockage sous abri : 12 mois dans son emballage d'origine fermé.

Conditionnement : 180 Kg.

Solubilité : - Solvants aromatiques, solvants aliphatiques
- Esters - Cétones

Caractéristiques

Peintures blanches:

Cobalt : 0,025 + plomb : 0,50 + Calcium : 0,25

Peintures colorées : Manganèse : 0,40 + plomb: 0,75 + calcium : 0,25

Ou Cobalt: 0,025 + manganèse : 0,25+ plomb : 0,75 + calcium : 0,25

Glycar blanc

Nature : Alkyde moyen en huile.

Utilisation : Laque pour carrosserie et structures métalliques (métaux ferreux).

Propriétés : Bon brillant. Bonne adhérence. Séchage rapide.

Caractéristiques

Densité : $1,164 \pm 0.050$

Viscosité à 20 - 25°C : 100" ± 10" CF4

Rendement : 11 m²/kg ou 12,5 m²/l pour une épaisseur du film humide de 100 - 110 μ (30 - 35 μ sec).

Séchage à 20 - 25°C : - HT : 4 - 5 h - Sec : 16 - 24 h

Aspect : Brillant

Délai de stockage sous abri : 12 mois dans son emballage d'origine fermé.

Conditionnement : 1 kg, 4 kg, 20 kg, 200 kg.

Préparation de surface : Support bien dérouillé, dégraissé et sec.

Application : Pistolet.

Conseils d'emploi

Bien mélanger la peinture. Diluer avec le Diluant Glycar et filtrer. Pour les métaux non ferreux et plastiques, appliquer une couche d'accrochage : Fosfal AM Gris ou jaune. Ne pas appliquer à des températures < 5 °C et > 40 °C et à un taux d'humidité > 80 %.

Glycérine

Famille : solvant

Pureté : ≥ 96%

Aspect : liquide, incolore, inodore

Caractéristiques physiques :

Densité 120°C : 1,251 – 1,261

Indice de réfraction : 1,469 – 1,472

Point d'ébullition : 290°C

Caractéristiques chimiques :

Acidité : nulle

% OH : 53 min

Anhydride phtalique

Propriété :

Poids moléculaire : 148

Pureté : 99,8% min

Aspect : écailles blanches

Caractéristiques physiques :

Densité 120°C ; 150°C : 1,527 – 1,197

Point de fusion : 130 – 131°C

Point d'ébullition : 284°C

Caractéristiques chimiques :

Indice d'acide :

Matières oxydables (anhydride maléique) < 0,15%

Acide benzoïque

Produit : acide benzoïque

Formule brute : $C_7H_6O_2$

Masse molaire : 122,12 g/mol

Synonymes Acide phénylformique, acide benzène carboxylique.

Propriétés physiques et chimiques

Forme : Poudre cristalline ou cristaux

Couleur : Blanc

Odeur : inodore

Caractéristique

PH à 1 g/l H_2O 3,1 (20° C)

Point de fusion : 121 – 123° C

Point d'ébullition : 249° C (1013 hpa)

Température d'inflammation : 570° C

Acide para tertiaire butyle benzoïque

Structure chimique : $C_{11}H_{14}O_2$

Pureté : 98% min

Caractéristiques physiques :

Aspect : poudre cristalline blanche

Densité : 1,14

Point de fusion : 160 – 165°C

Caractéristiques chimiques :

Indice d'acide : 310 – 320

Xylène

Famille : solvant

Composition : xylène % > 97

Aromatique totaux > 99%

Hydrocarbures en $C_7 < 2\%$

Caractéristiques physiques :

Aspect : liquide, incolore

Densité : 15°C : 0,865 – 0,870

Indice de réfraction : 1,495 – 1,499

AGTO

Description: Acides gras de Tall Oil.

Caractéristiques:

Couleur Gardner <5

Densité à 20° C (g/cm³) 0,897 - 0,905

Indice d'acide (mg KOH/g) 192 - 196

Viscosité à 20 °C (mPa.s) 30

Composition en Acides gras (%) :

Acide oléique 48 - 55

Acide linoléique 30 - 40

Acide palmitique et stéarique <3

Acide linoléique <2

Applications:

Peintures et vernis

Huiles industrielles et huiles de coupe

Savonneries

Emulsions

TITANE

Description :

Pigments en forme de poudre blanche impalpable, neutre, sans odeur.

Caractéristiques:

Masse moléculaire 80

Indice de réfraction 2,55

Teneur en TiO_2 (%) > 98,0

Résistivité (Ohm/cm) >2500

Densité (g/cm³) 3,9

Densité apparente (tassé) (g/cm³) 0,8

Absorption d'huile (g/100g pigm.) <25

Granulométrie (μm) 0,5

Teneur en fer (ppm) < 10 ppm

Teneur en cuivre (ppm) 2 - 4,3

Taille des particules (μm) 0.25-0.35

Blancheur (%) >96.5

Applications:

Industries cosmétique et pharmaceutique.

Stockage: dans un local sec et couvert.

Les siccatifs : Sictobalt

Nature : Octoate de cobalt.

Utilisation :

Siccatif de surface qui agit en provoquant une oxydation rapide en surface. Il est associé aux octoates de manganèse, de plomb et de calcium.

Propriétés :

- Provoque le séchage en surface.
- Donne souplesse et élasticité aux films.
- Utilisé également comme accélérateur de polymérisation des résines polyesters insaturées.

Caractéristiques :

- Teneur en métal : $6\% \pm 0,2$
- Extrait sec : $35\% \pm 2$
- Viscosité Gardner à 20-25°C : A1-A
- Couleur : Violet.
- Densité : $0,870 \pm 0.02$
- Indice d'acide : 180-200
- Point d'éclair creuset fermé : 38°C
- Délai de stockage sous abri : 12 mois dans son emballage d'origine fermé.

Siccativisation :

Peintures colorées: Manganèse: 0,40+ plomb: 0,75+ calcium: 0,25 ou Cobalt: 0,025+

Manganèse: 0,25+ plomb: 0,75+ calcium: 0,25 ou Cobalt: 0,025+ manganèse: 0,25+ plomb: 0,75

La siccatisation s'effectue en % de métal par rapport à l'extrait sec de la résine utilisée.

Sictocal

Nature : Octoate de calcium.

Utilisation :

Siccatif secondaire qui joue un rôle de modificateur des surfaces. Il est associé aux octoates de cobalt, de plomb et de manganèse.

Propriétés :

- S'oppose à la perte de brillant et au voilage.
- Diminue le risque de verdissement des peintures blanches siccativées au cobalt.
- Peut être employé comme agent mouillant.

Caractéristiques :

- Teneur en métal : $4\% \pm 0,2$
- Extrait sec : $40\% \pm 2$
- Viscosité Gardner à 20-25°C : C-D
- Couleur Gardner : Max.4
- Densité : $0,860 \pm 0,02$
- Indice d'acide : 15-20
- Point d'éclair creuset fermé: 39°C
- Délai de stockage sous abri : 12 mois dans son emballage d'origine fermé.

Siccatisation :

Peintures blanches: Cobalt: 0,025+plomb: 0,50+calcium: 0,25

Peintures colorées: Manganèse: 0,40+plomb: 0,75+calcium: 0,25 ou Cobalt: 0,025+

manganèse: 0,25+plomb: 0,75+calcium: 0,25 ou Cobalt: 0,025+manganèse: 0,25+plomb: 0,75

La siccatisation s'effectue en % de métal par rapport à l'extrait sec de la résine utilisée.

Sictoplamb

Nature : Octoate de plomb

Utilisation : Siccatif de profondeur qui agit en gélatisant l'intérieur de la couche de peinture. Il est associé aux octoates de cobalt, de manganèse et de calcium.

Propriétés :

- Provoque le séchage en profondeur.
- Ne donne pas de coloration.
- Associé à l'octoate de calcium, l'octoate de plomb reste en solution et améliore le brillant.

Caractéristiques :

- Teneur en métal : $24\% \pm 0,2$
- Extrait sec : $50\% \pm 2$
- Viscosité Gardner à 20-25°C : A1-A
- Couleur Gardner : Max.2
- Densité : $1,070 \pm 0.02$
- Indice d'acide : 80-90
- Point d'éclair creuset fermé : 39°C
- Délai de stockage dans son emballage d'origine fermé.

Siccativisation :

Peintures blanches: Cobalt: 0,025+plomb: 0,50+calcium: 0,25

Peintures colorées: Manganèse: 0,40+plomb: 0,75+calcium: 0,25 ou Cobalt: 0,025+

Manganèse: 0,25+plomb: 0,75+calcium: 0,25 ou Cobalt: 0,025+manganèse: 0,25+plomb: 0,75

La siccativisation s'effectue en % de métal par rapport à l'extrait sec de la résine utilisée.

Références bibliographies

- [1] **K. Amrani, M. Bourdjiba**, synthèse d'une résine alkyde courte modifiée par une résine formophénolique, Mémoire de l'ingénieur, Guelma, 1998
- [2] Cours.pdf : les polymères.
- [3] Cours.pdf : La chimie des polymères
- [4] **C. Aubineau, R. Audebert**, les polymères organiques, livre,
- [5] **H. Ferdnache**, Etude de la microencapsulation et caractérisation d'une peinture, thèse, université 08 mai 1945 Guelma, 2010.
- [6] Documentation ENAP (Souk-Ahras)
- [7] **M. Rahim, B. Bouchareb, H. Khachine**, Formulation d'une peinture Glylac 2000 super à base d'un émulsifiant, Mémoire de l'ingénieur, Guelma, 2007.
- [8] **H. Mechentel**, Amélioration de la qualité de la peinture ENAP par application d'une nouvelle formule du liant, Mémoire de l'ingénieur, Guelma, 2009
- [9] Technique d'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1 505, génie des procédés
- [10] Cours des peintures et vernis
- [11] www.deco-travaux.com › Peinture, les bases