

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

17/624.769

540.911



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Génie des Procédés



Mémoire de Projet de Fin d'Etude
2^{ème} Année Master

**Synthèse d'une résine vinylique modifiée par un ester
versatique VEOVA 10**

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés : Génie chimique

Présenté par :
CHOKRI ABD-EL HALIM HAMZAOU

Sous la direction de :
Dr : **TARIK BORDJIBA**

Juin 2012

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etude

2^{ème} Année Master

Synthèse d'une résine vinylique modifiée par un ester versatique VEOVA 10

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés : Génie chimique

Présenté par :
CHOKRI ABD-EL HALIM HAMZAOU

Sous la direction de :
Dr : TARIK BORDJIBA

Juin 2012

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
مَنْ يَتَّقِ اللَّهَ يَجْعَلْ لَهُ مَخْرَجًا
وَيَرْزُقْهُ مِنْ حَيْثُ لَا يَحْتَسِبُ
وَمَا يَرْزُقْهُ اللَّهُ مِنْ شَيْءٍ إِلَّا
يُضَاعِفْ لَهُ أَضْعَافًا كَثِيرًا
وَمَنْ كَفَرَ بَعْدَ ذَلِكَ مِنْكُمْ
سُوفَ نَجْزِيَنَّ الَّذِينَ كَفَرُوا
عَذَابًا أَلِيمًا



Remerciement

*Au terme de ce travail, qu'il nous soit permis d'exprimer tout
notre reconnaissance et notre profonde gratitude à :*

- ❖ Tous d'abord à remercier « ALLAH » le tout puissant pour nous avoir donné le courage et la volonté d'accomplir ce modeste travail et parce que c'est à lui seul qui retourne le soin de l'achèvement de ce mémoire.*
- ❖ Dr BORDJIBA notre cher encadreur pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et aisances qu' il nous a apportées durant notre étude et réalisation de ce projet, ainsi que la confiance qu'il a placé en nous tout au long de la préparation de ce travail.*
- ❖ Nous tenus aussi à remercier nos enseignants, ou cette étude porte de leur part de grands efforts fournis durant toutes les années de notre formation.*
- ❖ Sans oublier tous les enseignants de tous les niveaux scolaires et tous ceux qui nous ont aidé pendant notre vie universitaire.*

Ce travail a été réalisé à l' entreprise nationale des peintures E.N.A.P SOUK-AHRAS au sein du laboratoire de recherche et du développement. Nos remerciements s'adressent à tout le personnel de laboratoire central surtout M^{me} Fetache Djamilâ, Mr Bouteraa, et spécialement pour : « Ami Ali » Morakeb Mohamed.

MERCI



Dédicaces

Je dédie cet humble travail, fruit des

Longues années de mes études à :

La fontaine de Lamour ma mère qui m'a

Donné la vie, l'espoir et la tendresse.

Mon très cher père pour lequel les mots

Ne suffiront jamais pour le remercier.

*Et à toute la famille surtout mes nièces et mes
neveux*

♥ Kawther, Marwa ♥ et ♥ Zakok, Raid ♥

Aussi, je dédie ce mémoire :

*A tous mes amis, mes connaissances, et
compagnons de parcours*

A tous ceux qui j'estime

Et m'estime

HAMZA



SOMMAIRES

REMERCIEMENT S.....	i
LISTE DES FIGURES	ii
LISTE DES TABLEAUX	iv
RESUME DE LA THESE.....	v

SOMMAIRE

I- Introduction générale	1
1- Introduction.....	1
2- Problématique.....	1
3- Stratégies proposées dans ce projet.....	2
4- Plan de la thèse.....	3

CHAPITRE I / Présentation de l'entreprise E.N.A.P

I- Introduction	4
II- L'unité de production de Souk Ahras	4
1- Les consommations énergétiques de l'unité	5
2- Principaux investissements réalisés	5
3- Organisation de l'unité	5
4- Activité de l'unité	6
5- Capacité théorique de production	6
6- Marché de l'unité et le réseau de distribution	6
7- Système technologique	7
8- Le processus de fabrication des peintures	7
9- Nature des matières premières utilisées	7
10- Domaines d'application des peintures de l'ENAP	7
11- Processus de fabrication des peintures	9
12- Ligne de Fabrication Résines Alkydes (Polycondensation)	9
13- Ligne Fabrication Émulsion	10
14- Contrôle de la Qualité Recherche et Développement	10

CHAPITRE II / Généralités sur les peintures

I- Introduction	13
II- Définition de peinture	13
III- Composition de peinture	13
III- 1. Les résines.....	14
III- 2. Les produits pulvérulents.....	14
III- 3. Les solvants	16
III- 4. Les additifs ou les adjuvants	17
IV- Différents types de peinture	18
IV-1. Peinture en phase solvant	18
IV-2. Peinture en phase aqueuse	18
IV-3. Peinture en poudre	19
V- Type de peinture suivant mode de formation de film	20
V .1-Séchage physique	20
V .2-Polymérisation par action chimique	20
V .3. Réaction chimiques diverses	20
VI- Mode de fabrication des peintures	21
VII- Action sur la consistance des peintures	23
VIII- Différentes gammes de peintures	23
VIII.1-Peinture pour bâtiments	23
VIII .2-Peinture carrosseries	23
VIII .3- Les peintures marines	23
IX- Le vernis	24

CHAPITRE III / Polymérisation

I- Introduction	25
II- Les polymères	26
II-1- Définition	26
II-2 Classification des polymères	27
II- 3. La polymérisation	33
II-4- La polymérisation en émulsion	38

CHAPITRE IV / Partie pratique « Matériels et Méthodes »

I- Synthèse d'un latex AVM/AC (2-EHA)	45
I-1 – Définition	45
I-2- préparation de la résine	47
II- Synthèse d'un latex AVM/VEOVA	50
II-1- Définition de VEOVA	50
II-2- Préparation de la résine	51
II-2-1- La méthode directe.....	51
II-2-2- La méthode pré émulsion.....	52
III- Synthèse des peintures	54
III-1- La formule	54
III-2- La Procédure	54
IV- Les méthodes de contrôle	55
IV-1- Mesure de la viscosité	55
IV-2- Taux de monomère	56
IV-3- Extrait sec	58
IV-4- Méthode de contrôle de la résistance à la lavabilité et brossabilité d'un film de peinture émulsion	59
IV-5- Mouillabilité (l'angle de contact).....	62
IV-6- Stabilité mécanique	62
IV-7- Stabilité gel-dégel	63

CHAPITRE V / Résultats et discussions

I- Caractérisation des résines	64
I-1- Extrait sec	64
I-2- Viscosité	65
I-3- Taux de monomère	66
I-4- Le PH	67
II- Caractérisation des peintures	67
II-1- Extrait sec	67
II-2- Viscosité	68
II-3- Angle de contact	69
II-4- Test de la lavabilité	72
II-5- Stabilité mécanique	74

II-6- Stabilité gel- dégel	74
Conclusion générale.....	75
Les références bibliographiques.....	79

Liste des figures

Figure (I-1) : Processus de fabrication des peintures.....	9
Figure (I-2) : ligne de fabrication résines alkydes.....	9
Figure (I-3) : ligne de fabrication émulsion.....	10
Figure (I-4) : quelques échantillons de matière première.....	10
Figure (I-5) : contrôle de finesse.....	11
Figure (I-6) : contrôle de viscosité.....	11
Figure (II-1) : principe de fonctionnement des pigments.....	15
Figure (II-2): Différentes étapes de la fabrication d'une peinture.....	22
Figure (III-1) : différents types de polymères suivants leurs structure..... moléculaire.....	29
Figure (III-2) : types des polymères suivants leurs propriétés mécaniques.....	30
Figure (III-3) : différents types de polymérisation.....	33
Figure (III-4) : polymérisation en émulsion.....	38
Figure (III-5) : Intervalles de la polymérisation en émulsion.....	39
Figure (III-6) : représentation de l'énergie d'interaction suivant le modèle DLVO.....	42
Figure (IV-1) : la structure de 2-EHA.....	46
Figure (IV-2) : Le montage utilisé de la préparation des résines.....	48
Figure (IV-3) : la structure de VEOVA.....	50
Figure (IV-4): Viscosimètre BROOKFIELD.....	51
Figure (IV-5) : Balance pour mesure de taux d'humidité et de l'extrait sec.....	59
Figure (IV-6): Abrasimètre type Sheen.....	61
Figure (IV-7) : les bondes d'essai après le test.....	61
Figure (IV-8) : Broyeur à haute vitesse d'agitation.....	63

La Figure (V-1) montre les angles de contact des échantillons.....71
Figure (V-2) l'état des échantillons après trois cycles.....74

Liste des tableaux

Tableau (II-1) : Comparaison des propriétés des peintures en phase aqueuse et en phase solvant.....	19
Tableau (III-1) : quelques polymères industriels.....	32
Tableau (III-2) : polymérisation en chaîne.....	35
Tableau (IV-1) : Propriétés physico-chimiques de 2-EHA.....	47
Tableau (IV-2) : la formule de résine à base de 2-EHA méthode directe.....	48
Le tableau (IV-3) présente quelques propriétés physico-chimiques de notre monomère VEOVA.....	51
Tableau (IV-4) : la formule de résine à base de VEOVA méthode directe.....	51
Tableau (IV-5) : la formule de préparation de la résine à base de VEOVA méthode pré émulsion.....	52
Tableau (IV-6) : la formule utilisée dans la préparation des peintures.....	54
Tableau (V-1) : les résultats de l'extrait sec.....	65
Tableau (V-2) les résultats de la viscosité.....	66
Tableau (V-3) les résultats du taux de monomère.....	66
Tableau (V-4) les résultats de PH.....	67
Tableau (V- 5) : les résultats de l'extrait sec pour les peintures.....	68
Tableau (V-6) les résultats de la viscosité.....	69
Tableau (V-7) résultats de la lavabilité.....	73

**RÉSUMÉ DU
MÉMOIRE**

Résumé du Mémoire

Résumé du mémoire

L'objectif principal de ce travail de recherche est le développement d'une peinture durable, résistante à la lavabilité. La résine est la composante la plus importante dans l'industrie des peintures et le composant principal de cette composante est le monomère. À l'ENAP, le polymère utilisé pour la production des peintures est à base du monomère l'acrylate d'éthyle 2-hexyle (2-EHA). L'inconvénient des peintures obtenues par la résine à base de 2-EHA est la courte durée de vie et la faible résistance à la lavabilité. Afin de surmonter ces inconvénients, on a proposé une nouvelle approche qui consiste à développer une résine à base d'un monomère hydrophobe et ensuite on a préparé une peinture à base de cette résine. Les résines ont été caractérisées par les techniques suivantes : l'extrait sec, la viscosité, le taux de monomère. Les peintures ont été caractérisées par des méthodes suivantes: l'extrait sec, la viscosité et les tests de lavabilités.

On a synthétisé une résine à base du monomère Vinyl ester de Versatic acide (VEOVA), par une méthode directe ensuite on a préparé une peinture à base de cette résine. La résine développée a montré des caractéristiques d'extrait sec, de viscosité et du taux de monomère dans les normes de l'industrie de la peinture. Aussi, la peinture développée a montré des valeurs d'extrait sec et de viscosité dans les normes de l'industrie. Cette peinture a montré une résistance très élevée à la lavabilité de l'ordre de 1200 cycles. Il faut noter que la peinture produite à l'ENAP à base du monomère 2-EHA est de l'ordre de 700 cycles. Une avancée significative à la résistance à la lavabilité a été enregistrée suite au changement du monomère du 2-EHA au (VEOVA). L'excellent résultat de lavabilité de la peinture à base de (VEOVA) synthétisée par méthode directe est dû principalement au caractère hydrophobe, l'angle de contact de du film obtenu à partir de cette peinture est de (80°). Le caractère hydrophobe de cette peinture est dû au monomère Vinyl ester of Versatic acid (VEOVA). La peinture à base de (VEOVA) préparée par méthode directe repousse les gouttelettes d'eau et ne permet pas l'introduction des molécules d'eau à l'intérieur de la microstructure de la peinture et cela influe positivement la résistance à la lavabilité de la peinture. Cette hydrophobie du monomère Vinyl ester of Versatic acide (VEOVA) est due à la composante Versatate qui est très hydrophobe et procure un encombrement stérique. Il est à noter que le Versatate joue le rôle de parapluie dans le (VEOVA). La peinture obtenue par la résine à base de (VEOVA) synthétisée par une méthode directe a passé

Résumé du Mémoire

avec succès les testes de stabilités mécanique, et a montré un excellent résultat au teste de gel-dégel, ce qui signifie que cette peinture est durable même aux conditions climatiques extrêmes. On note la peinture a base à base de 2-EHA a montré des résultats assez modestes au teste de gel-dégel.

Dans le cadre de ce travail une autre résine a été développée à partir du monomère (VEOVA) par méthode pré mulsion en suite une peinture a été préparé à la base de cette résine. Cette résine a montré des valeurs d'extrait sec, de taux de monomère et de PH très proches à celles de normes de l'industrie de la peinture mais une valeur de viscosité assez modeste. La peinture préparée à la base de cette résine a présentée des paramètres d'extrait sec et de viscosité relativement acceptable. Cette peinture a montré une bonne stabilité mécanique mais une trais faible résistance à la lavabilité 150 cycle. Il est a notés que la polymérisation de (VEOVA) par la méthode directe a donner une peinture de meilleure qualité que la polymérisation de (VEOVA) par la méthode pré émulsion.

L'objectif de ce travail de recherche a été atteint et une peinture durable résistante à lavabilité a été développée, c'est la peinture obtenue par la résine à base du monomère (VEOVA) synthétisée par une méthode directe. On recommande vivement à l'ENAP de procéder à la production de cette peinture.

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

I-1.Introduction

L'industrie des peintures est un secteur économique important. Les premières applications de la peinture ont été réalisées dans le secteur architectural avec le développement de peintures extérieures, intérieures et tenture. Si le secteur architectural a été le berceau pour le développement des peintures, le secteur industriel représente l'avenir et le marché potentiellement florissant des peintures. Dans le secteur industriel, les peintures trouvent leurs applications en machinerie, ameublement, appareillage électrique, industrie automobile et aéronautique...etc. La peinture est une substance chimique qui s'applique sur un support, elle a la propriété principale de passer de l'état liquide à l'état solide en un peu de temps, la couche de la peinture déposée sur un support donné épouse sa forme et lui donne une protection et décoration. Plusieurs composants entrent dans la préparation du peinturc les charges, les pigments, les solvants, les additifs et la résine (liant). La résine appelée également liane ou polymère est la partie non volatile de la phase liquide, jouant le rôle d'adhésif pour les particules du pigment, de façon suffisamment résistante après séchage, elle constitue l'élément essentiel des peintures parce que c'est lui qui a la faculté de passer de l'état liquide (peinture) à l'état solide (pellicule sèche de peinture). Comme dans toutes industries, la recherche scientifique est la base du développement et de l'amélioration des peintures.

Compte tenu de l'importance de l'industrie de la peinture, l'Algérie a accordé un intérêt particulier à ce secteur d'activité ce qui à mener l'Algérie à être un pays pionnier de l'industrie de la peinture dans notre région. A l'échelle nationale l'ENAP, (entreprise nationale Algérienne de peinture) est parmi les entreprises qui œuvrent à améliorer ce domaine de production. Elle joue un grand rôle sur le territoire national, dans le cadre de sa politique générale, elle assure 80% de la production nationale.

I-2 Problématique:

A l'ENAP, (entreprise nationale Algérienne de peinture), le polymère utilisé pour la production des peintures est à base du monomère (2-EHA). Le 2-EHA, l'acrylate d'éthyle 2-hexyle est un monomère sous forme liquide incolore, irritant, à odeur moisie, et moins toxique que l'acrylate de butyle, sert à la fabrication des polymères. L'inconvénient des peintures obtenues par la résine à base de 2-EHA est la courte durée de vie et la faible résistance à la

Introduction générale

lavabilité. La durabilité et la résistance à la lavabilité sont deux paramètres d'extrême importance pour le développement d'une peinture concurrentielle à l'échelle nationale et internationale.

I-3 Stratégies proposées dans ce projet :

Il est à noter que la peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe est considérée comme un échantillon de référence dans cette étude. Cette peinture est caractérisée par une courte durée de vie et faible résistance à la lavabilité. Dans ce travail de recherche, on essaiera de surmonter ces deux problèmes afin de développer d'une peinture hautement concurrentielle. Une nouvelle approche sera proposée, c'est le développement d'une peinture à base de monomère hydrophobe. L'idée de base, c'est la formation d'un film de peinture hydrophobe. Ce film repousse les gouttelettes d'eau et empêche ou diminue la pénétration d'eau dans la microstructure du film de peinture, ce qui améliorera la résistance à la lavabilité et par la suite augmentera sa durée de vie. L'un des monomères hydrophobes c'est l'ester de vinyle de l'acide 10, on l'appellera dans ce travail le VEOVA. Ce monomère est fortement embranché et saturé acide carboxylique contenant 10 atomes de carbones. Il faut noter que le monomère VEOVA est:

- 1- Hydrophobe
- 2- Répulsif à l'eau
- 3- Faible tension de surface
- 4- Résistant aux UV

Dans ce projet de recherche, on propose deux stratégies pour atteindre les objectifs visés. La première stratégie consiste à développer une résine à partir du VEOVA, ensuite la préparation d'une peinture à base de cette résine. Cette peinture sera préparée par une méthode directe. La deuxième stratégie consiste à préparer une peinture à base de VEOVA par la méthode pré émulsion. Dans le cadre de ces deux stratégies on effectuera une étude comparative entre les propriétés physico- chimiques des trois peintures préparées soit : peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe (échantillon référence), peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe et peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion.

Les résines développées lors de ce travail seront caractérisées par plusieurs méthodes telles que l'extrait sec, la viscosité, le taux de monomère. Les peintures préparées seront

Introduction générale

caractérisées par les techniques suivantes: l'extrait sec, la viscosité, l'angle de contact, les tests de lavabilité, tests de stabilité mécanique et les tests de stabilité gel- dégel.

I-4 Plan du mémoire:

Cette mémoire est organisée comme suit:

- 1- Une introduction générale
- 2- Chapitre I: Présentation de l'entreprise E.N.A.P
- 3- Chapitre II: Généralités sur les peintures
- 4- Chapitre III : Polymérisation
- 5- Chapitre IV: Matériels et Méthodes
- 6- Chapitre V : Résultats et discussion
- 7- Conclusion générale
- 8- Références

CHAPITRE I
PRÉSENTATION DE
L'ENTREPRISE

I- Introduction :

Après la réorganisation des Entreprises Nationales des Industries Pétrochimiques, l'Entreprise National des Peintures ENAP est née par le décret N° 419-82 en date du 04/12/1982. Elle est entrée en activité à partir de janvier 1985. Son siège administratif se trouve à LAKHDARIA (Wilaya) BOUIRA ^[1].

C'est une entreprise par action avec un chiffre d'affaire qui vaut **500.000.000** DA

L'Entreprise Nationale des Peintures ENAP est chargée dans le cadre du plan national du développement des activités de production des peintures et de ces dérivés, dans le but de couvrir les besoins dans ce volet ^[1].

Elle a plusieurs spécialités, puisque elle produit la peinture des véhicules ; le vernis ; le déliant ; les émulseurs ; les colles et les résines. Ces dernières ce sont des produits semi fabriquées qui entre dans la composition de toutes les peintures ^[1].

Ces branches :

L'entreprise est composée de six unités réparties à travers le territoire national.

A : à l'est du pays « **UNITE DE SOUK AHRAS** »

B : à l'ouest du pays « **UNITE D'ORAN** » ET « **UNITE DE SIG (MASKARA)** »

C : au centre du pays « **UNITE DE LAKHDARIA** » et « **UNITE DE OUED ESSMAR** » et « **UNITE D'ECHRAGA** »

Parmi les unités les plus importantes, l'unité de **SOUK AHRAS** « **UPSA** » ^[1].

II- L'unité de production de Souk Ahras :

Elle est située au nord de la ville de Souk Ahras dans la zone industrielle route d'Annaba. Elle a une superficie de 13 ha tard sont couvertes. Elle a été réalisée par une entreprise étrangère Belge (BGESA) et avec le concours de quelques entreprises nationales.

Les travaux de construction de l'unité ont commencé en Mai 1974, et elles sont terminés le 30/10/1984 date à laquelle l'unité est entrée en production ^[1].

L'unité comprend 19 services dont 03 ateliers de production, 09 ateliers de maintenances. La capacité de production a atteint les 40000 tonnes par ans de peinture et de résines.

1- Les consommations sont réparties comme suit :

- Electricité : 460849 KWatt.h/ mois
- Gaz : 100550 m³/mois
- Eau : 690 m³ /mois

2- Principaux investissements réalisés :

- Bassin qui a pour volume 2500 litre d'eau
- Installation d'un chauffe-eau
- Installation de deux compresseurs d'air
- Achat de 04 moyens de transport
- Construction de 90 logements pour le personnel de l'unité
- Renouvellement des moyens de protection anti-feu ^[1].

3- Organisation de l'unité :

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

- a- **Département maintenance** : comprend le service transport maintenance et le bureau de méthode.
- b- **Département production** : englobe 3 services qui sont les suivants :
 - Fabrication résines
 - Production peinture blanche
 - peintures teintées.
- c- **Département commerciale** : englobe les services suivants : vente, gestion des stocks et matières premières avant l'utilisation.
- d- **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.

Auxquels s'ajoute les cellules de contrôle qualité peinture et cuisson résine lors de la fabrication.

- Les services personnel et sécurité : chargé de veiller sur la sécurité de l'unité et hygiène dans le poste de travail et la prévention contre les risques d'accidents de personnel et les maladies professionnelles.

4- Activité de l'unité :

Fabrication des peintures, colles et semi- finis.

- **Segments des peintures** : Bâtiment, industrie, carrosserie, vernis, diluants, colles.
- **Segments des semi - finis** : émulsions, Résines alkydes et siccatifs.

5- Capacité théorique de production :

- Peintures (en une équipe) : 20.000 tonnes /an.
- Émulsions + colles (en 03 équipes) : 5.000 tonnes /an.
- Résines alkydes (03 équipes) : 7.500 tonnes /an.

6- Marché de l'unité et le réseau de distribution :

La totalité des produits fabriqués par l'unité est commercialisée sur le marché national. La distribution des produits sur le marché national se fait selon le circuit suivant :



La distribution des produits "Grand Public et droguerie" s'effectue principalement par l'entreprise SODIPEINT et les distributeurs conventionnés.

Les clients industriels spécifiques sont pris en charge directement par l'unité (circuit direct).

7- Système technologique:

Équipements techniques de pointe, d'origine européenne.

8- Le processus de fabrication des peintures :

Après préparation des matières premières conformément aux formules, le processus comprend les phases suivantes : Empattage, Broyage, Dilution, Filtration, Mise à la teinte, Conditionnement.

9- Nature des matières premières utilisées:

Liants (résines glycérophtaliques, acétate de polyvinyle en phase aqueuse...), pigments (dioxyde de titane, oxydes de fer...), charges (carbonate de calcium, sulfate de baryte, talc), solvants (aliphatiques, aromatiques, alcools, acétates), additifs (huiles minérales, siccatifs... etc).

10- Domaines d'application des peintures de l'ENAP :

GAMMES PRODUITS	LIGNE DE PRODUIT	DESTINATIONS
BATIMENT	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques + acryliques (peintures, crépis et enduits à eau) - Glycérophtaliques (peintures brillantes satinées, mâtes et vernis). - Peintures à l'huile - Peintures et vernis - Mastic - Lis bois 	<ul style="list-style-type: none"> - Travaux de bâtiment intérieur et extérieur (droguerie et professionnel) - sols, réservoirs en béton - vitrerie
ANTI-CORROSION	<ul style="list-style-type: none"> - système ALKYDE - système EPOXY - système POLYURETHANE - système CAOUTCHOUC CHLORE 	<ul style="list-style-type: none"> - Structures et charpentes métalliques en ambiance rurale - Structures métalliques en intérieure en ambiance agressive (industrielle, marine) - Structures métalliques en intérieure et extérieure en ambiance agressive, aviation, marine - Structures métalliques en ambiance marine, bateaux et infrastructures portuaires

INDUSTRIE	<ul style="list-style-type: none"> - système ALKYDE - système ACRYLIQUE - système VINLIQUE - système POLYURETHANE 	<ul style="list-style-type: none"> - Matériels agricoles, véhicules industriels - panneaux de signalisation routière - Électroménager, tôle galvanisée - Équipements industriels
CARROSSERIE	<ul style="list-style-type: none"> - système ALKYDE - système ACRYLIQUE - système POLYURETHANE - système CELLULOSIQUE - Mastics polyester et CELLULOSIQUE 	<ul style="list-style-type: none"> - Véhicules industriels, retouches réfection - tôlerie automobile
BOIS	<ul style="list-style-type: none"> - Vernis ALKYDE - Vernis POLYURETHANE - Vernis CELLULOSIQUE - Mordant 	<ul style="list-style-type: none"> - Menuiserie et ébénisterie
COLLES	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques à l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - papier, carton et bois
RESINES	<ul style="list-style-type: none"> - ALKYDES 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures (bâtiment, industrie et encres)
EMULSIONS	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques /Acryliques 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures et colles
SICCATIFS	<ul style="list-style-type: none"> - octoates et naphtésates 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures et encres
DILUANTS	<ul style="list-style-type: none"> - Synthétiques, celluloses, nettoyage et spécifiques 	<ul style="list-style-type: none"> - droguerie et industrie

11- Processus de fabrication des peintures:

On présente le processus de fabrication des peintures dans la figure (I-1).

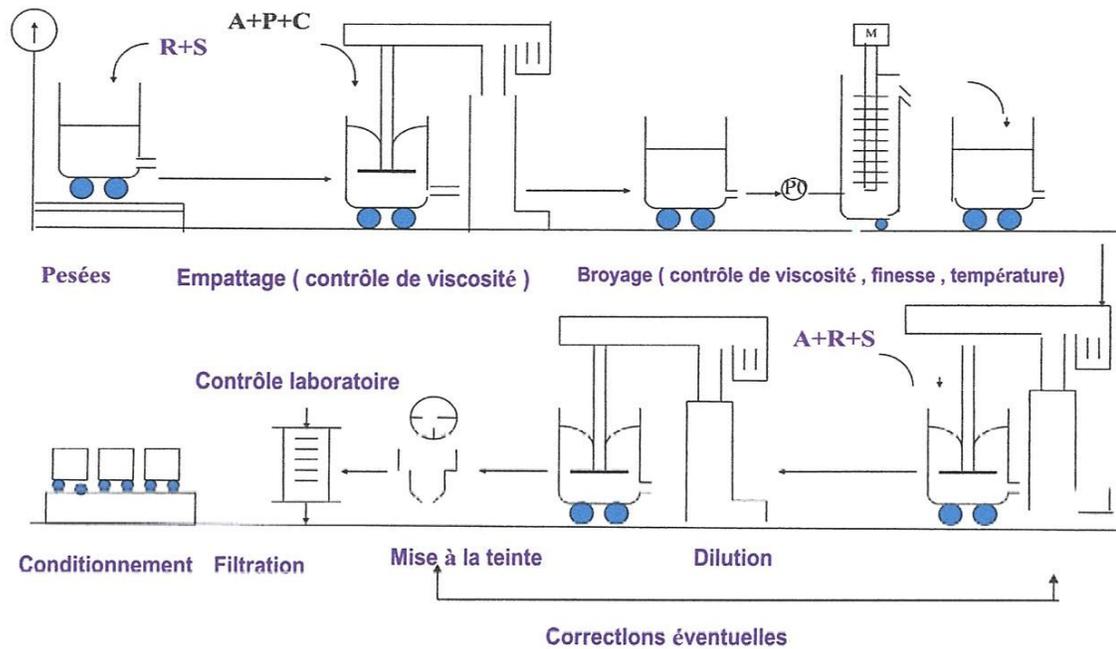


Figure (I-2) : Processus de fabrication des peintures

12- Ligne de Fabrication Résines Alkydes (Polycondensation) :

La figure (I-2) présente la ligne de fabrication résines Alkydes par polycondensation

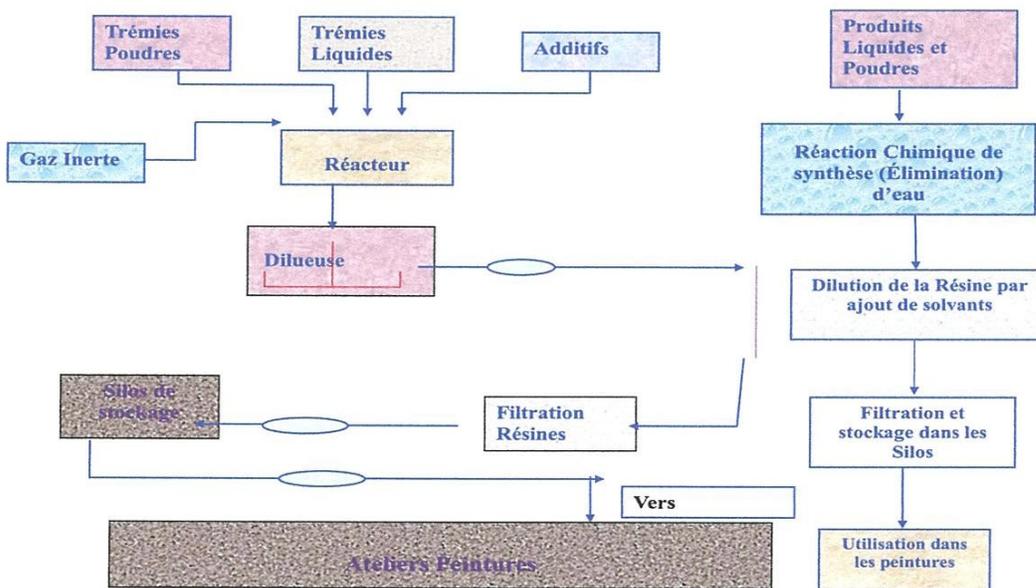


Figure (I-2) : ligne de fabrication résines alkydes

13- Ligne de Fabrication Émulsion :

Dans la figure (I-3) on résume la ligne de fabrication émulsion.

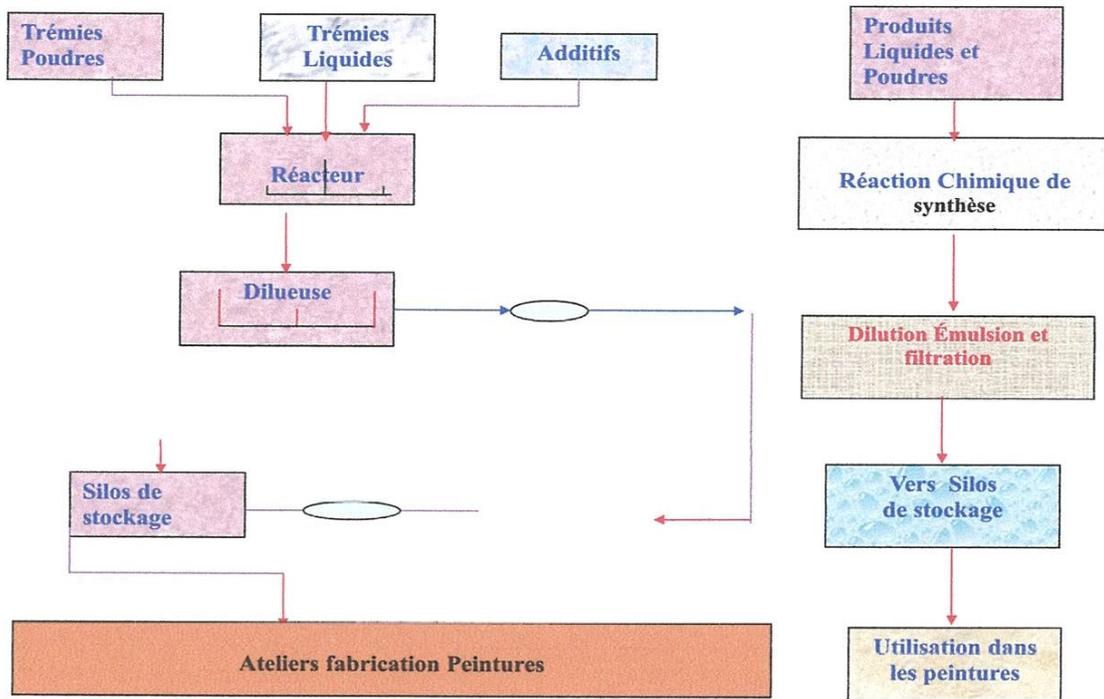


Figure (I-3) : ligne de fabrication émulsion

14- Contrôle de la Qualité Recherche et Développement :

1- Contrôle de la Qualité :

❖ **Contrôle des Matières premières à la réception :**

La figure (I-4) montre quelques matières premières dans laboratoire de recherche pour le contrôle.



Figure (I-4) : quelques échantillons de matière première

❖ Contrôle des Produits en cours de fabrication

Les figures (I-5) et (I-6) présentent le contrôle de la finesse et de la viscosité par ordre.

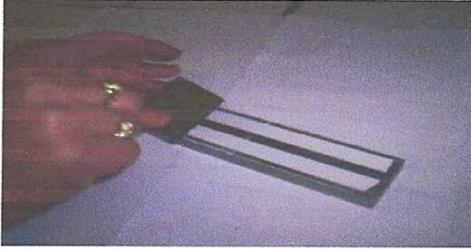


Figure (I-5) : contrôle de finesse



figure (I-6) : contrôle de viscosité

❖ Contrôle des Produits à la fin de fabrication :

- Finesse
- Viscosité
- Densité
- Teinte
- Aspect
- Blancheur
- Dureté
- Résistance au Choc
- Rendement
- Lavabilité

❖ Contrôle et Suivi durant le stockage et vieillissement :

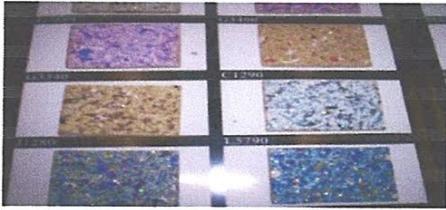
- Aspect
- Stabilité
- Vieillesse accélérée

2- Recherche et Développement :

Activité qui s'articule sur la base de :

- Être à l'écoute des besoins clients

- Anticipation et Veille Commerciale



Dans le cadre de la préparation du projet de fin d'études j'ai effectué un stage pratique au sein du « L'E.N.A.P » unité peintures de SOUK-AMRASS.

Au cours de la première période de mon stage j'ai effectué les tâches suivantes:

- Une visite générale de l'entreprise.
- Familiarisation avec les différentes étapes de fabrication de la peinture.

La deuxième période a été consacrée au travail expérimental de mon projet au niveau du laboratoire central au service développement et recherche, dans cette période j'ai réalisé les travaux suivants :

- Synthèse de la résine :
 - Résine à base de 2-EHA méthode directe.
 - Résine à base de VEOVA méthode directe.
 - Résine à base de VEOVA méthode pré émulsion.
- Synthèse de la peinture à base des résines précédentes
- Contrôle des caractéristiques
 - Contrôle des résines (viscosité, extrait sec, taux de monomère, PH)
 - Contrôle de peinture (viscosité, extrait sec, PH, la lavabilité, salinité,... etc.)

CHAPITRE II
GÉNÉRALITÉS SUR
LES PEINTURES

I- Introduction :

Excepté quelques matériaux nobles comme l'or, marbre, tous les supports doivent être revêtus d'un film de peinture dont le but soit de les protéger contre différentes agressions, soit de les rendre plus décoratifs, soit enfin d'assurer une fonction technique telle que par exemple réfléchir la lumière dans le cas de dispositifs lumineux ^[2].

II- Définition de la peinture :

Une peinture (ou un vernis) est une préparation fluide (liquide, pâteuse ou pulvérulente) qui peut s'étaler en couche mince sur toutes sortes de matériaux (appelés subjectiles) pour former, après séchage (durcissement), un revêtement mince (film ou feuil) adhérent et résistant, jouant un rôle protecteur et/ou décoratif ^[3].

On peut définir aussi la peinture comme un mélange de particules solides finement prédispersées dans un liant, généralement un polymère synthétique, dispersé ou dilué dans un liquide ^[4].

Lorsqu'elle est appliquée sur un substrat, le liquide s'évapore, ce qui entraîne l'interpénétration des chaînes polymères, créant de plus en plus d'interactions entre elles et piégeant les charges intégrées dans la formulation initiale (pigment et autres additifs).

La peinture est caractérisée par:

- **La couleur:** est le principal critère esthétique.
- **L'opacité:** est liée à la présence de pigments, le vernis n'a pas d'opacité car il ne contient pas de pigment.
- **L'aspect:** cette surface se comporte de différentes façons avec la lumière, elle peut être Brillante (la surface réfléchit la lumière), Mate ou Satinée (la surface diffuse la lumière) ^[4].

III- Composition de la peinture :

Une peinture est une dispersion de poudre (appelés selon leurs matières pigments et charges) dans des substances macromoléculaires plus ou moins visqueux (appelés matières filmogènes ou liants), liquides volatils (appelés solvants ou diluant permettre de régler la viscosité de l'ensemble ^[1].

Les peintures comprennent essentiellement divers constituants, nous classons ces derniers en cinq grandes catégories ^[2]:

- Les liants (résines)
- Les solvants et diluants
- Les pigments

- Les charges
- Les additifs

III- 1. Les résines :

Dénoté également résine, il est le constituant principal de la peinture, quel que soit son type. Il assure le lien entre tous les composants, ainsi que l'adhérence de la peinture au support. De lui dépendent les modes de séchage et de formation du film de peinture ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques de la peinture [3].

Le liant est une macromolécule d'origine naturelle (huiles siccatives, gommes, résines naturelles...) ou synthétique (dérivés du caoutchouc, de la cellulose, produits vinyliques, acryliques, polyesters, polyépoxydiques...)

Un ou plusieurs liants peuvent être utilisés dans une même peinture ; certains peuvent jouer également le rôle de « durcisseur » en assurant une réticulation de la peinture lors du séchage (formophénolique, aminoplaste...) [3].

Il existe une grande variété de liants dont le choix et la combinaison adéquats sont fonctions des types des peintures pouvant être obtenues.

La résine a différents propriétés par exemple [5] :

- La couleur (chaque résine a une couleur différente)
- La viscosité
- La solubilité (chaque résine est soluble dans un solvant)
- L'indice d'acide en (%)

On utilise différentes résines comme :

- Les alkydes
- Les cellulose
- Les époxydique

III- 2. Les produits pulvérulents

a) Les pigments :

Ce sont des substances minérales ou organiques généralement sous forme de particules fines (poudres), pratiquement insoluble dans le milieu de suspension, ils sont utiles pour les propriétés protectrices et décoratives. Le meilleur pigment qui nous donne la couleur blanche c'est le dioxyde de titane (TiO_2) [6].

- Les pigments minéraux :
 1. L'oxyde de fer (jaune, noir et rouge)
 2. Cuivre et chromate

- Les pigments organiques : ce sont des pigments artificiels par exemple :
 1. Le noir de carbone qui provient de la combustion de bois
 2. Le noir de fumée qui provient de la combustion de gaz naturel
- Les pigments métalliques : se trouvent sous forme de poudre brillante comme l'aluminium et le zinc ^[6].

❖ **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 et parfois ils jouent le rôle d'ignifugeant. leurs principes de fonctionnement sont indiqués dans la figure (II-1) ^[2].

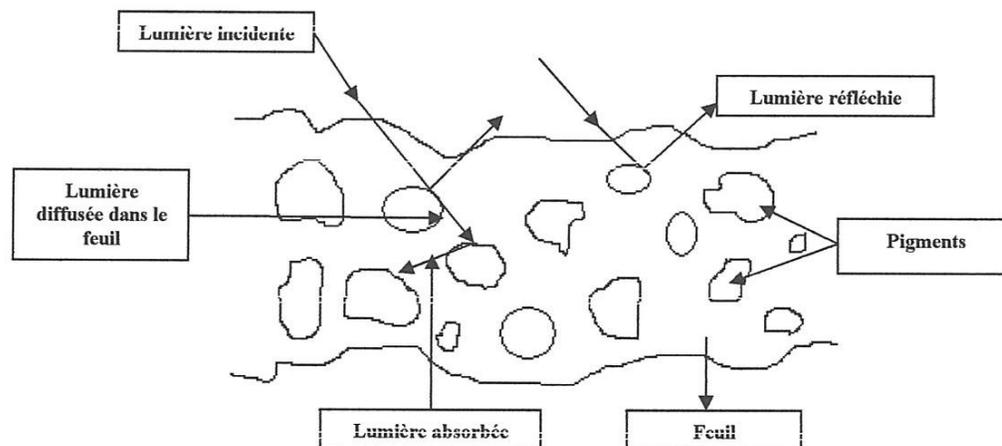


Figure (II-1) : principe de fonctionnement des pigments

b) **Les charges :**

Sont ainsi appelés les pigments ayant un faible pouvoir opacifiant conférant à la pellicule finale des propriétés spécifiques bénéfiques pour cela, une sélection judicieuse des types spécifiques de charges rend possible l'amélioration des caractéristiques finales d'une

peinture et modifier les propriétés rhéologiques (régler la viscosité). Ils sont utilisés pour diminuer le prix de revient de la peinture. Les plus représentatifs sont le carbonate de calcium (CaCO_3), les barytes (BaSO_4)... etc ^[6]

III- 3. Les solvants :

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

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

Le choix des solvants est très important car il règle la facilité d'application d'une peinture et conditionne le résultat obtenu ^[4].

On classe les solvants en trois catégories:

- **Solvants légers:** $T_{eb} < 100^\circ\text{C}$.
- **Solvants moyens:** $100^\circ\text{C} < T_{eb} < 130^\circ\text{C}$.
- **Solvants lourds:** $T_{eb} > 130^\circ\text{C}$.

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

La prise du film, son temps de hors poussières, le blush, la tension de la pellicule, le brillant final obtenu, sont conditionnés par le choix et l'équilibre des solvants. Chimiquement, on distingue plusieurs familles de solvants: alcools, esters, cétones, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ^[4].

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

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

➤ **Dans le groupe des esters:**

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



- Acétate d'éthyle glycol (lourd).
- **Dans le groupe des cétones:**
 - Acétone (très léger),
 - Méthyléthylcétone (léger),
 - Méthylisobutylcétone (moyen).
 - **Dans le groupe des hydrocarbures aromatiques:**
 - Toluène (léger),
 - Xylène (moyen),
 - Solvants naphta (lourds).
 - **Dans le groupe des hydrocarbures aliphatiques:**
 - White spirite à moins de 5% d'aromatiques et à 18% d'aromatiques,
 - Essence de térébenthine,
 - Solvants chlorés (trichloréthylène, porchloréthylène...).

III- 4. Les additifs ou les adjuvants:

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

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

- **Les siccatifs:** Ce sont des accélérateurs de séchage pour les peintures qui sèchent par oxydation (le séchage à l'air).
- **Les agents anti-peaux:** Ce sont des adjuvants susceptibles de ralentir ou empêcher la formation des peaux à la surface des peintures au contact de l'air.
- **Les agents anti-mousses:** Ce sont des adjuvants susceptibles de diminuer ou d'éviter la formation des mousses intempestives soit en cours de fabrication, soit au cours de l'application.
- **Les agents mouillants:** Ce sont des adjuvants qui confèrent aux peintures la propriété de mouiller plus facilement la surface peindre.
- **Les agents fongicides et bactéricides:** Ce sont des adjuvants susceptibles de réduire ou d'empêcher l'attaque des peintures (liquides ou sous forme de film sec) par champignons.
- **Les agents divers:** Dispersants, émulsionnants, épaississants, stabilisants,... etc ^[4].

IV- Différents types de peinture :

A partir de matières premières décrites précédemment sont formulées des peintures liquides parmi lesquelles on distingue celles en phase solvant, en phase aqueuses et celles durcissant sous rayonnement ultraviolet, et des peintures en poudre ^[6].

IV-1. Peinture 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. L'état solide se caractérise par la formation de liaisons chimiques obtenues d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel ^[6].

IV-2. Peinture en phase aqueuse :

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

- Liants hydrosolubles : macromolécules de type alkyde, acryliques en solution, d'aspect limpide, de masse moléculaire comprise entre 1000 et 5000 et dont le diamètre n'existe pas 0.001 μ m. Ces liants sont généralement solubilisés dans un mélange solvant constitué 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.
- Liants hydro dispersée : parmi lesquels on distingue les dispersions colloïdales et les émulsions :
 - Les dispersions colloïdales : d'aspect translucide, sont des suspensions de particule polymérique dans l'eau. Ces particules, de masse moléculaire comprise entre 50 000 et 200 000, ont un diamètre compris entre 0.001 μ m et 0.1 μ m.
 - Les dispersions émulsion : d'aspect opaque, sont des dispersions de liquides non miscibles entre eux. L'un des liquides forme la phase continue (eau). L'autre forme la phase dispersée discontinue constituée de particules polymériques dont le diamètre est généralement de l'ordre de 0.1 μ m et les masses moléculaires comprises entre 200 000 et 1 000 000 ^[1].

Le tableau (II-1) présente une comparaison des propriétés des peintures en phase aqueuse et en phase solvant ^[4]

PROPRIÉTÉS NATURE	PEINTURES EN PHASE AQUEUSE			PEINTURE EN PHASE SOLVANTS
	HYDRODILUABLES		HYDROSOLUB LES	
	ÉMULSIONS	DISPERSIONS COLLOÏDALES		
Propriétés physiques du liant				
Aspect	Opaque blanc	moléculaire	Limpide	
Diamètre des particules	0.1 à 10µm	0,01 à 0,1 µm	< 0.001µm	
Masse moléculaire (g)	à 10 ⁶ 10 ⁵	2×10 ⁴ à 2 ×10 ⁵	5×10 ³ à 5×10 ⁴	
Viscosité	Indépendante de la masse moléculaire	Partiellement dépendante de la masse moléculaire	Directement dépendante de la masse moléculaire	
Formulation				
Contrôle de la viscosité	Nécessité d'épaississant	Épaississement par tiers solvants	Viscosité fonction de la masse moléculaire	
Dispersion des pigments	Difficile	Bonne	Excellente	
Extrait sec pondéral	Élevé	Moyen	Moyen à faible	
Formulation	Complexe	Intermédiaire	Aisée	
Application				
Difficultés d'application (*)	Nombreuses	Moyennement importantes	Peu importantes	
Formation du film (**)	Coalescence	Coalescence et séchage physique	Séchage physique	

Tableau (II-1) : Comparaison des propriétés des peintures en phase aqueuse et en phase solvant [1].

(*) Critères : méthode d'application, propriétés rhéologiques (tendu du film), mouillage du support.

(**) Une réaction chimique peut également se produire au cours de la formation du film (cas des peintures four, notamment).

IV-3. Peinture en poudre : Qui ne contiennent aucun solvant.

Pour pouvoir comparer ces différents types de peinture, il faut considérer les aspects techniques (en terme de spécificité d'installations), de coût énergétique du solvant et/ou formation du film de peinture), de quantité de produit (obtention d'un film homogène), de coût de composition (additifs spécifiques), et en film d'impact environnemental notamment sur la présence de co-solvants résiduels ^[4].

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

Les peintures à l'eau semblent avantageuses, car elles peuvent être appliquées à partir des installations déjà utilisées pour les peintures solvantées. De plus, une faible quantité de peinture est nécessaires pour former un film homogène avec les propriétés optiques et de résistance chimique et physique équivalentes aux références solvantées. Cependant, la

composition résiduelle en co-solvant est encore importante et des additifs très spécifiques et chers sont utilisés notamment pour stabiliser charges et pigments dans la formulation.

A côté de cela, les peintures poudres présentent l'avantage d'être sans solvant et 100% applicables, au sens où toute la poudre peut être appliquée, sans production de déchets. Par contre, une quantité supérieure de produit est nécessaire pour former un film de peinture homogène.

V- Type de peinture suivant mode de formation de film:

V.1-Séchage physique:

Processus simple de formation de film, les solvants employés pour leurs mise en solution. En cas de ces peintures, une détrempe du film est donc possible et son importance est fonction de l'activité des solvants utilisés dans cette opération. Dans cette famille, rentrant en particulier ^[4]:

- Les peintures cellulosiques.
- Les peintures au caoutchouc chloré.
- Les peintures acryliques thermoplastiques.

V.2.-Polymérisation par action chimique:

V.2.1-Oxydation: L'oxydation de l'atmosphère se diffuse dans le film après départ des solvants et provoque une lente polymérisation en réagissant avec les groupes chimiques oxydables du liant utilisé ^[4].

V.2.2-Action de chaleur: La polymérisation débute à un seuil de température. Quand il n'est pas atteint, la réaction est incomplète, le film ne possède pas les caractéristiques recherchées et peut voir des faiblesses rédhibitoires. On trouve dans cette catégorie:

- Les peintures glycéro-aminoplastes.
- Les peintures époxy-phénoliques.
- Les systèmes acryliques ^[4].

V.3. Réaction chimiques diverses:

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

- Les peintures polyuréthanes.
- Les peintures aminoplastes à catalyse acide.
- Les peintures polystères.
- Les peintures époxy-polyamines.
- Les peintures époxy-polyamides ^[4].

VI- Mode de fabrication des peintures :

La fabrication des peintures comporte les modes suivants :

- a) L'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.
- b) Le broyage : opération de dispersion de matières pulvérulentes (en générale, pigments et matières de charge) dans un liant ou tous autres milieux appropriés par action mécanique.
Le broyage ne désigne pas ici une opération de fragmentation en particules solides plus fines, mais seulement une opération de dispersion. Par cette opération on peut obtenir, soit des pâtes, soit des produits broyés, soit directement des peintures.
- c) La dilution : dans cette phase, on ajoute le reste du liant et certaines additifs tels que agent d'otalomont, résines de réticulation.
- d) La filtration : après broyage et dilution, on procède à la filtration de la peinture afin d'éliminer les impuretés.
- e) Le conditionnement : qui est la dernière étape de processus de fabrication qui consiste à remplir le produit finale (peinture) dans les boites ^[1].

VII- Action sur la consistance des peintures :

- **Fluidification** : le moyen le plus simple est l'utilisation des solvants, cependant il est parfois possible d'abaisser fortement et rapidement la viscosité, en ajoutant une faible quantité d'un produit très polaire, tel que les acides.
- **Épaississant** : son rôle est d'augmenter la viscosité des peintures d'un côté et d'éviter le dépôt des pigments et des charges.
- **Action conservatrice** : certains produits sont introduits pour protéger le support tel que : anticorrosion pour limiter l'attaque du fer par les peintures dispersées dans l'eau par exemple : le benzoate de soude.
- **Fongicide** : l'emploi de ces produits est indispensable dans tous les liants à base d'eau, afin d'éviter la décomposition des peintures dans les bidons de peinture [2].

VIII- Différentes gammes de peintures:**VIII.1-Peinture pour bâtiments:**

On trouve les peintures intérieures, on emploie largement les types de peintures (Brillante, Satinée, Mate), et les peintures extérieures, le sujet est dans la plus part des cas du béton, les surfaces doivent être dépoussiérées [4].

VIII .2-Peinture carrosseries:

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

- Carrosserie retouche réparation, des véhicules déjà peints.
- Carrosserie constructrice [4].

VIII .3- Les peintures marines:

Ce sont des peintures spécialement étudiées et formulées pour la protection des surfaces en contact avec l'eau ou situées au bord de la mer [4].

CHAPITRE III

POLYMÉRISATION

I- Introduction :

La résine est la composante la plus importante de la peinture. La résine est un polymère, à cet effet une compréhension approfondie des polymères s'avère nécessaire pour mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des peintures. Dans ce chapitre, on présente les notions principales des polymères et de la polymérisation.

Il est impossible d'imaginer le monde actuel sans les polymères. Nous connaissons tous de quelle façon les polymères contribuent de notre santé, notre sécurité et notre tranquillité d'esprit. Mais comment cette matière a été inventée ? qui sont ceux qui ont permis le développement et qui ont trouvé les applications du polymère ? Nous citons dans ce qui suit quelques dates clés de développement de la matière polymère :

- Le celluloïd est l'ancêtre des premiers polymères. Il a été mis au point aux Etats-Unis en 1869 par les frères Hyatt, d'un concours qui demandait de trouver une matière pouvant remplacer l'ivoire utilisé pour fabriquer les boules de billard. 10 000 éléphants doivent leur survie à l'invention du celluloïd.
- En 1890, les Anglais Cross et Bewan ont l'idée de dissoudre de l'acétate de cellulose dans du chloroforme. Ils découvrent alors une matière très filable et de consistance très sirupeuse.
- Cette dernière sera appelée viscose. On retrouvera l'acétate de cellulose en 1905, puisque cette matière entrera dans la fabrication des films photographiques.
- En 1907, le chimiste belge Léo Bakeland en cherchant à fabriquer une laque artificielle à partir de phénol et de formol, commet une géniale erreur. Il crée le premier plastique entièrement synthétique, le premier thermodurcissable qui garde définitivement sa forme même s'il est chauffé. Cette invention prendra le nom de son père et sera appelée bakélite. On l'utilisera pour fabriquer des téléphones, des postes de radio, des stylos, des lunettes, des poignées de porte et bien d'autres choses encore !
- Après la première guerre mondiale, le pétrole devient une matière première moins chère et plus facile à transformer que le charbon, le bois ou tout ce qui était jusqu'alors utilisé pour produire de la matière plastique. Ce sera le début de la pétrochimie qui donnera naissance à une foule de plastiques aux propriétés multiples.

- Deux ans plus tard naît le polyéthylène qui sera très utilisé pour isoler les lignes téléphoniques et les câbles sous-marins.
- Créé 20 ans plus tôt, le polychlorure de vinyle, mieux connu sous le nom de PVC, connaîtra ses premiers développements industriels.
- Après la seconde guerre mondiale, c'est encore la pénurie, mais c'est surtout le temps de la reconstruction. Il faut produire, et produire vite. On attend des plastiques qu'ils remplissent cette tâche et se substituent aux matériaux tels que le bois, le métal, le verre ou les tissus naturels. Les PVC, nylon, formica, tergal arrivent sur le marché.
- Après les années 70, les chercheurs vont améliorer les procédés de transformation et s'attacher à exploiter toutes les propriétés des plastiques. De nouveaux horizons vont s'ouvrir pour des produits de haute technologie : la santé, les transports, les loisirs, la bureautique, les sports, le conditionnement ^[7].

II- Les polymères :

II-1- Définition :

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères ^[8].

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 ^[8].

Dans la macromolécule suivante $\dots A-A-A-A-A-A \dots = [-A-]_n$ l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils long et souples ». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule $[-A-]_n$ s'appellent polymérisation. Ainsi, l'éthylène $CH_2=CH_2$ (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère) $[-CH_2-CH_2-]_n$. La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour

Le tableau (III-1) présente quelques polymères industriels.

Formule développée du motif monomère	Appellation courante et abréviation normalisée	Noms commerciaux Applications
$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Polyéthylène (PE)	Lactène, Hostalen, Dowlex Sacs plastique (PEHD/PEBD) Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons, films d'emballage, minidoses
$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH_3	Polypropylène (PP)	Appryl, Novolen Films d'emballage alimentaire, bouteilles rigides, intérieur de lave vaisselle, cordes et ficelles
$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ Cl	Polychlorure de vinyle (PVC)	Lacovyl, Vinidur, Vinnolit Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	Polystyrène (PS)	Lacqrène, Novodur, Styrol PS : emballages, pots de yaourt, armoires de toilette, cassettes audio, brosses à dents. PS expansé : emballage, boîtes à oeufs, isolants
$\text{—CH}_2\text{—C—}$ CH_3 C=O O CH_3	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Plexiglas, Altuglas, Lucryl... Plaques pour vitres, globes, feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
$\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	Téflon, Hostaflon Tuyaux, joints et raccords, Robinet et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents

Tableau (III-1) : quelque polymère industriels

L'amorceur choisi doit être soluble dans le monomère et donc, le plus souvent, organosoluble. À titre d'exemple, la méthode est employée pour la synthèse radicalaire du polystyrène. Le polymère est soluble dans son monomère et le milieu demeure homogène. La prépolymérisation, amorcée par un peroxyde organique, est effectuée sous contrôle précis de la température, puis la réaction est poursuivie jusqu'à conversion élevée (70 %) ou même presque complète, en soumettant le *sirop*, dans une série de réacteurs, à un gradient croissant de température. En fin de ligne, le polymère fluidifié est débarrassé du monomère résiduel, extrudé et granulé.

La polymérisation radicalaire en masse du chlorure de vinyle s'effectue, par contre, en milieu hétérogène. La technique demeure analogue, mais le système, prépolymérisé sous pression (température d'ébullition du monomère : -14°C à la pression atmosphérique) jusqu'à 10 à 12 % de conversion, est une suspension de polymère insoluble dans le monomère. Les particules ont une granulométrie déterminée par la vitesse d'agitation dans le prépolymériseur et servent de semences pour la deuxième étape de la polymérisation effectuée en autoclave, sous agitation lente, jusqu'à 75 % de conversion. Le poly(chlorure de vinyle) pulvérulent est ensuite séparé de son monomère par simple dégazage.

Pour certaines applications, la deuxième étape de la polymérisation en masse peut être réalisée *sans agitation*, par simple coulée du sirop prépolymérisé dans le moule approprié, suivie du traitement thermique nécessaire à l'achèvement de la polymérisation [fabrication des plaques de poly(méthacrylate de méthyle), par exemple ^[9].

II-3-3-2- Polymérisation en solution

La polymérisation en solution est effectuée cette fois en présence d'un solvant du polymère, dont le rôle essentiel est de permettre un contrôle de dégagement thermique lors de la réaction. Plusieurs cas devront être distingués suivant que le polymère et l'amorceur sont, simultanément ou non, solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel.

À titre d'exemple, la polymérisation de l'éthylène peut être réalisée en solution dans un solvant hydrocarboné sous une pression de quelques mégapascals, en présence d'amorceurs de type Ziegler, à la condition de maintenir le milieu à une température suffisante pour que le polymère soit dissous (150 à 250°C). Le système catalytique est une suspension résultant de la réaction entre tétrachlorure de titane et l'alkylaluminium. Son activité est très élevée lorsque son support est de la silice ou du chlorure de magnésium par exemple, ce qui évite d'avoir à éliminer les traces demeurant dans le polymère. Le polyéthylène est aisément séparé du monomère résiduel et du solvant par dégazage et évaporation. On notera que le procédé

conduit aussi bien au PE-HD, polyéthylène linéaire de haute densité et fortement cristallin, qu'aux PE-BDL et PE-MDL, copolymères linéaires (de basse et moyenne densités) de l'éthylène avec une α -oléfine (procédés DuPont, Dow, etc.)^[9].

II-3-3-3- Polymérisation en suspension

Dans ce type de polymérisation, le monomère est insoluble dans un milieu dispersant, l'eau en général. L'amorceur n'est soluble que dans le monomère et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse. La viscosité du milieu varie peu pendant la conversion et les échanges de chaleur avec les parois du réacteur se font efficacement tout au long de la polymérisation. On évite la coalescence des gouttelettes (10 à 1 000 μm de diamètre) en cours de polymérisation en utilisant un agent de suspension, généralement un polymère hydrosoluble, et en maintenant une agitation appropriée. En fin de réaction (à taux de conversion élevé), la suspension est lavée et les particules de polymère (diamètre : 0,1 à 1 mm) sont séparées et séchées. À titre d'exemple, ce procédé est industriellement utilisé pour la synthèse radicalaire du polystyrène expansible, ou encore pour celle du poly(chlorure de vinyle), méthode la plus importante en tonnage^[9].

II-3-3-4- Polymérisation en émulsion :

Bien qu'il semble voisin du précédent, ce procédé de polymérisation en est tout à fait différent.

Le monomère, pratiquement insoluble dans le milieu dispersant (eau), est maintenu sous forme d'*émulsion micellaire* grâce à un agent tensioactif et à une agitation adaptée. Le système d'amorçage est soluble dans l'eau et non plus dans le monomère (par exemple, systèmes *rédox*, persulfates, etc.). L'agent émulsifiant (tensioactif anionique, cationique ou non ionique) comporte dans sa molécule une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Il se forme ainsi dans l'eau des agrégats micellaires de molécules d'émulsifiant contenant des monomères dans leur partie hydrophobe. Le monomère sera donc présent sous trois formes :

- ❖ gouttelettes en suspension (« réservoirs ») ;
- ❖ émulsion micellaire ;
- ❖ faible fraction dissoute dans la phase aqueuse.

On admet actuellement que l'amorçage de la polymérisation se produit dans l'eau (nucléation homogène) et que les oligoradicaux formés pénètrent et activent les micelles (figure III-4). Celles-ci s'enrichissent en polymère au détriment des gouttelettes-réservoirs par diffusion du monomère à travers la phase aqueuse. Ces micelles se transforment en particules

contenant du monomère et du polymère et, si leur taille augmente, leur nombre demeure sensiblement constant durant la majeure partie de la polymérisation. Ce procédé permet d'avoir *simultanément* une vitesse et un degré de polymérisation élevés, ce qui n'est pas possible avec les autres méthodes. En fin de réaction, le polymère se présente sous forme d'une émulsion stable de fines particules (latex) qui peut être utilisée telle quelle ou qui peut être coagulée ^[9].

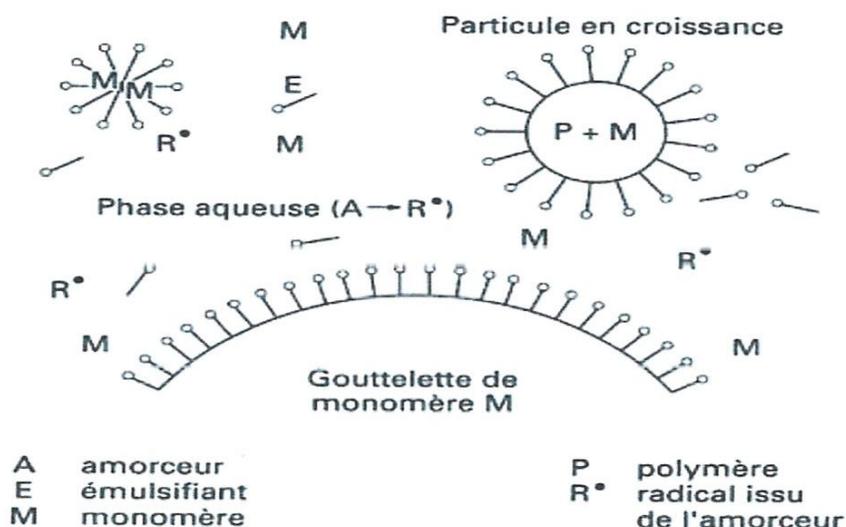


Figure (III-4) : polymérisation en émulsion

Dans ce qui suit, on essaye de détailler un peu la polymérisation en émulsion parce que cette dernière joue un rôle très important dans la synthèse des peintures.

II-4- La polymérisation en émulsion :

II-4-1- Description : Comme il a été dit précédemment, une émulsion comprend le milieu dispersant, le monomère, un amorceur et un tensioactif. L'amorceur est soluble dans la phase aqueuse, et se décompose en radicaux primaires dans cette même phase. Le monomère n'étant pas, ou peu miscible dans l'eau, le tensioactif, en tant qu'agent émulsifiant, permet de mélanger les deux liquides. Le monomère est dispersé dans la phase aqueuse sous forme de petites gouttelettes. Le tensioactif contient des molécules amphiphiles, qui possèdent à la fois une tête polaire hydrophile et une queue hydrophobe. Si les interfaces des gouttelettes de monomère et des particules de polymère sont saturées, les molécules de tensioactif ont

tendance à s'assembler de telle manière que les queues hydrophobes ne soient pas en contact avec l'eau, et forment ainsi des agrégats sphériques, appelés micelles. Le tensioactif joue un rôle prépondérant dans l'émulsion des gouttelettes, mais également dans la stabilisation des particules de polymère formées. Le mécanisme de polymérisation en émulsion est basé sur la représentation de Harkins (1947). D'après cette théorie, trois intervalles peuvent être distingués (Heredia, 2002) ^[12].

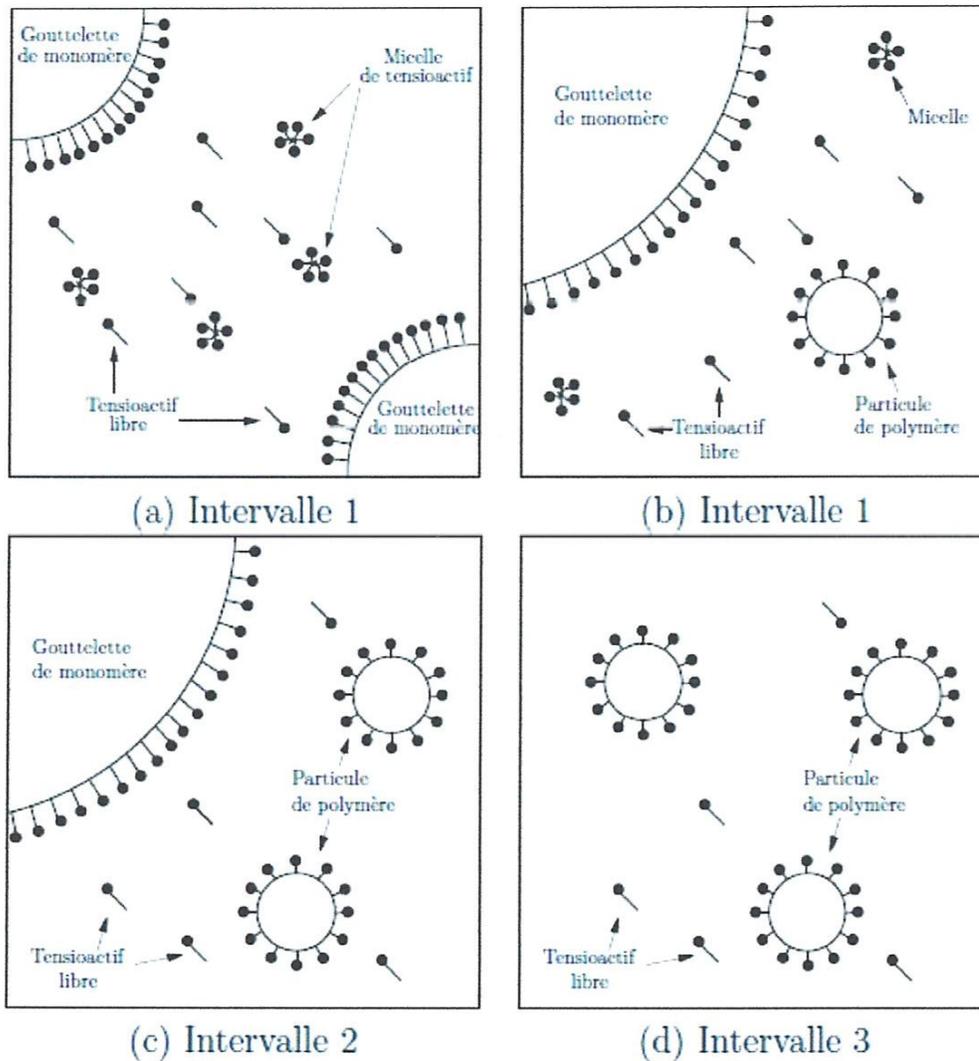


Figure (III-5) : Intervalles de la polymérisation en émulsion

II-4-1-1- Intervalle I

Le système est composé de gouttelettes de monomère qui sont stabilisées par le tensioactif, d'une phase aqueuse dans laquelle on retrouve du tensioactif, du monomère, et des micelles de tensioactif (Figure (III-5) a). L'amorceur également présent en phase aqueuse permet l'amorçage, ainsi est assurée la formation continue de nouvelles particules (Figure (III-

5) b). La nucléation a lieu selon différents mécanismes, et le nombre de particules augmente avec une vitesse de réaction importante. Le tensioactif libre en phase aqueuse et les micelles sont consommés pour stabiliser les particules. La fin de l'intervalle I coïncide avec la disparition des micelles dans la phase aqueuse.

II-4-1-2- Intervalle II

Le tensioactif est principalement adsorbé à la surface des particules, mais se trouve solubilisé dans la phase aqueuse et adsorbé sur les gouttelettes de monomère (Figure (III-5) c). Les particules sont gonflées de monomère, le monomère est diffusé en continu des gouttelettes vers les particules, à travers la phase aqueuse. Les concentrations de monomère en phase aqueuse et dans les particules sont ainsi maintenues à la saturation, la croissance des particules est assurée par une vitesse de réaction constante. L'intervalle II s'achève lorsque les gouttelettes de monomère ont disparu.

II-4-1-3- Intervalle III

La phase aqueuse ne contient plus que des particules (Figure (III-5) d). Le milieu ne contient plus de gouttelette, la concentration en monomère dans les particules, dont le nombre reste constant, décroît jusqu'à la conversion totale, tout comme la vitesse de polymérisation.

II-4-2- Mécanismes de nucléation

II.4.2.1 Nucléation micellaire

Dans la phase aqueuse, les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur réagissent avec le monomère et forment des espèces appelées oligoradicaux. La concentration en tensioactif libre dans la phase aqueuse est supérieure au seuil de concentration micellaire critique (CMC), les micelles capturent des oligoradicaux et deviennent des particules. Ces particules, une fois formées, continuent de croître et sont stabilisées par le tensioactif libre. La nucléation micellaire s'achève lorsque la concentration en tensioactif libre en phase aqueuse est inférieure à la CMC.

II.4.2.2. Nucléation homogène

Les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur propagent dans la phase aqueuse par addition de monomère. Le caractère hydrophobe de ces espèces augmente avec le nombre d'unités de monomère incorporées. Les oligoradicaux peuvent pénétrer dans une particule ou

une micelle, mais à partir d'un certain nombre d'unités incorporées, ils ne sont plus solubles dans la phase aqueuse et précipitent, formant ainsi de nouvelles particules.

II.4.2.3. Nucléation coagulative

Vale et McKenna (2005) insiste sur la stabilité colloïdale insuffisante des particules précurseurs, que la concentration en tensioactif libre soit supérieure ou inférieure à la CMC. Les suspensions sont des systèmes thermodynamiquement instables, les particules se déplacent d'une région de forte concentration vers une autre de faible concentration par diffusion brownienne. En suspension, la surface des particules présente une charge qui influence la stabilité de ces systèmes. Cette charge de surface peut résulter de l'ionisation de groupes fonctionnels présents à la surface des particules, ou de l'adsorption de tensioactif. Les travaux de Derjaguin et Landau (1941) et ceux de Verwey et Overbeek (1948) établissent les fondements de la théorie appelée DLVO, reprenant les initiales des quatre auteurs. La théorie DLVO repose sur l'énergie totale d'interaction entre les particules (V_T), résultant des forces d'attraction (V_A) et de répulsion (V_R). Par convention, l'énergie d'interaction répulsive est positive, et l'énergie d'interaction attractive est négative ^[12].

Pour les systèmes considérés, en polymérisation en émulsion, les interactions entre les particules colloïdales résultent généralement de forces électrostatiques ou de forces stériques. Dans le cas d'une interaction électrostatique, les particules colloïdales portent des charges électriques pour cela elles s'attirent ou se repoussent les unes des autres. La charge des deux milieux continu et dispersif, mais aussi la mobilité des deux phases sont des facteurs qui affectent cette interaction. Pour cette raison, les tensioactifs sont classés selon leur nature hydrophile :

- anioniques : partie hydrophile chargée négativement,
- cationiques : partie hydrophile chargée positivement,
- non ioniques : molécule ne comportant aucune charge nette,

Les forces stériques entre les surfaces des particules de polymère peuvent moduler les forces interparticulaires produisant une force additionnelle stérique répulsive de stabilisation ou une force de déplétion attractive. Le recours à des tensioactifs stérique ou électrostatique permettent d'utiliser ces deux mécanismes pour la stabilisation des colloïdes, préservant l'agrégation des colloïdes.

L'énergie totale d'interaction entre deux particules peut être représentée en fonction de la distance interparticulaire R les séparant « Figure (III-6) ». L'énergie totale d'interaction entre particules (V_T) est donc définie comme la somme de deux phénomènes, les forces d'attraction de Van der Waals (V_A) et les forces de répulsion électrostatiques ou stériques (V_R). En général, cette courbe passe par un maximum (V_{max}) qui constitue une barrière énergétique contre l'adhérence des particules. Comme le montre la figure (III-6), la présence d'un minimum primaire peut entraîner une forte attraction, pour laquelle l'adhérence est principalement irréversible. Dans cet exemple, un minimum secondaire est observé pour une distance interparticulaire plus importante, où les forces d'attraction prédominent, induisant une floculation cette fois réversible [12].

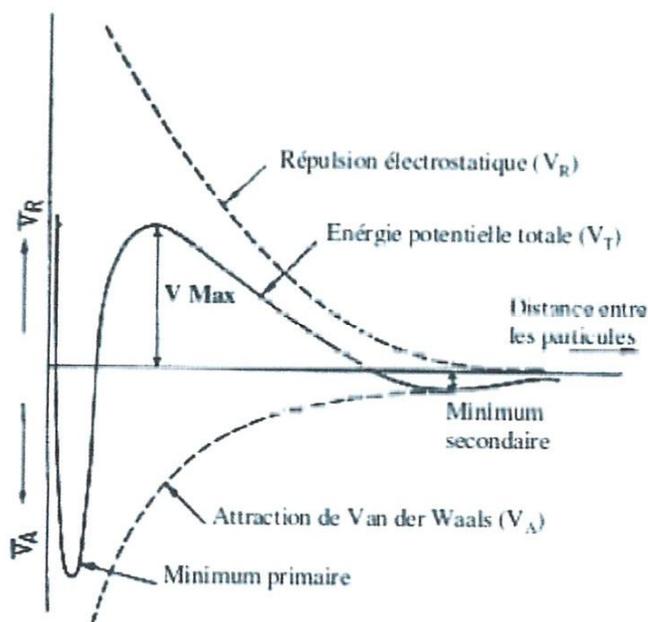


Figure (III-6) : représentation de l'énergie d'interaction suivant le modèle DLVO

En conclusion, il faut retenir que si l'énergie totale d'interaction est élevée, le système est stable. La présence des forces de répulsion diminue l'efficacité de collision, pouvant empêcher l'agrégation. Au contraire, si l'énergie totale est négative, alors les particules sont instables et il y a agrégation des colloïdes.

En polymérisation en émulsion, l'agrégation dite pericinétique due au mouvement brownien n'est pas le seul phénomène évoqué. Le cisaillement orthocinétique engendré par le cisaillement du fluide ou par les forces de gravité, est également abordé. La contribution de

ces deux mécanismes ne s'ajoute pas forcément pour former une coagulation globale, cela dépend _a la fois du milieu et des conditions de mélange, de la taille des particules, du taux de cisaillement et de la stabilité colloïdale. Melis et al. (2000) ont montré que pour les systèmes instables (agrégation rapide), la contribution des deux mécanismes est indépendante et peut donc être ajoutée. En revanche, pour des systèmes stables (agrégation lente), les deux mécanismes sont couplés de manière non linéaire. La prise en compte des deux mécanismes n'est pas triviale.

En général, la coagulation pericinétique est le seul mécanisme pris en compte dans les bilans de population pour les modèles de polymérisation en émulsion. Lors des procédés de polymérisation en émulsion, l'utilisation d'un agitateur de type ancre est supposée limiter le cisaillement ^[12].

II-4-3- Cinétique de polymérisation

Smith et Erwart (1948) s'intéressent aux paramètres qui influencent la cinétique de polymérisation dans les particules : l'entrée des radicaux dans les particules, la désorption de ces espèces vers la phase aqueuse, la propagation du monomère dans les particules et la terminaison par recombinaison.

Le nombre de radicaux dans une particule est déterminé par les vitesses d'adsorption, désorption et terminaison. Smith et Erwart (1948) proposent des expressions de la vitesse de polymérisation au cours de l'intervalle II et distinguent trois cas limites du nombre de radicaux par particule :

- 1- La vitesse de désorption de radicaux dans les particules est élevée, le nombre moyen de radicaux par particule est inférieur à 1.
- 2- La vitesse de désorption des radicaux est inférieure à la vitesse d'adsorption qui est moins importante que la vitesse de terminaison. Le nombre moyen de radicaux par particule est considéré égal à 0.5.
- 3- La vitesse d'adsorption des radicaux est élevée, la vitesse de terminaison est faible. Plusieurs radicaux peuvent coexister, c'est généralement le cas lorsque la particule est de grande taille. Le nombre moyen de radicaux par particule est supérieur à 1.

La polymérisation en émulsion a lieu dans les particules, la compartimentalisation des radicaux influence fortement la cinétique de polymérisation. Pour les systèmes correspondants aux cas 1 et 2, généralement pour la polymérisation de petites particules, il est nécessaire de

différencier les particules qui ne contiennent pas de radicaux et celles qui sont actives, le modèle zéro-un est fréquemment utilisé.

Lorsque le nombre moyen de radicaux par particule est supérieur à 1 (cas 3), toutes les particules contiennent des radicaux, le modèle pseudo-bulk est employé, l'effet de la compartimentalisation est négligeable devant la vitesse d'adsorption des radicaux.

Gilbert (1995) présente en détail, dans son ouvrage, les mécanismes et les modèles, les plus utilisés en polymérisation en émulsion. Vale et McKenna (2005) dans une excellente synthèse sur la modélisation de la distribution de la taille des particules dans les réacteurs de polymérisation, répertorient les travaux de nombreux auteurs et spécifient le type de système considéré par ceux-ci (styrène, acrylate de butyl, etc.), le modèle retenu et les mécanismes pris en comptes ^[12].

CHAPITRE IV
PARTIE PRATIQUE
« MATÉRIELS ET
MÉTHODES

Comme la résine joue un rôle très important dans la fabrication de la peinture le monomère est la base dans la fabrication des résines.

- ❖ **Le monomère** Molécule utilisée pour la synthèse des polymères pouvant être associée à une autre molécule identique (= dimérisée), à deux autres identiques (= trimérisée), à une dizaine de molécules identiques (= oligomérisée) ou à plusieurs centaines de molécules identiques (= polymérisée).

Dans la première partie de notre travail on utilise comme monomère le (2-EHA).

I-1-2 L'acrylate d'éthyle 2-hexyle :

Est un monomère sous forme liquide incolore, irritant, à odeur moisie, et moins toxique que l'acrylate de butyle, sert à la fabrication des polymères.

L'acrylate 2-Ethylhexyl forme des homopolymères et des copolymères. Copolymères de 2-ethylhexyl l'acrylate peut être préparée avec de l'acide acrylique et ses sels, amides et esters, et avec des méthacrylates, acrylonitrile, acide maléique esters, acétate de vinyle, chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, styrène, butadiène, les polyester insaturés et les pétroles de séchage, l'acrylate etc. 2-ethylhexyl est également a matière de base très utile pour des synthèses chimiques, parce qu'il aisément subit des réactions d'addition à une grande variété de composés organiques et inorganiques. La figure (IV-1) présente la structure de L'acrylate d'éthyle 2-hexyle.

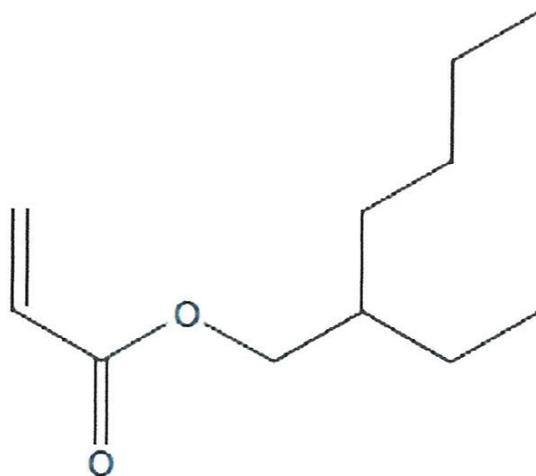


Figure (IV-1) : la structure de 2-EHA

Le tableau (IV-1) présent quelque propriétés physico-chimique du monomère 2-EHA utilisé dans cette étude.

propriété	Masse moléculaire (g/mol)	Masse volumique à 20°C (g/cm ³)	Viscosité à 20°C (CP)	T° _{ebul} (°C)	T _{fus} (°C)	Solubilité dans l'eau (g/100g) à 20°C
Acrylate d'éthyle 2-hexyle	184.3	0.878	1.17	213.5	90	0.01

Tableau (IV-1) : Propriétés physico-chimique de 2-EHA

I-2- préparation de la résine :

Dans notre étude on utilise deux méthodes pour la préparation de résine, une méthode directe pour la synthèse de résine à base de 2-EHA et les deux méthodes directe et pré émulsion pour la synthèse de résine à base de VEOVA.

La préparation de résine à base de 2-EHA par la méthode directe se fait par les étapes suivantes.

I-2-1- Appareillage :

On utilise l'appareillage présenté dans la figure (IV-2) ci-dessous.

- 1- Un bain marie thermostaté (bac en inox)
- 2- Un ballon
- 3- Un couvercle
- 4- Un réfrigérant (serpentin)
- 5- Un agitateur
- 6- Un thermomètre

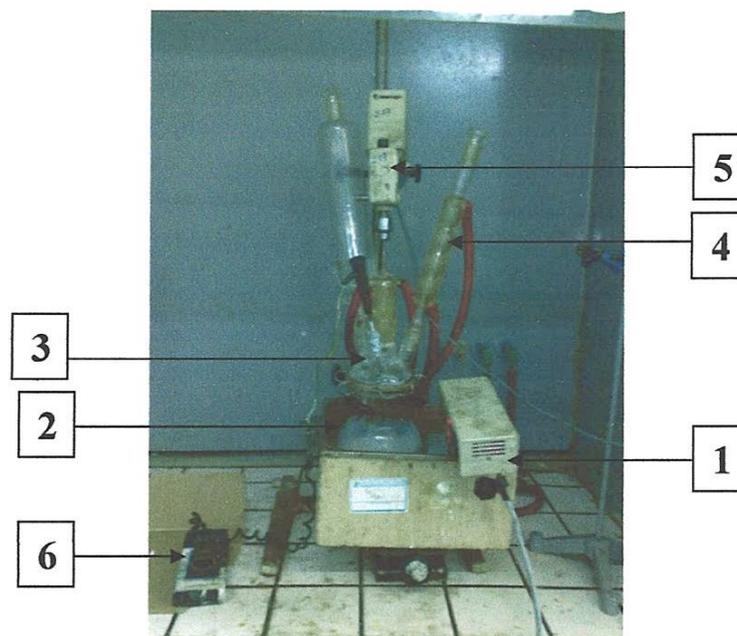


Figure (IV-2) : Le montage utilisé de la préparation des résines

I-2-2-La formule :

La formule utilisée est indiquée dans le tableau (IV-2).

Phases	Substances	Le taux approximativement (%)
1	1- Eau déminéralisée	48.67
	2- Notrosol 250MR	
	3- Carbonate de sodium	
2	4- Helmol 9.5 (tensioactif)	0.9
	5- Secosol	
3	6- Persulfate de K	0.06
4	7- Eau	3.1
	8- Persulfate de K	46.85
5	9- AVM	
	10- 2-EHA (monomère)	

Tableau (IV-2) : la formule de résine à base de 2-EHA méthode directe

I-2-3- Procédure :

On suit les étapes suivantes :

a- Préparation de la phase aqueuse :

- 1- Charger l'eau déminéralisée et mettre l'agitation en marche.
- 2- Charger le natrosol 250 MR
- 3- Charger le bicarbonate de sodium
- 4- Commencer le chauffage jusqu'à 70°C
- 5- Ramener un échantillon de la phase aqueuse pour le contrôle de la viscosité (la viscosité de la phase aqueuse doit être > 160 pois)
- 6- Charger les tensioactifs Helmol 9.5 et secosol (pour éviter la décantation) maintenir palier à 70°C pendant 30 mn.
- 7- Charger le persulfate de potassium (I) après 15min

b- Préparation de mélange monomère :

- 1- Maintenir un palier de température de 70°C pendant 15 min.
- 2- Préparer le mélange monomères (AVM/2-EHA) dans la trémie monomère
- 3- Préparer la solution d'initiation (eau déminéralisé + persulfate de k (II) dans la trémie initiateur pour injecté.

c- La polymérisation :

- 1- Charger les 14.5% du mélange de monomères graduels en 30min
- 2- Maintenir palier 30 min à 70°C.
- 3- Commencer l'introduction de reste du mélange de monomères pendant 4 heures et la solution d'initiateur pendant 4 heures et 30 min
- 4- Enfin un palier à 80°C pendant 1 heure pour réduire au maximum le monomère résiduel.
- 5- Transfert le polymère vers les cuve de stockage après filtration.

III- Synthèse des peintures :

Nous avons utilisé les trois résines préparées auparavant pour obtenir les trois types de peintures qui sont l'objet de notre étude.

III-1- La formule :

La formule utilisé dans la fabrication des peintures reste la même on change seulement la résine, le tableau (IV-6) montre la formule qu'on a utilisée.

	Substances	Poids en(g)
1	Agent mouillant phase eau	1,65
2	Biocide phase eau	
3	Epaississant phase eau	
4	Anti mousse phase eau	
5	Carbonate de calcium DM10*	150
6	Carbonate de calcium DM5*	
7	Titane laque	
8	Eau	127,5
9	W.S	
10	PVA ₃	
11	Solution de soude 15%	0,12

Tableau (IV-6) : la formule utilisé dans la préparation des peintures

III-2- Procédure :

Les étapes de la procédure de la synthèse de peinture à base de 2-EHA sont les suivantes :

- Charger l'eau et l'agent mouillant et mettre l'agitation en marche.
- Charger l'épaississant phase eau sous l'agitation jusqu'à la formation d'un gel.
- Charger les pigments et les charges toujours sous l'agitation (forte) pendant 20 min pour obtenir la finesse.
- Charger le PVA avec une agitation faible.
- Charger whit spirit.
- Charger l'agent fongique.
- Régler le PH avec la solution de soude 15%.
- Ajouter l'anti mousse.

IV- Les méthodes de contrôle

Le but de ces contrôles est la détermination des caractéristiques physico-chimiques d'une résine et d'une peinture pour le respect des normes industrielles. Les techniques utilisées pour le contrôle des résines sont :

- 1- La viscosité
- 2- L'extrait Sec
- 3- Mesure de PH
- 4- Taux de monomères

Les techniques utilisées pour le contrôle des peintures sont :

- 1- La viscosité
- 2- L'extrait Sec
- 3- Ph
- 4- Test de lavabilité
- 5- L'angle de contact (la mouillabilité)
- 6- La stabilité mécanique
- 7- Gel-dégel

IV-1- Mesure de la viscosité :

La viscosité est définie comme étant la mesure de la résistance d'un fluide à l'écoulement. Cette dernière s'effectue à l'aide d'un appareil appelé « viscosimètre BROOKFIELD » (voir la figure :(IV-4))

Objet :

Cette méthode consiste à mesurer la viscosité en poises au moyen d'un viscosimètre Brookfield.

Principe :

Déterminer la viscosité en poises à 20 – 25°C.

Appareillages et produits :

- Viscosimètre Brookfield
- Corps de mesure
- Thermomètre

Mode opératoire :

- 1- Mettre le viscosimètre de niveau

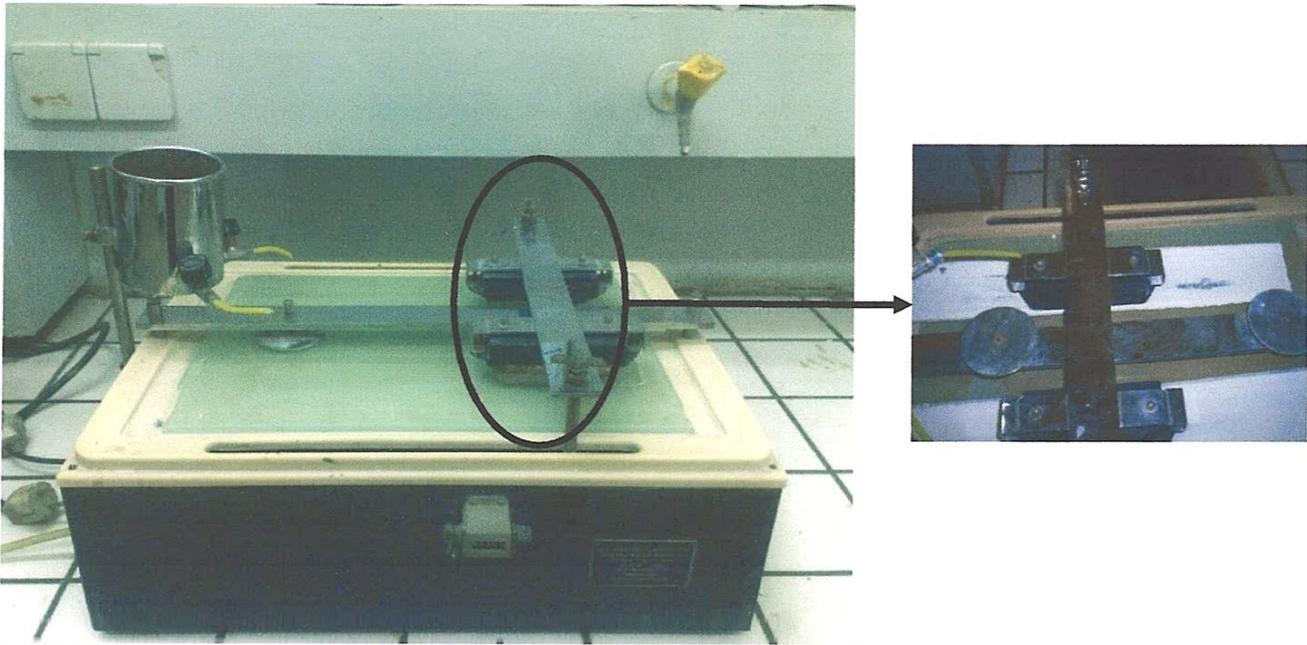


Figure (IV-6): Abrasimètre type Sheen

La figure (IV-7) présente les bonde d'essai après le test.

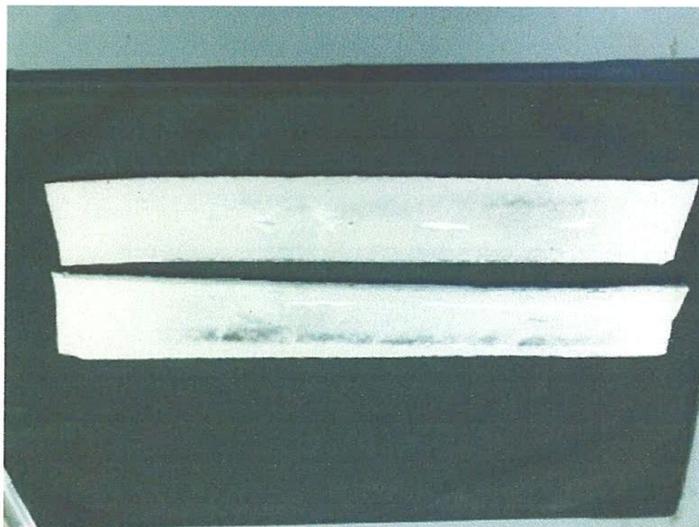


Figure (IV-7) : les bonde d'essai après le test

VI-5- Mouillabilité (l'angle de contact):

La mouillabilité rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface.

Objet :

Cette méthode consiste à contrôler la polarité des interactions à l'interface liquide solide.

Principe :

Déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Appareillage :

- Peinture à tester
- Un applicateur
- Plaque d'essai
- Une appareil photos de haute qualité d'image
- Une seringue
- Eau
- L'éclairage

Mode opératoire :

Appliquer avec l'applicateur un film de peinture sur les plaques d'essai.

Laisser sécher à une température ambiante pendant 7 jours.

Poser la plaque dans une place plate.

Fixer la seringue à la même distance et injecter la même quantité d'eau pour tous les essais.

Fixer l'appareille photo à une place pour bien viser la gouttelette d'eau.

Injecter une gouttelette d'eau

Prendre une photo de gouttelette après 5sec (il faut prendre la photo dans le même temps pour tous les échantillons)

Mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat.

VI-6- Stabilité mécanique :

Cette méthode concerne l'aspect de la peinture et la résistance contre l'agitation induite par une tige qui tourne à une vitesse très rapide.

Mode opératoire :

On élargi une quantité de peinture à haute agitation pour 3min.

On utilise un broyeur d'une grande vitesse. La figure (IV-8) présente le broyeur qui nous avons utilisé.



Figure (IV-8) : Broyeur à haute vitesse d'agitation

VI-7- stabilité gel-dégel :

Cette méthode consiste à contrôler la résistance de la peinture aux changements climatiques.

Mode opératoire :

Poser la même quantité de peinture à tester dans des bouteilles de plastique.

Mettre les échantillons suivant le cycle :

- 24 heures à température de -20°C
- 24 heures à température ambiante

On arrête l'opération dès qu'on constate un changement dans l'état de la peinture

Enregistrer le nombre de cycles.

CHAPITRE V
RESULTATS ET
DISCUSSION

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, on présente les résultats des caractérisations des échantillons synthétisés dans le cadre de cette étude. On commence tout d'abord par la présentation des résultats des caractérisations des résines, ensuite on aborde les résultats des caractérisations des peintures. Pour les résines, on expose les résultats des caractérisations des techniques suivantes : l'extrait sec, la viscosité, le taux de monomère. Pour les peintures, on présente les résultats des caractérisations des méthodes suivantes: l'extrait sec, la viscosité et les tests de lavabilité, la mouillabilité, la stabilité mécanique, la stabilité gel-dégel et le PH.

I- Caractérisation des résines

Dans le cadre de cette étude trois résines ont été développées: Une résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe, une résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe et une résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion.

I-1- l'extrait sec

La technique de l'extrait sec permet de déterminer les matières non-volatiles, entrant dans la composition d'un revêtement, c'est-à-dire les ingrédients qui après séchage constituent le film, principalement les pigments, les charges et les liants. L'extrait sec en volume (%) c'est le volume des ingrédients non volatils (pigment et liant) d'une peinture ou d'un mastic, divisé par le volume total, exprimé en pourcentage. Les extraits secs en volume élevé donnent une couche sèche plus épaisse, résultant en une meilleure opacité et une plus grande longévité : les peintures émulsion sont généralement aux environs de 35% - 45%. Un mastic d'étanchéité de bonne qualité comporte un extrait sec en volume de 70% - 85%.

Le tableau V-1 présente les résultats des caractérisations par la technique l'extrait sec des échantillons: la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe, la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe et la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion. L'échantillon de référence la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe montre un extrait sec de l'ordre de 54 %, c'est une valeur très acceptable au milieu industriel, il est à noter que les normes internationales de l'extrait sec des résines utilisées pour les peinture est de l'ordre de (50 ± 1) . L'échantillon de la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe montre une valeur d'extrait sec de 50 %, c'est une valeur très

proche à celle de l'échantillon de référence. Le troisième échantillon objet de l'étude, la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion montre une valeur d'extrait sec de l'ordre de 51 % c'est une valeur très proche à celle de l'échantillon de référence. Il est à noter que les la résine a base de VEVOA synthétisées par méthode directe ou par méthode pré émulsion montrent des propriétés d'extrait sec conformément aux normes internationales de l'industrie des peintures, ce qui encourage le développement de la peinture à base de VEOVA. On prévoit que les peintures préparées à base de VEOVA donnent une couche sèche épaisse, résultant en une meilleure opacité et une plus grande longévité.

Les substances	L'extrait sec (%)
Résine à base de 2-EHA méthode direct	54 %
Résine à base de VEOVA méthode direct	50 %
Résine à base de VEOVA méthode pré émulsion	51 %
Les normes	50 ± 1

Tableau (V-1) : les résultats de l'extrait sec

I-2- Viscosité :

La viscosité est défini comme étant la mesure de la résistance d'un fluide à l'écoulement. Cette dernière s'effectue à l'aide d'un appareil appelé « viscosimètre BROOKFIELD ». Les mesures de la viscosité ont été effectuées à une température de 20 – 25°C. Le tableau (V-2) indique les résultats de la viscosité des échantillons: la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe, la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe et la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion. L'échantillon de référence montre une viscosité de 8 pois, une valeur souvent obtenue dans le laboratoire de recherche et développement de l'ENAP pour cet échantillon. La résine à base VEVOA Synthétisée par la méthode directe ou la méthode pré émulsion indique une viscosité de 4 et 2 pois respectivement. Le changement du monomère de 2-EHA au VEVOA provoque une baisse de viscosité. Il est à noter que le changement de la méthode de synthés de la méthode directe à la méthode pré émulsion, pour les résines à base de VEOVA n'induit pas un changement significatif.

Les substances	La viscosité en pois
Résine à base de 2-EHA méthode direct	8
Résine à base de VEOVA méthode direct	4
Résine à base de VEOVA méthode pré émulsion	2

Tableau (V-2) les résultats de la viscosité

I-3- Taux de monomère :

Cette méthode permet de déterminer le résidu de monomère de vinyl $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ dans les dispersions de PVA. La mesure du taux de monomère permet de connaître la quantité de monomère qui n'a pas réagi. Le tableau (V-3) présente le taux de monomère pour les trois échantillons objet de l'étude. Le taux de monomère de la résine à base de 2-EHA méthode direct est de 0.49, c'est une valeur dans les normes de l'industrie des peintures (< 0.5). La résine à base de VEOVA méthode direct montre une valeur de taux de monomère de l'ordre de 0.79 et la résine à base de VEOVA méthode pré émulsion présente une valeur de taux de monomère de 0.59. On constate que le taux de monomère des résines à base de 2-EHA est plus faible que celui des résines à base de VEOVA.

Les substances	Le taux de monomère
Résine à base de 2-EHA méthode direct	0.49
Résine à base de VEOVA méthode direct	0.73
Résine à base de VEOVA méthode pré émulsion	0.59
Les normes	< 0.5

Tableau (V-3) les résultats du taux de monomère

I-4- Le PH :

Dans le tableau (V-4), on présente le PH des différentes résines synthétisées lors de ce travail de recherche. Toutes les valeurs de PH sont de l'ordre de 4-5, ces valeurs sont dans les normes pour les résines destinées à la fabrication des peintures. Le changement du monomère de 2-EHA vers le VEOVA n'affecte pas le PH de la résine résultante. On constate également que le changement de la méthode de synthèse d'une méthode directe à une méthode pré émulsion pour le monomère VEOVA ne provoque aucun changement de PH.

Les substances	Le PH
Résine à base de 2-EHA méthode direct	4 – 5
Résine à base de VEOVA méthode direct	4 – 5
Résine à base de VEOVA méthode pré émulsion	4 – 5
Les normes	4 – 5

Tableau (V-4) les résultats de PH

II- Caractérisation des peintures :

A partir des résines qu'on a développées on distingue trois types des peintures : peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe, peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe et peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion. Ces peintures ont été caractérisée par les méthodes : l'extrait sec, la viscosité et les tests de lavabilités, la mouillabilité, la stabilité mécanique, la stabilité gel-dégel et le PH.

II-1- Extrait sec :

Pour les peintures, l'extrait sec est la partie solide du feuil de peinture. La partie volatile, les solvants et les diluants sont évaporés quand le film de peinture est devenu solide. L'extrait sec mesure la quantité de matière solide déposée sur une surface pour une épaisseur donnée.

Le tableau (V-5) présente les résultats des caractérisations par la technique l'extrait sec des échantillons: peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe, peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe et peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion.

L'échantillon de référence est la peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe donne un extrait sec de l'ordre de 60 %, c'est un résultat généralement acceptable par rapport aux normes internationales de l'extrait sec des peinture qui est de l'ordre de (57 ± 1) . Le deuxième échantillon de peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe donne une valeur d'extrait sec de l'ordre de 61 %, qui est très proche à celle de l'échantillon de référence. Le troisième échantillon, qui présente la peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion a donné l'autre un extrait sec très proche à celle de l'échantillon de référence de l'ordre de 59 %.

Les substances	L'extrait sec
Peinture à base de 2-EHA méthode direct	60
peinture à base de VEOVA méthode direct	61
Peinture à base de VEOVA méthode pré émulsion	59
Les normes	57 ± 1

Tableau (V- 5) : les résultats de l'extrait sec pour les peintures

II-2- Viscosité :

La viscosité est la propriété d'un fluide à résister plus ou moins aux forces qui déplacent les unes par rapport aux autres les particules qui le constituent. Le degré de viscosité conditionne l'écoulement des fluides le long des parois. Plus les molécules sont grandes et surtout longues, plus la viscosité est grande (sauf si d'autres phénomènes interviennent). La viscosité se mesure en Poise. Une Poise est égale à 0,1 Pascal par seconde ($1\text{Po}=10^{-1}\text{Pa.s}^{-1}$).

Le tableau (V-6) indique les résultats de la viscosité des trois échantillons des peintures. le premier échantillon qui présente la peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA méthode directe donne un résultat de 310 pois c'est une valeur un peu loin par rapport aux normes

internationales de la viscosité des peintures est de l'ordre de (250 ± 25) , bien que le deuxième échantillon qui est la peinture obtenue par la résine à base de VEOVA par une méthode directe montre une valeur différent à la résultat de l'échantillon de référence de l'ordre de 250 pois, c'est une excellente valeur et qu'est sur les normes international de la viscosité des peintures. Le troisième échantillon de peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion montre une valeur de viscosité de l'ordre de 282.5 pois différent au résultat d'échantillon de référence et très proche aux normes et le résultat de deuxième échantillon.

Il est à noter que les peintures obtenues par la résine à base de VEVOA synthétisées par méthode directe ou par méthode pré émulsion montrent des propriétés de viscosité convenable et dans les normes de cette industrie.

Les substances	La viscosité en pois
Peinture à base de 2-EHA méthode direct	310
Peinture à base de VEOVA méthode direct	250
Peinture à base de VEOVA méthode pré émulsion	282.5
Les normes	250 ± 25

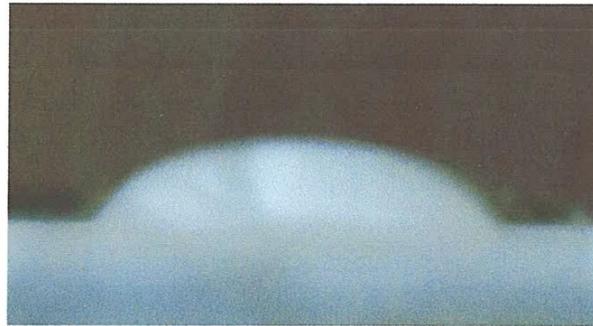
Tableau (V-6) les résultats de la viscosité

II-4 Angle de contact:

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat. La mesure de l'angle de contact permet la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface. La Figure (V-1) montre les angles de contact des échantillons: peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA synthétisée par une méthode directe, peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe et peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion. L'angle de contact de l'échantillon de référence peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA synthétisée

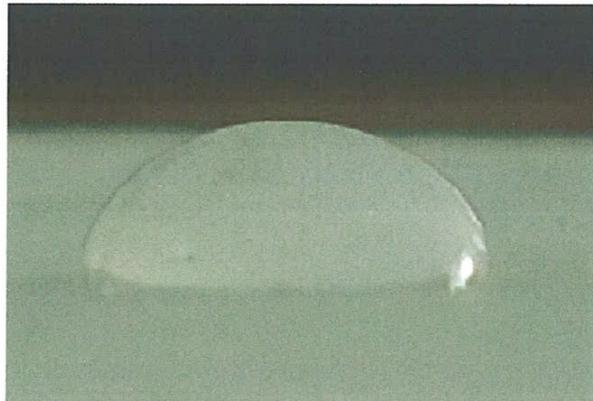
par une méthode directe est de l'ordre de 60° , ce que signifie que cette peinture procure un film relativement hydrophobe. La peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe a un angle de contact de 80° , ce qui indique que cette peinture donne un film très hydrophobe, le caractère hydrophobe de ce film est dû au VEOVA qui est à la base un monomère très hydrophobe. La peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion fournit un film par hydrophobe avec un angle de contact de 64° , on constate que la méthode de fabrication a un rôle dans le caractère hydrophobe /hydrophile de la peinture.

- L'angle de contact est : 60°



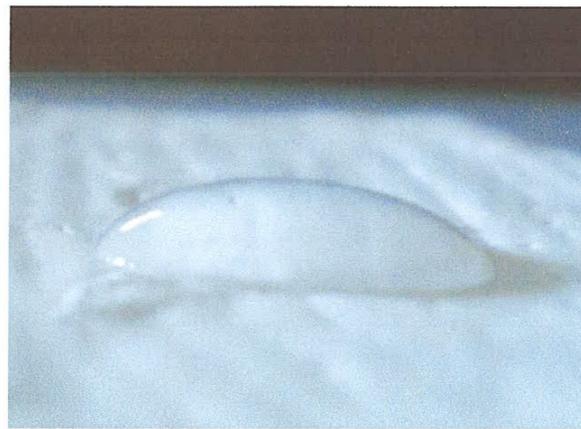
La gouttelette d'eau appliquée sur la peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA méthode directe

- L'angle de contact est : 80°



La gouttelette d'eau appliquée sur la peinture obtenue par la résine à base de VEOVA

- L'angle de contact est : 64°



La gouttelette d'eau appliquée sur la peinture obtenue par la résine à base de VEOVA méthode pré émulsion

Figure (V-1) : les angles de contact des 3 échantillons de peinture

II-5- test de la lavabilité :

La résistance à la lavabilité (brossabilité) est sans doute une des propriétés plus importantes pour une peinture. Cette méthode consiste à contrôler la résistance à la lavabilité d'un film de peinture.

Si le film de peinture résiste à 1000 cycle (et plus), la peinture est considérée comme résistante à la lavabilité. Le tableau (V-7) présente les résultats de la lavabilité. D'après les résultats obtenus lors des essais, nous avons constaté que le premier échantillon de peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA par la méthode directe donne un résultat de 700 cycles, c'est une résistance faible par rapport aux normes exigés, on note que l'angle de contact du film obtenu à partir de cette peinture est de 60° . Le deuxième échantillon de peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par la méthode directe montre une résistance de 1200 cycles, c'est un très bon résultat, largement meilleurs que le résultat du premier échantillon et très proche à les résultats des peintures résistantes. L'excellent résultat de lavabilité de la peinture à base de VEOVA synthétisée par méthode directe est du principalement aux caractères hydrophobe, on rappelle que l'angle de contact de du film obtenu à partir de cette peinture est de 80° (voir section II-4). Le caractère hydrophobe de cette peinture est du au monomère Vinyl ester of Versaticacid (VEOVA) qui est très hydrophobique. Le VEOVA est hydrophobe, il n'a pas la capacité de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Il est aussi souvent apolaire, ou de faible polarité, ce qui signifie qu'il ne peut pas faire d'interactions électrostatiques avec l'eau, de type dipôle permanent/dipôle permanent (l'eau étant très polaire, elle cherche à interagir avec des molécules polaires). En d'autre terme la peinture à base de VEOVA repousse les gouttelettes d'eau et ne permet pas l'introduction des molécules d'eau à l'intérieur de la microstructure de la peinture et cela influe positivement la lavabilité de la peinture. Cette hydrophobie du monomère Vinyl ester of Versatic acid (VEOVA) est du à la composante Versatate qui est tres hydrophobique et procure un encombrement stérique. Il est à noter que le Versatate joue le rôle de parapluie dans le VEOVA. En plus de l'hydrophobie de la Versatate, il est extrêmement stable à l'hydrolyse alcalines, protège les groupes acétates adjacents de l'hydrolyse et il a une distribution aléatoire.

Il faut noter que le monomère VEOVA est:

- 1- Hydrophobique
- 2- Répulsif à l'eau
- 3- Faible tension de surface
- 4- Résistant aux UV
- 5- Résistant aux alcalins
- 6- Protection stérique des groupes adjacents

Ces caractéristiques du VEOVA le rendent un excellent candidat pour former une résine utilisable dans des peintures résistante et durable.

Le troisième échantillon de peinture donne un résultat de 150 cycles, c'est un résultat très faible par rapport aux deux premiers échantillons. Il faut noter que l'angle de contact du film obtenu à partir de cette peinture est très faible, il est de l'ordre de 64°. On constate qu'il y a une relation entre l'angle de contact et la lavabilité. Plus l'angle de contact est élevé plus la surface est hydrophobe et plus la peinture est résistante à la lavabilité. On remarque que la méthode directe produise des peintures à base de VEOVA nettement plus résistante à la lavabilité que les peintures à base de VEOVA par méthode pré émulsion. On constate que la méthode de synthèse jouent un rôle primordial sur les caractéristiques de lavabilité de la peinture.

Les substances	Le nombre de cycle
Peinture à base de 2-EHA méthode direct	700
Peinture à base de VEOVA méthode direct	1200
Peinture à base de VEOVA méthode pré émulsion	150
Les normes	1000 cycle (et plus)

Tableau (V-7) résultats de la lavabilité

II-6- Stabilité mécanique :

D'après ce qu'on a remarqué les trois échantillons de peinture restent stables après l'application de ce test et il y a aucune gélification.

Le changement du monomère de 2-EHA vers le VEOVA n'affecte pas la stabilité mécanique de la peinture résultante. On constate également que le changement de la méthode de synthèse d'une méthode directe à une méthode pré émulsion pour le monomère VEOVA ne provoque aucun changement de la stabilité mécanique.

II-6- Stabilité gel- dégel :

La figure (V-2) qui présente l'état des deux échantillons après 3 cycles. Le premier échantillon (référence) une peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA synthétisée par la méthode directe, le deuxième échantillon la peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe. Après trois cycles on remarque qu'il y a un changement (décantation) dans l'état de l'échantillon de peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA méthode directe bien qu'il n'y a aucun changement au niveau du deuxième échantillon. On constate que la peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe est plus stable que l'échantillon de référence.

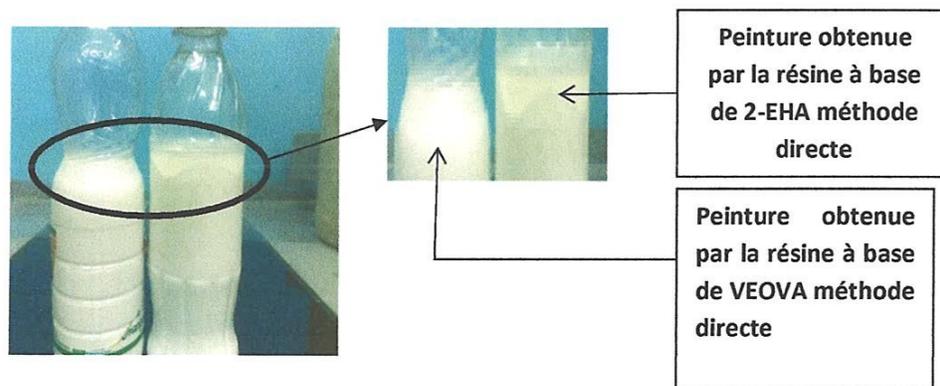


Figure (V-2) l'état des échantillons après trois cycles

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce projet de mémoire est le développement d'une peinture durable, résistante à lavabilité de haute qualité et concurrentielle au niveau du marché national et international. Dans le présent travail, on a contribué à l'amélioration de la qualité de la peinture à l'ENAP (entreprise nationale Algérienne de peinture).

Plusieurs composants entrent dans la préparation de la peinture : les charges, les pigments, les solvants, les additifs et la résine (liant). La résine appelée également liant ou polymère constitue l'élément essentiel de la peinture. À l'ENAP, le polymère utilisé pour la production des peintures est à base du monomère l'acrylate d'éthyle 2-hexyle (2-EHA). L'inconvénient des peintures obtenues par la résine à base de 2-EHA est la courte durée de vie et la faible résistance à la lavabilité, deux paramètres d'extrême importance pour la production d'une peinture de haute qualité. Afin d'atteindre l'objectif de cette mémoire soit le développement d'une peinture durable est résistante à lavabilité, on a proposé une nouvelle approche qui consiste à développer une résine à base d'un monomère hydrophobique et ensuite on a préparé une peinture à base de cette résine. L'un des monomères hydrophobes c'est Vinyl ester de Versatic acide (VEOVA), ce monomère a des propriétés impressionnantes citées comme suit : hydrophobiques, répulsif à l'eau, faible tension de surface, résistant aux UV.

Dans ce projet de recherche, on propose deux stratégies pour atteindre les objectifs visés. La première stratégie consiste à développer une résine à partir du VEOVA par méthode directe, ensuite la préparation d'une peinture à base de cette résine. La deuxième stratégie se résume dans la préparer une résine à partir du VEOVA par méthode pré émulsions, ensuite la mise en place d'une peinture à base de cette résine. Afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, un ensemble de techniques de caractérisation a été utilisé. Les résines développées lors de ce travail ont été caractérisées par plusieurs méthodes telle que: l'extrait sec, la viscosité, le taux de monomère. Les peintures préparées ont été caractérisées par les techniques suivantes: l'extrait sec, la viscosité, l'angle de contact, les tests de lavabilités, tests de stabilité mécaniques et les tests de stabilité gel- dégel. Les conclusions relatives à chaque stratégie sont résumées dans ce qui suit :

Conclusion Générale

Stratégie 1: Développement de la résine à partir du monomère VEOVA par méthode directe suivi par la préparation de la peinture à base de cette résine:

La résine synthétisée à partir du monomère VEOVA par méthode directe montre une valeur d'extrait sec de 49.9%, c'est une valeur quasi-similaire aux normes internationales qui sont de (50 ± 1) . Il est à noter que l'extrait sec du monomère à base de 2-EHA utilisé à l'ENAP est de 53,9%, on a constaté une amélioration de la valeur de l'extrait sec en substituant le 2-EHA par le VEOVA. La résine à base de VEOVA méthode directe montre une viscosité de 4 pois, une valeur souvent trouvée pour les résines à l'ENAP. Le taux de monomère de la résine objet de l'étude est de 0.73 et le PH de cette résine est de 4-5. Les propriétés de la résine à base du VEOVA par méthode directe sont dans les normes internationale de l'industrie des peintures, ce que nous encourage à synthétiser une peinture à base de cette résine.

Cette peinture a montré des caractéristiques intéressantes. L'extrait sec de cette peinture est de 60.8%, une valeur proche de la norme internationale qui est de 57 ± 1 . La viscosité de la peinture à base de VEOVA est quasi idéale est de 250 pois, les normes internationale de cette industrie est de 250 ± 25 . On note que la peinture produite à l'ENAP à base de 2-EHA montre une viscosité de 310 pois relativement divergente des normes. La peinture de référence préparée à l'ENAP montre un angle de contact est de 60° par contre la peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe a un angle de contact de 80° , ce qui indique que la peinture préparée dans le cadre de ce travail donne un film très hydrophobe. Ce résultat est de d'extrême importance, cela signifie que le monomère VEOVA qui est très hydrophobe a transmis cette propriété à la peinture.

La résistance à la lavabilité (brossabilité) est l'une des propriétés plus importantes pour une peinture. Si le film de peinture résiste à 1000 cycles (et plus), la peinture est considérée comme résistante à la lavabilité. La résistance à la lavabilité de la peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA par la méthode directe (peinture produite à l'ENAP) donne un résultat de 700 cycles, c'est une résistance faible par rapport aux normes exigées pour une peinture de haute qualité. La peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par la méthode directe montre une résistance à lavabilité de 1200 cycles, c'est un très résultat intéressant, largement meilleurs que le résultat de la peinture obtenue par la résine à base de 2-EHA et dans la gamme des résultats des

Conclusion Générale

peintures résistantes. L'excellent résultat de lavabilité de la peinture à base de VEOVA synthétisée par méthode directe est du principalement au caractère hydrophobe, on rappelle que l'angle de contact de du film obtenu a partir de cette peinture est de 80°. Le caractère hydrophobe de cette peinture est du au monomère Vinyl ester of Versatic acid (VEOVA). La peinture à base de VEOVA préparée par méthode directe repousse les gouttelettes d'eau et ne permet pas l'introduction des molécules d'eau à l'intérieur de la microstructure de la peinture et cela influe positivement la résistance à la lavabilité de la peinture. Cette hydrophobie du monomère Vinyl ester of Versatic acid (VEOVA) est du à la composante Versatate qui est très hydrophobique et procure un encombrement stérique. Il est à noter que le Versatate joue le rôle de parapluie dans le VEOVA.

La peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe a passé avec succès les tests de stabilité mécanique, et a montré un excellent résultat au test de gel-dégel, ce qui signifie que cette peinture est durable même aux conditions climatiques extrêmes. On note la peinture à base de 2-EHA a montré des résultats assez modestes au test de gel-dégel.

Comme conclusion aux résultats de cette stratégie, La peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode directe est une peinture durable, résistante à la lavabilité et convenable même aux conditions climatiques extrêmes. Cette peinture est de loin meilleure que celle produite en l'ENAP à base du monomère 2-EHA.

Stratégie 2: Développement de la résine à partir du monomère VEOVA par méthode pré émulsion suivi par la préparation de la peinture à base de cette résine:

La résine synthétisée à partir du monomère VEOVA par méthode pré émulsion montre des valeurs d'extrait sec, de taux de monomère et de PH très proches à celles de la résine à base de 2-EHA, tous ces paramètres sont dans les normes de l'industrie de la peinture. La viscosité de la résine synthétisée à partir du monomère VEOVA par méthode pré émulsion est de 2 poises, c'est une valeur très faible.

La résine synthétisée à partir du monomère VEOVA a été utilisée pour la fabrication d'une peinture. Cette peinture présente une valeur d'extrait sec de 59,6 une valeur très proche des normes de l'industrie. La viscosité de cette peinture est de 282,5 poises une valeur relativement élevée par rapport aux normes, ce qui signifie que les molécules de

Conclusion Générale

cette peinture sont relativement grandes et longues. Cette peinture a montré une bonne stabilité mécanique. L'angle de contact de cette peinture a été mesuré. Il est de l'ordre de 64° ce qui signifie que cette peinture est moins hydrophobe que la peinture à base de la résine synthétisée par méthode directe. La peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par la méthode pré émulsion montre une résistance à la lavabilité de 150 cycles, c'est une performance très faible. Cette peinture, ne peut être une peinture de haute qualité.

Comme conclusion aux résultats de cette stratégie, la peinture obtenue par la résine à base de VEOVA synthétisée par une méthode pré émulsion montre une très faible résistance à la lavabilité. Dans cette étude, on a constaté que la polymérisation du monomère VEOVA par la méthode directe produise une résine plus adaptée à la préparation d'une peinture résistante à lavabilité que la polymérisation par la méthode pré émulsion. La méthode de polymérisation joue un rôle primordial dans sur les caractéristiques et la qualité de la peinture.

En conclusion générale, l'objectif du projet de thèse a été atteint et une peinture durable résistante à lavabilité a été développée, c'est la peinture obtenue par la résine à base du monomère VEOVA synthétisée par une méthode directe. On recommande vivement à l'ENAP de procéder à la production de cette peinture et la mise en place d'une plateforme technologique pour le développement et l'amélioration ce type de peinture.

**LES RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Document interne de l'ENAP SOUK-AHRAS.
- [2]: Mémoire de fin d'étude. Amélioration de la qualité de la peinture ENAP par application d'une nouvelle formule du liant. 2009.
- [3] : A.NDER.R « Guide des peintures des conceptions » Tom I .2005.
- [4] : ED 955 AIDE-MEMOIRE THECHNIQUE. Peinture en phase aqueuse INRS. 2006
- [5] : I.CLEUET. Peintures industriclle au pistolet application à la carrosserie.
- [6] : M^{me} BEN SUILEH. Cours master. Peintures et vernis. 2010
- [7] : S.Platel, R.Gillard, Technologie de la peinture ; Paris, 1983
- [8] : E.N.A.P; Chimie générale des résine et émulsion ; Manuel industriel, 2003.
- [9] : Technique de l'ingénieur
- [10]: FLORY (P.J).Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, 14 edition (1990)
- [11]: KANKARE. J ET KPILA E.L. In-situ Conductance Measurement during Eléctropolymérisation. Chem (1992)
- [12]: Bruno DA SILVA. Thèse : Contribution au contrôle de la distribution de la taille des particules lors d'un procédé de polymérisation en émulsion. Université Claude Bernard Lyon 1. 2008.