

N° d'ordre 4619

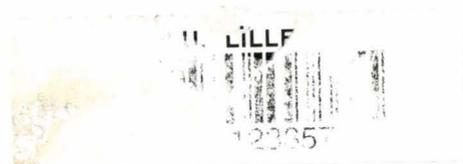
Thèse confidentielle jusqu'au 29/11/97

**THESE***présentée à***L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE***Pour obtenir le grade de***DOCTEUR DE L'UNIVERSITE****Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE***Par***Valérie DEL NERO - LEGENDRE****ETUDE DU MECANISME D'ACTION DES DECAPANTS  
SOLVANTES POUR PEINTURES.****APPLICATION AU DEVELOPPEMENT DE FORMULATIONS  
AQUEUSES***Soutenue le 29 novembre 1995**Devant le jury composé de*

**Mrs A. LABLACHE**  
**T.Q. N'GUYEN**  
**A. TOUSSAINT**  
**J. M. AUBRY**  
**X. COQUERET**  
**J. P. LALLIER**

**Président**  
**Rapporteurs**

**Examineurs**



*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur J.M. AUBRY. Je tiens à remercier très sincèrement toutes les personnes qui m'ont aidée dans mon travail de recherche :*

- La Société ELF-ATOCHEM, pour ses supports technique et financier.*
- Monsieur J.P. LALLIER, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet de thèse. Je lui suis extrêmement reconnaissante d'avoir accepté de siéger dans ce jury.*
- Monsieur le Professeur J.M. AUBRY, pour la gentillesse avec laquelle il m'a accueillie dans son laboratoire, pour ses marques d'encouragement et pour les précieux conseils qu'il a toujours su m'apporter.*
- Madame M.J. MARTI, pour la disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard à tout instant. Par son aide constante, ses conseils judicieux et son amitié, elle a beaucoup contribué à l'achèvement de ce travail.*
- Monsieur le Professeur J.P. HUVENNE et Mademoiselle N. DUPUY, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et initiée à l'IRTF-ATR.*
- Madame S. ORTEGA et Monsieur P. VERNIN, de la Société ELF-ATOCHEM pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.*
- Monsieur R.P. EUSTACHE et Monsieur L. MURINO, du CERDATO, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire d'études des matériaux.*
- Monsieur J.C. KEUCK de la société SPCA et Monsieur J. CHUQUET de la société International Celomer, pour leur collaboration.*
- Monsieur M. BOURREL, du GRL, pour ses conseils dans le domaine des microémulsions.*
- Tout le personnel et mes amis du laboratoire, qui d'une manière ou d'une autre, m'ont apporté une aide précieuse, tant sur le plan scientifique qu'humain.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à :*

*- Monsieur X. COQUERET*

*- Monsieur A. LABLACHE*

*- Monsieur T.Q. N'GUYEN*

*- Monsieur A. TOUSSAINT*

*qui me font l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse.*

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	<b>p 1</b>
<b>Chapitre I : DECAPAGE CHIMIQUE DES PEINTURES</b>	
<b>A) Rôle du décapage</b>	<b>p 7</b>
<b>B) Les différentes techniques de décapage</b>	<b>p 9</b>
1) Le décapage thermique	
2) Le décapage mécanique	
3) Le décapage chimique	
<i>a) Décapants alcalins</i>	
<i>b) Décapants acides</i>	
<i>c) Décapants solvantés</i>	
<b>C) Décapants à base de solvants</b>	<b>p 12</b>
1) Rôle des constituants	
2) Formulations à base de produits chlorés	
3) Etude d'une formulation exempte d'hydrocarbures chlorés	
4) Facteurs influençant le décapage	
<i>a) La peinture</i>	
<i>b) Le support</i>	
5) Mécanisme d'action des décapants	
<b>D) Solutions alternatives au dichlorométhane : bibliographie et déformulation</b>	<b>p 18</b>
1) Déformulation des décapants	
<i>a) Stratégie de déformulation</i>	
<i>b) Déformulation d'un décapant : Véraline</i>	
<i>c) Etude des décapants disponibles avant le 1/07/94</i>	
<i>d) Décapants commercialisés après le 1/07/94</i>	
2) Principaux solvants de substitution au dichlorométhane (bibliographie)	
<b>D) Partie expérimentale</b>	<b>p27</b>
<b>Chapitre II: POUVOIR DECAPANTS DES SOLVANTS ORGANIQUES</b>	
<b>A) Choix des solvants et des tests de décapage</b>	<b>p 29</b>
<b>B) Décapage de peintures et vernis gras public de types acrylique et glycérophthalique</b>	<b>p 31</b>
1) Pouvoir décapant des solvants purs	
<i>a) Principaux résultats</i>	
<i>b) Interprétation en fonction de paramètres physico-chimiques</i>	
2) Décapage par des mélanges à base de DMSO	

<b>C) Décapage d'une peinture industrielle : la peinture époxy cataphorèse</b>	<b>p 41</b>
1) Décapage par les solvants purs	
a) <i>Résultats</i>	
b) <i>Interprétation en fonction de paramètres physico-chimiques</i>	
2) Pouvoir décapant de mélanges à base de DMSO	
a) <i>Effet de synergie</i>	
b) <i>Prévision du pouvoir décapant par les paramètres de Hildebrand et de Dimroth</i>	
c) <i>Comparaison de l'efficacité des solvants testés avec des décapants aéronautiques</i>	
<b>D) Décapage de peintures aéronautiques de type polyuréthane</b>	<b>p 51</b>
<b>E) Conclusion</b>	<b>p 54</b>
<b>F) Partie expérimentale</b>	<b>p 55</b>
<b>ANNEXE I</b>	<b>p 57</b>

### **Chapitre III : MOUILLAGE ET GONFLEMENT DES FEUILS DE PEINTURES PAR LES SOLVANTS**

<b>A) Interface solide-liquide : Mouillabilité</b>	<b>p 75</b>
1) Principe	
2) Composantes polaires et dispersives des feuil de peintures	
3) Tension superficielle critique des solides	
<b>B) Gonflement de films libres de peintures par les solvants</b>	<b>p 80</b>
1) Généralités sur le gonflement	
a) <i>Paramètre de solubilité</i>	
b) <i>Théorie de Flory-Huggins</i>	
2) Gonflement de films glycérophtaliques	
a) <i>Par les solvants purs</i>	
b) <i>Par des mélanges DMSO/cosolvants</i>	
3) Gonflement de films polyuréthanes	
a) <i>Par les solvants purs</i>	
b) <i>Par des mélanges DMSO/cosolvants</i>	
<b>C) Conclusion</b>	<b>p 97</b>
<b>D) Partie expérimentale</b>	<b>p 98</b>
<b>ANNEXE II</b>	<b>p 99</b>

## Chapitre IV : DIFFUSION DES SOLVANTS ORGANIQUES A TRAVERS UN FEUIL DE PEINTURE

<b>A) Généralités sur la diffusion</b>	<b>p 102</b>
1) Modélisation mathématique	
2) Méthodes expérimentales	
<i>a) Méthode gravimétrique</i>	
<i>b) Méthode spectroscopique</i>	
<i>c) La pervaporation</i>	
<b>B) Etude de la diffusion par le Résomat ou appareil de Dibbern</b>	<b>p 107</b>
1) Principe et instrumentation	
2) Diffusion des solvants purs	
3) Diffusion de mélanges alcool benzylique/anisole	
4) Conclusion	
<b>C) Diffusion suivie par IRTF-ATR</b>	<b>p 115</b>
1) Principe de la méthode	
2) Les cellules de mesure	
3) Diffusion des solvants	
<i>a) Film acrylique</i>	
<i>b) Film glycérophtalique</i>	
4) Conclusion	
<b>D) Mesures de sorption par gravimétrie</b>	<b>p 122</b>
<b>E) Conclusion</b>	<b>p 124</b>
<b>F) Partie expérimentale</b>	<b>p 126</b>

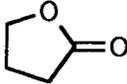
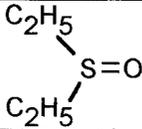
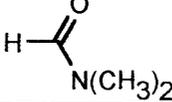
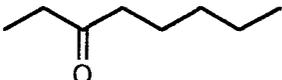
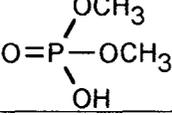
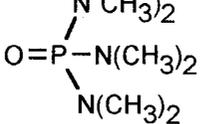
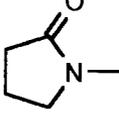
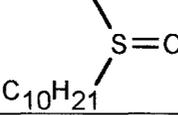
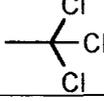
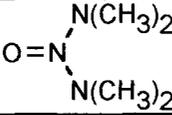
## Chapitre V : SOLVANTS AGISSANT SELON UN MECANISME CHIMIQUE

<b>A) Solvants de type acide</b>	<b>p 132</b>
<b>B) Mécanisme d'action du benzaldéhyde</b>	<b>p 136</b>
1) Inhibition de l'oxydation du benzaldéhyde	
<i>a) Elimination de l'air</i>	
<i>b) Ajout d'un antioxydant</i>	
2) Accélération du processus d'autoxydation du benzaldéhyde	
3) Identification de l'espèce responsable du décapage par le benzaldéhyde	
4) Synergie benzaldéhyde/cosolvant	
<b>C) Partie expérimentale</b>	<b>p 146</b>
<b>ANNEXE III</b>	<b>p 148</b>

## **Chapitre VI : FORMULATIONS A BASE AQUEUSE**

<b>A) Analyse de la littérature</b>	<b>p 153</b>
1) Evaluation de l'efficacité de formulations aqueuses brevetées	
<b>B) Etude du décapage en microémulsion</b>	<b>p 156</b>
1) Microémulsion : SDS-Butanol-1/Eau/Dichlorométhane	
<i>a) Diagramme pseudo-ternaire</i>	
<i>b) Pouvoir décapant des microémulsions</i>	
2) Corrélation structure-efficacité	
<i>a) Mesures de conductivité</i>	
<i>b) Corrélation avec le pouvoir décapant</i>	
3) Conclusion	
<b>C) Développement de systèmes à base aqueuse</b>	<b>p 162</b>
1) Dilution des solvants les plus efficaces purs ou en mélange	
2) Formulations à base de DMSO et/ou de benzaldéhyde	
<i>a) Solutions à base de DMSO</i>	
<i>b) Solutions à base de DMSO et de benzaldéhyde</i>	
<i>c) Solutions à base de ben,zaldéhyde</i>	
3) Conclusion	
<b>D) Partie expérimentale</b>	<b>p 171</b>
<b>ANNEXE IV</b>	<b>p 175</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>p 179</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>p 183</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviations	Nom	Formule
$\gamma$ -ButL	$\gamma$ -Butyrolactone	
CM2	Dichlorométhane	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
DBE	Diester méthylique	$\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$
DESO	Diéthylsulfoxyde	
DMF	Diméthylformamide	
DMSO	Diméthylsulfoxyde	
DO	1,3-Dioxolane	
EAK	Octan-3-one	
EMP	Ester méthyl phosphorique	
HMPT	Hexaméthylphosphore triamide	
NMP	N-méthylpyrrolidone	
SDS	Dodécylsulfate de sodium	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$
Sulide	Décylméthylsulfoxyde	
T 111	1,1,1-Trichloroéthane	
THF	Tétrahydrofurane	
TMU	Tétraméthylurée	

## **INTRODUCTION GENERALE**

en septembre 1993 <sup>(10)</sup>, le dichlorométhane est considéré comme nocif (étiqueté Xn); en effet, il est suspecté de provoquer des lésions irréversibles du système nerveux chez l'homme et d'être un agent cancérigène <sup>(11)</sup>. Il est également concerné par les projets de loi visant à contrôler et réduire les émissions de composés organiques volatils de 30% d'ici à l'an 2000 <sup>(12)</sup>. Ainsi, en France, les décapants du secteur grand public formulés à base de ce solvant sont interdits à la vente en libre service depuis le 1er Juillet 1994 <sup>(13)</sup>. Toutefois, ce décret ne concerne pas les secteurs professionnels tels que le bâtiment et l'industrie aéronautique. Le dichlorométhane est donc encore utilisé dans ces applications. Cependant, sa volatilité contraint le formateur à employer des retardateurs d'évaporation comme la paraffine pour prolonger sa durée d'action. Or, s'il subsiste un peu de paraffine sur le subjectile décapé, la remise en peinture peut poser deux types de problèmes : d'une part, l'adhérence du feuil de peinture risque d'être compromise et des cloques peuvent apparaître, d'autre part, la paraffine après migration au travers du feuil de peinture forme des zones d'encrassement privilégiées qui nuiront à l'aspect esthétique <sup>(14,15)</sup>. Ces inconvénients ajoutés aux nouvelles réglementations pesant sur l'emploi du dichlorométhane ont conduit le monde industriel à s'orienter soit vers un décapage mécanique par érosion ou projection de billes ou "médias" d'amidon, de glace hydrique, par attaque laser ou par jet d'eau haute pression, soit vers de nouvelles formulations à base de solvants moins volatils et mieux positionnés sur le plan toxicologique et environnemental comme la N-méthyl-pyrrolidone (NMP), le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le 1,3-dioxolane (DO). Formuler des décapants propres à satisfaire à ces nouvelles exigences implique une bonne connaissance des mécanismes intervenant au cours du décapage. Or, une recherche bibliographique approfondie nous a montré que très peu d'auteurs se sont attachés à appréhender en détail le processus de décapage par des mélanges de solvants organiques sous l'angle de la compréhension des mécanismes d'action.

C'est dans le cadre de cette recherche de nouvelles formulations que nous avons entrepris une étude concernant le mécanisme d'action des décapants à base de solvants organiques, en étroite collaboration avec le Service "Physico-Chimie de l'Application" du Centre de Recherche d'Application d'Elf-Atochem de Levallois-Perret (CAL). Le but de cette recherche était double : D'une part, identifier et interpréter d'un point de vue physico-chimique et moléculaire les différents phénomènes intervenant dans le processus du décapage de façon à prévoir le pouvoir décapant des solvants ou des mélanges de solvants, d'autre part, d'examiner la possibilité de développer des nouvelles formulations décapantes à base de mélanges mixtes eau / solvants organiques.

Le processus de décapage chimique par des formulations à base de solvants organiques est complexe car il fait intervenir l'action d'une formulation semi-liquide incluant un nombre élevé de composés chimiques sur un film solide constitué d'une matrice macromoléculaire

plus ou moins réticulée enrobant des pigments et des charges. La nature chimique du liant, la concentration pigmentaire volumique de la peinture, le type de vieillissement qu'elle a subi, la nature du support sont autant de facteurs susceptibles d'influencer l'efficacité du décapage (4,8,16).

Un décapant pour peinture doit satisfaire plusieurs critères dont le principal est l'efficacité. Cette efficacité se traduit au niveau du mécanisme d'action par un bon mouillage de la surface à décaper, une pénétration rapide du solvant actif par diffusion ou percolation et une rupture efficace des liaisons adhésives entre le feuil et le subjectile. De plus, il doit minimiser les risques encourus par l'applicateur. Idéalement, il devrait donc être dénué de solvants inflammables, nocifs, toxiques, corrosifs ou dangereux pour l'environnement, ne pas attaquer le support, ne laisser aucun résidu qui interférerait avec les traitements ultérieurs et présenter un prix de revient peu élevé.

Nous avons abordé cette étude selon une double approche : semi-empirique et physico-chimique. Dans un premier temps, afin de réunir un maximum d'informations nécessaires à la compréhension du mécanisme d'action des décapants et d'évaluer la contribution des différents phénomènes élémentaires, nous avons évalué l'efficacité de différents solvants organiques purs ou en mélanges à l'aide de tests applicatifs simples sur des peintures utilisées dans les différents secteurs consommateurs de décapants, acrylique et glycérophthalique pour le secteur grand public, époxy électrodéposée par cataphorèse pour l'industrie automobile et polyuréthane pour le secteur aéronautique. Dans un deuxième temps, nous avons relié le pouvoir décapant à des phénomènes physico-chimiques, comme le gonflement de feuil de peinture libres et la vitesse de diffusion des solvants à travers un film, plus facile à quantifier et à interpréter sur une base moléculaire que les tests applicatifs.

Enfin, la tendance actuelle étant à la diminution des quantités de solvants, nous nous sommes intéressés au développement de systèmes où l'eau constituerait une part importante de la formulation et dans lesquels une quantité juste nécessaire de solvants organiques serait incorporée sans que l'efficacité ou la sécurité en pâtisse.

Nous avons rassemblé nos résultats dans six chapitres :

Après avoir rappelé dans un premier chapitre, les différents types de décapage, les facteurs l'influençant, la composition et le rôle des divers additifs, nous avons examiné les principales solutions proposées actuellement pour remplacer le dichlorométhane, en nous appuyant sur les brevets publiés et sur la déformulation de décapants commerciaux.

Dans un second chapitre, nous avons évalué l'efficacité de plusieurs solvants purs ou en mélanges, choisis pour leur intérêt industriel ou parce qu'ils sont typiques d'une classe donnée de solvants. Les résultats, obtenus sur diverses peintures des secteurs grand public et industriel, ont été interprétés au moyen de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que le

paramètre de Hildebrand,  $\delta_H$ , les paramètres de Hansen,  $\delta_d$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_p$ , et le paramètre de Dimroth  $E_T30$ .

Le troisième chapitre présente les résultats relatifs au gonflement de feuillets de peinture libres par les solvants en tentant de le corréler à l'efficacité de décapage.

Dans un quatrième chapitre, nous nous sommes attachés à étudier la diffusion des solvants à travers un feuillet de peinture. Nous avons adapté deux méthodes déjà décrites pour résoudre d'autres problèmes, pour suivre la diffusion des solvants : Une première technique utilisée en biochimie pour simuler *in vitro* la pénétration de composés actifs (par exemple des médicaments) au travers d'une membrane artificielle lipidique et une deuxième méthode utilisée pour suivre la diffusion d'un liquide à travers un film de polymère, l'IRTF couplé à un accessoire de réflexion totale atténuée (ATR).

Dans un cinquième chapitre, nous avons examiné le comportement particulier de certains solvants dont le mode d'action est plutôt chimique que physique.

Dans un dernier chapitre, nous nous sommes intéressés aux formulations aqueuses. Une bibliographie sur ce sujet nous a permis de sélectionner quelques unes de ces formulations puis d'en évaluer le pouvoir décapant. Dans une seconde étape, nous avons testé l'efficacité de diverses émulsions et microémulsions sur différentes peintures.

**CHAPITRE I :**  
**DECAPAGE CHIMIQUE DES PEINTURES.**

## IA - ROLE DU DECAPAGE .

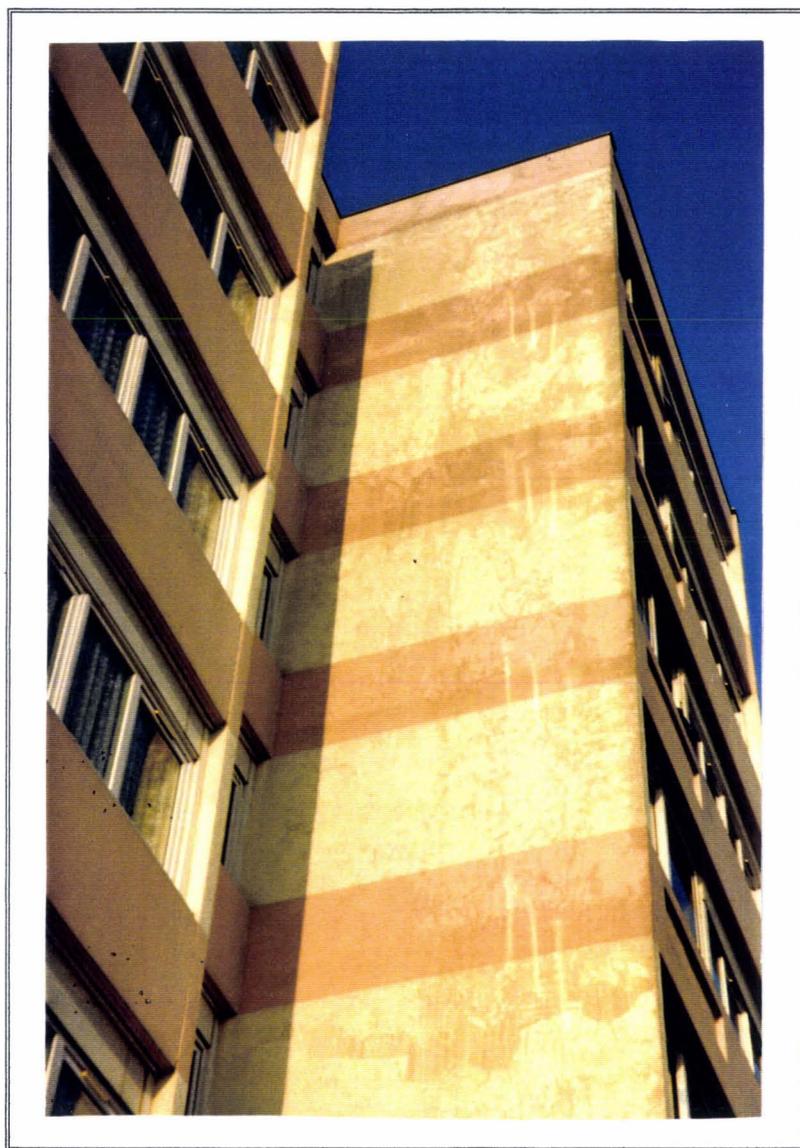
La peinture confère à un subjectile des propriétés de résistance, d'esthétique et le protège des agressions extérieures. Cependant, les diverses agressions atmosphériques (radiations U.V., gel), l'usure des revêtements nécessitent un décapage périodique des peintures. Le décapage est un procédé couramment utilisé dans de nombreux domaines d'application tels que les secteurs grand public, bâtiment et aéronautique; il représente donc un marché considérable : pour le seul dichlorométhane, solvant de référence jusqu'à ces dernières années, le marché européen s'élève à deux cent vingt millions de tonnes, tous secteurs d'activités confondus. Cependant, chaque secteur utilisateur possède des exigences qui lui sont propres.

Ainsi, dans le secteur grand public, le but principal du décapage est de préparer le support à une nouvelle mise en peinture afin de lui redonner des qualités de protection et un aspect esthétique irréprochable. Dans ce secteur, l'accent est mis sur l'efficacité du produit en un temps bref et sur la sécurité de l'utilisateur. Les décapants formulés pour le grand public doivent donc être exempts de composés toxiques, nocifs, inflammables et, depuis le 1er juillet 1994, de dichlorométhane <sup>(13)</sup>.

En revanche, les décapants destinés aux professionnels ne sont pas soumis à cette réglementation mais doivent satisfaire d'autres critères techniques. Pour les professionnels du bâtiment, le décapage est une étape essentielle lors du ravalement des façades. En effet, par son efficacité et sa composition, le décapant conditionne l'adhérence des couches de peintures appliquées ultérieurement. Cette adhérence peut être compromise par la présence de paraffine résiduelle, ajoutée aux décapants pour limiter l'évaporation des solvants volatils. Celle-ci, après migration au travers du feuil de peinture peut également former des zones d'encrassement privilégiées qui nuiront à l'aspect esthétique (figure 1) <sup>(14,15)</sup>. Ce second point est primordial dans un domaine où les travaux de ravalement sont garantis dix ans et où les procès pour "défauts" sont courants. D'autre part, les produits inflammables sont en général proscrits pour des raisons de sécurité.

Le secteur aéronautique est également un grand consommateur de produits décapants : 8 à 9 tonnes par avion. Tous les cinq à sept ans (cinq ans pour un Boeing 747, 9 ans pour les Airbus A300), un avion de ligne doit être décapé <sup>(2)</sup>. Cette opération de maintenance se justifie autant pour remplacer la peinture qui a perdu de son brillant que pour contrôler la corrosion éventuelle sur les différents métaux et pour détecter plus aisément l'apparition de fissures invisibles à l'oeil nu dont la taille ne dépasse pas celle du micron. Les industriels de ce secteur sont confrontés à deux problèmes, d'une part les composés utilisés (dichlorométhane, phénol, acide formique) sont dangereux pour le personnel et polluants pour l'environnement et d'autre part, ils se révèlent trop puissants en décapant toutes les couches de peinture. Or sur certains appareils, on souhaiterait effectuer un décapage sélectif, c'est à dire conserver la sous couche de primaire époxy et décapier uniquement la couche de finition à

base de polyuréthanes. De plus, les structures métalliques peuvent être à base d'alliages d'aluminium et/ou de magnésium, métaux sensibles aux composés acides et alcalins. Donc, les décapants utilisés dans ce domaine doivent présenter une efficacité de décapage sélective sans endommager ces structures. Par ailleurs, ces opérations de décapage étant polluantes pour l'environnement et dangereuses pour le personnel, l'accent est également mis sur la sécurité des opérateurs et sur la protection de l'écosystème par le traitement des effluents.



*Figure 1 : Illustration de la migration de la paraffine à travers un film de peinture.*

Le dernier secteur d'utilisation des décapants est plutôt marginal et correspond aux industries liées aux traitements de surface (le secteur automobile par exemple). La mise en peinture entraîne des pertes de pistelage, une souillure des accessoires, des dispositifs d'accrochage des pièces à peindre... Ces éléments doivent donc de temps en temps être décapés pour des raisons de qualité et de sécurité. Dans ce cas précis, le but du décapage est

de retrouver l'état de surface d'origine par une élimination complète des peintures. Le choix des décapants se fait en appréciant divers critères tels que qualité et vitesse de décapage, propreté des pièces décapées, coût et protection de l'environnement <sup>(3)</sup> (facilité de traitement et de recyclage des eaux de décapage).

## **I.B - DIFFERENTES TECHNIQUES DE DECAPAGE.**

La technique choisie pour effectuer une opération de décapage dépend de la nature de la surface à décapier, de sa forme, de sa taille et du nombre de pièces à traiter. Il en existe de trois types : le décapage thermique, mécanique ou chimique.

### **I.B.1 - Décapage thermique**

Ce type de décapage a pour principe la décomposition oxydative thermique des composants organiques des revêtements à une température de 400 à 500°C. Il s'effectue au moyen d'une flamme qui détruit le film de peinture. La peinture brûlée est alors éliminée par grattage à l'aide d'une raclette. Ce système est utilisable quelque soit le type de peinture mais requiert un support résistant à la température <sup>(3)</sup>.

### **I.B.2 - Décapage mécanique.**

Ce procédé s'est surtout développé dans le secteur aéronautique à la suite des campagnes de sensibilisation sur le respect de l'environnement et la sécurité des opérateurs. Il est en partie destiné à remplacer les décapants chimiques polluants à base de dichlorométhane et de phénol. En effet, l'attrait principal du décapage mécanique est son absence de toxicité. Il s'effectue par projection de produits divers, média-plastiques (polysaccharides réticulés, amidon de blé), glace carbonique, jet d'eau haute pression <sup>(2,17)</sup> sur le revêtement provoquant ainsi son érosion. Cette technique permet, en outre, un décapage sélectif sur tous les types de substrats, métalliques ou composites, le décapage de ces derniers ne pouvant jusqu'à présent s'effectuer que par ponçage. Néanmoins, l'utilisation de ce type de décapage nécessite un degré d'automatisation suffisant pour permettre l'application du procédé sans risque de dommage pour les supports comme la déformation des tôles. Cette automatisation entraîne des investissements considérables pour les installations <sup>(18)</sup>. Le coût important et la nécessité d'employer au préalable un agent chimique pour ramollir la peinture expliquent que cette technique n'en soit encore qu'au stade des essais.

### I.B.3 - Le décapage chimique.

Le décapage chimique est le procédé le plus répandu en raison de son efficacité. Il fait appel à l'utilisation de solvants organiques, de composés acides et alcalins. Ces décapants peuvent être utilisés de deux façons : par immersion ou par enduction<sup>(8,14)</sup>. Le choix d'une méthode est fonction du support, de la taille et du nombre des objets à décapier et des installations disponibles. La méthode par enduction est indiquée dans le cas d'une surface verticale, d'un nombre de pièces limité et de taille importante qui rendrait l'installation d'un bain d'immersion trop coûteuse. L'immersion s'effectue dans un bain froid de solvants ou dans un bain chaud de soude. Elle constitue la méthode la plus économique lorsque les pièces sont de taille moyenne et nombreuses.

Les décapants chimiques se partagent globalement entre les compositions alcalines, acides et les formulations à base de solvants.

#### I.B.3.a - Les décapants alcalins.

Ce sont les plus anciens décapants connus et généralement les plus économiques. Dès 1894, Goetz décrivait l'utilisation de soude à l'état fondu pour décapier rapidement de nombreuses pièces<sup>(1)</sup>. Au début, ils étaient constitués de soude caustique ou de potasse et étaient utilisés uniquement sur des supports en acier. En 1956, d'autres agents alcalins comme le silicate de sodium<sup>(1)</sup> ont été introduits afin d'élargir le domaine d'utilisation à d'autres subjectiles. En effet, le silicate de sodium possède des propriétés anti-corrosives, permettant ainsi le décapage de peintures appliquées sur de l'aluminium ou sur d'autres métaux non ferreux. Le pouvoir décapant de ces solutions dépend essentiellement de leur capacité à saponifier les esters d'acides gras présents dans les liants des peintures alkydes (figure 2).

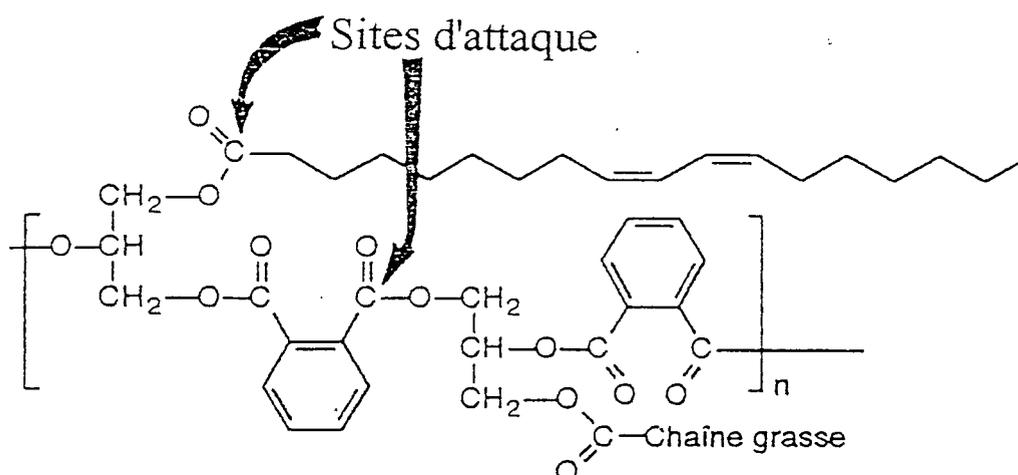


Figure 2 : Sites d'attaques par la soude d'une résine glycérophtalique.

Le principal désavantage de ces compositions est leur inefficacité à décaper les peintures "modernes" telles que les époxy et les polyuréthanes <sup>(19)</sup>. Cet inconvénient peut être résolu en ajoutant divers additifs destinés à élargir l'efficacité aux revêtements durs comme ceux obtenus par électrodéposition. Ainsi, certains solvants solubles dans l'eau et présentant un point d'ébullition élevé tels que les alcools provoquent un gonflement du liant conduisant à une rupture du film; les agents de surface (résinate de sodium, alkylarènesulfonates) favorisent la pénétration de la solution dans la peinture et permettent d'éliminer les produits de dégradation (savons) par un phénomène de détergence; les agents complexants (acide gluconique, gluconates) facilitent la dissolution du pigment <sup>(1,8)</sup>.

Bien que des impératifs de rendement obligent à les employer fortement concentrés et parfois à chaud, les décapants alcalins allient à leur bas prix, l'appréciable avantage de donner des effluents faciles à traiter et de faible toxicité.

#### *1.B.3.b - Les décapants acides.*

Initialement, ces formulations étaient constituées de phénol ou de solutions concentrées d'acide sulfurique, nitrique, chromique purs ou en mélanges <sup>(1,19)</sup>. Ils agissent en détruisant chimiquement par oxydation ou déshydratation le liant et parfois les pigments. L'inconvénient des ces décapants est évident : ils sont corrosifs, dangereux et désagréables à manipuler. Pour pallier cet inconvénient, des solvants comme les alcools ou les éthers de glycol <sup>(19)</sup> sont ajoutés pour réduire le pouvoir corrosif de ces formulations et pour faciliter le décapage en gonflant le film. Le coût de ces solutions est comparable à celui des décapants alcalins. Ces décapants une fois leur caractère corrosif inhibé n'entraînent pas d'attaque des métaux autres que le zinc et les alliages d'aluminium.

#### *1.B.3.c - Les décapants à base de solvants.*

Jusqu'au début du siècle, de simples mélanges de solvants, acétone, méthyl éthyl cétone, toluène, xylène, benzène, acétate de butyle, associés à des épaississants et des cires étaient couramment utilisés <sup>(14,19)</sup>. Ces solvants agissaient par dissolution de la peinture entraînant une saturation des bains de décapage ainsi qu'une redéposition de la peinture sur le support au séchage. Ces inconvénients ajoutés au développement de nouvelles peintures plus résistantes et aux problèmes d'inflammabilité de ces solvants ont contraint les industriels à s'orienter vers de nouveaux composés. De nombreuses études réalisées par Berkeley à partir de 1955 <sup>(5,20-22)</sup> montrent que le dichlorométhane constituait alors le candidat idéal en raison de son faible coût, de son universalité (tous supports sauf fibre de verre), de son faible poids moléculaire et de sa polarité qui lui assurent une pénétration rapide dans la peinture <sup>(1)</sup>. De plus, il agit non plus par dissolution mais par gonflement et décollement du film de peinture. Divers additifs lui sont ajoutés afin d'exalter son efficacité comme des activateurs (acides) et

des cosolvants (méthanol). Cependant, les décapants à base de dichlorométhane présentent un problème majeur : les pertes par évaporation. Il est donc indispensable d'utiliser des retardateurs d'évaporation comme l'eau et la cire de paraffine. Mais les traces de paraffine qui restent sur le support après décapage risquent de compromettre l'adhérence des couches ultérieures de peinture et nuisent à l'aspect esthétique en formant des zones d'encrassement privilégiées (15). De plus, le dichlorométhane et certains additifs utilisés (ex: l'acide formique et les tensioactifs) ont la particularité d'être stables et donc d'engendrer une pollution chimique en DCO (demande chimique en oxygène) importante (23). Ces inconvénients ainsi que les nouvelles exigences législatives ont conduit les industriels à développer des solutions alternatives. Ainsi, les formulations sont maintenant à base de solvants organiques moins toxiques pour l'homme et l'environnement comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), la N-méthyl-pyrrolidone (NMP), la diméthylformamide (DMF), la  $\gamma$ -butyrolactone et le 1,3-dioxolane.

Par la suite, nous n'envisagerons que cette dernière catégorie, celle-ci étant la plus visée par les diverses réglementations à venir.

## **I.C - DECAPANTS A BASE DE SOLVANTS.**

Les décapants sont des formulations complexes incluant un nombre élevé de composés chimiques. Les principales caractéristiques demandées par les formulateurs sont les suivantes:

- le produit doit présenter une efficacité importante sur différents types de peinture en un temps bref.
- il ne doit pas contenir de produits inflammables, toxiques ou nocifs.
- il doit présenter un prix de revient modéré et une bonne tenue au stockage.
- le décapant ne doit laisser aucun résidu susceptible de compromettre une éventuelle remise en peinture.

### **I.C.1 - Rôle des constituants.**

Les principaux constituants sont : les solvants et cosolvants, les activateurs, les inhibiteurs de corrosion, les retardateurs d'évaporation et les épaississants.

**Le solvant** est le principal constituant (50 à 80%) et la partie active de la formulation. Son rôle est de pénétrer dans la peinture, de gonfler le film, puis de le décoller du substrat. Les principaux solvants utilisés sont le dichlorométhane, le diméthylsulfoxyde, la diméthylformamide, la N-méthyl-pyrrolidone, la  $\gamma$ -butyrolactone... (1,8)

Le rôle des **cosolvants** est multiple : ils peuvent élargir le spectre d'action du solvant (c'est à dire permettre le décapage de peintures très difficiles à décapier), limiter ou augmenter

la solubilité des autres constituants et accroître le taux de décapage. D'un point de vue économique, ils diminuent le coût de la formulation <sup>(1,8)</sup>.

**Les activateurs** acides ou basiques ont pour rôle d'augmenter l'efficacité du décapage en rompant les liaisons adhésives liant le film de peinture au support et en hydrolysant les macromolécules du liant. Ainsi, les acides formique et acétique permettent le décapage des peintures époxy par hydrolyse des liaisons éther <sup>(8,16)</sup>. Cependant, les acides provoquant une corrosion des métaux, il est préférable d'utiliser des activateurs à base d'amines comme le N,N-diméthylaminoéthanol, la morpholine et la monoéthylamine <sup>(1,8)</sup>. De plus, ces dernières ont l'avantage dans le cas d'une formulation à base de dichlorométhane de piéger l'acide chlorhydrique produit par décomposition du dichlorométhane et donc de prévenir la corrosion du container.

**Les inhibiteurs de corrosion** protègent à la fois le container et le support métallique de l'attaque décapante. Ils sont indispensables si la formulation est acide. Les plus fréquemment rencontrés sont l'oxyde de propylène, le phosphate de triéthylammonium et le benzoate de sodium <sup>(1,8)</sup>.

**Les retardateurs d'évaporation** <sup>(1,8,14)</sup> comme la cire de paraffine retardent l'évaporation des solvants et prolongent leur durée d'action.

**Les épaississants**, colloïdes plus ou moins hydrophiles à base de cellulose, sont nécessaires pour permettre l'application des décapants sur des surfaces verticales.

### I.C.2 - Formulation à base de produits chlorés.

Jusqu'à ces dernières années, la majorité des décapants étaient à base de solvants chlorés tels que le 1,1,1-trichloroéthane (T111), le chlorobutène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone <sup>(6)</sup> et plus particulièrement de dichlorométhane. Ce dernier est généralement activé par de petites quantités de molécules polaires, acides, méthanol ou eau, comme le montre la formulation du tableau I <sup>(22, 24)</sup>.

Composés	Rôle	Proportions (%)
Dichlorométhane	Solvant	85,5
Paraffine	Retardateur d'évaporation	2,6
Méthyl cellulose	Epaississant	1
Acide acétique (glacial)	Activateur	0,6
Acide formique (à 90%)	Activateur	0,8
Méthanol	Cosolvant	6,1

Tableau I : Formulation typique d'un décapant à base de dichlorométhane <sup>(24)</sup>.

Cette formulation, très efficace sur la plupart des peintures, est constituée de produits toxiques : Le dichlorométhane, étiqueté Xn, est suspecté d'être cancérigène, l'acide formique est corrosif et le méthanol est nocif aux concentrations où il est utilisé (concentrations > 3%). De ce fait, ce type de formulation a disparu de nos jours du secteur grand public mais reste toujours d'actualité dans les secteurs aéronautique et industriel.

### **I.C.3 - Etude d'une formulation exempte de solvants chlorés.**

Ce brevet (tableau II) <sup>(25)</sup> publié en 1991 par la société Arco, décrit la formulation d'un décapant exempt de dichlorométhane. Le recours à des produits moins volatils, moins toxiques et plus respectueux de l'environnement montre bien l'évolution des formulations. L'efficacité de ce décapant est revendiquée vis à vis de nombreuses peintures (acrylique, époxy, polyuréthane, glycérophtalique) et vernis (acrylique, alkyde).

Les différents composants sont :

- le solvant actif constitué par 15 à 80% de N-méthyl-pyrrolidone (NMP). Ce solvant présentant un prix de revient relativement élevé, les inventeurs préconisent l'emploi de cosolvants afin de diminuer le coût global de la formulation.
- les cosolvants représentés d'une part, par un hydrocarbure (10 à 60%) comportant 6 à 30 atomes de carbone, liquide à température ambiante et ayant un point d'ébullition d'au moins 100°C, et d'autre part, par un hydrocarbure (10 à 60%), liquide à température ambiante et avec un point d'ébullition supérieur à 110°C. Ce dernier solvant est utilisé afin de permettre la co-solubilisation de la NMP et de l'hydrocarbure. Il est sélectionné parmi le groupe des hydrocarbures aromatiques, des ester en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> (acétate d'éthyle,  $\gamma$ -butyrolactone), des cétones (acétophénone, méthyl éthyl cétone), des éthers de glycol (propylène glycol). Les auteurs conseillent d'utiliser préférentiellement les hydrocarbures aromatiques en raison de leur faible coût et de leur action décapante. Les hydrocarbures adaptés pour cette formulation sont des dérivés alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> du benzène et du naphthalène.
- divers additifs destinés à améliorer les performances de la formulation. Par exemple, les surfactants (dérivés polyoxyéthylénés et alcools aromatiques et aliphatiques) améliorent la mouillabilité de la surface à décaper. Leur concentration varie de 0,1 à 8% en poids. La présence d'épaississants permet de maîtriser le comportement rhéologique et de limiter l'évaporation des composés volatils après application. Les épaississants qui entrent dans le mélange sont des dérivés cellulosiques (l'éthyl cellulose), des argiles hydrophobées (la Bentone 38), des sels d'acides gras et des cires paraffiniques. Les quantités se situent dans une fourchette de 0,1 à 15% en poids. Les

activateurs, employés à raison de 0 à 20% en poids de la composition totale, sont des acides carboxyliques en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> (comme l'acide formique, acétique, propionique, oléique) et des amines (éthanolamine, morpholine, triéthanolamine)...

Composants	Formule 1	Formule 2	Formule 3
NMP	30%	50%	40%
Hydrocarbure aliphatique	Exxsol D80 50%	Exxsol D110 25%	Norpar 15 30%
Agent solubilisant	Panasol 20%	Cyclohexanone 25%	Benzoate de méthyle 30%
Surfactant	SDS 1%	Igepal 2%	Xylène sulfonate de sodium
Epaississant	Méthocel 1%	Carboxy méthyl cellulose	/
Activateur	Monoéthanolamine 1%	Diéthanolamine 5%	Acide formique 9% + inhibiteur de corrosion 3%

Tableau II : Formulations à base de NMP, brevetées par Arco en 1991 (25).

*Exxsol D 80 : Hydrocarbure aliphatique ayant un point d'ébullition compris entre 205 et 235°C et contenant 40% de naphthalène; Exxsol D 110 : Hydrocarbure aliphatique ayant un point d'ébullition entre 235 et 257°C; Norpar 15 : Hydrocarbure aliphatique ayant un point d'ébullition compris entre 252 et 272°C et contenant 99% de n-paraffine; Panasol : Hydrocarbure aromatique contenant principalement des mono et dialkyl naphthalènes et ayant un point d'ébullition compris entre 210 et 288°C; Igepal : Tensioactif non ionique, le nonyl phénoxy poly(éthylèneoxy)éthanol (HLB = 13); Méthocel : Hydroxypropylméthylcellulose.*

#### I.C.4 - Facteurs influençant le décapage.

Le développement d'un décapant n'est pas une chose aisée. En effet, un décapant qui montre une efficacité remarquable lors de tests en laboratoire peut se révéler décevant sur des échantillons "réels". Ainsi, il arrive qu'un décapant ait une action satisfaisante sur une portion d'avion, alors que son application sur une partie différente se révélera sans effet. Il apparaît donc que l'efficacité du décapage dépend de la composition et de "l'histoire" de la peinture à décaper ainsi que du prétraitement subit par le support.

#### *I.C.4.a - La peinture.*

Schématiquement, un film de peinture sec est constitué d'un liant ou résine polymérisée assurant la cohésion du film, d'un plastifiant qui réduit la fragilité de la résine et de pigments qui apportent la couleur et l'opacité.

Le liant constituant la peinture peut être réticulé au cours du séchage ou du vieillissement. Ainsi, la cohésion des peintures à base de latex acrylique résulte essentiellement d'une simple interpénétration des chaînes de polymère sans véritable réticulation. Au contraire, les autres peintures (glycérophtalique, polyuréthane) subissent une réticulation oxydative ou thermique qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. Or, une peinture fortement réticulée sera plus résistante, moins perméable aux solvants et donc plus difficile à décaper. En conséquence, le type et le degré de réticulation déterminent la facilité de décapage <sup>(1,16)</sup>. De plus, le stockage et le vieillissement (agressions atmosphériques) augmentent généralement le degré de polymérisation et réduit donc la perméabilité de la peinture.

La nature et la quantité de pigments influent également sur la perméabilité et donc sur la facilité de décapage. En effet, les pigments utilisés en quantité importante dans certaines peintures sont généralement inertes à l'inverse de la résine, constituant préférentiellement attaqué par le décapant. Par exemple, les peintures utilisées comme primaires et contenant une proportion importante de pigments sont réputées très difficiles à décaper. En particulier celles à base de chromate de strontium contiennent en outre des inhibiteurs de corrosion qui ont pour effet d'augmenter la résistance au décapage <sup>(16)</sup>.

#### *I.C.4.b - Le support.*

Les performances d'un décapant sont influencées non seulement par la peinture, mais aussi par le prétraitement appliqué au métal avant mise en peinture : la chromatisation, la phosphatation et l'anodisation. Ces traitements de surface s'avèrent essentiels, car ils sont censés éliminer au mieux les poussières, les fissures, les écailles qui peuvent être présentes sur des tôles tout juste sorties du laminage. Cette préparation de surface a pour but d'abraser la surface et d'augmenter l'aire de la surface initiale pour obtenir une adhésion maximale. L'un des effets du prétraitement, en particulier la phosphatation, est d'augmenter l'adhérence du film de peinture, entraînant un décapage plus difficile <sup>(1,16)</sup>.

D'autre part, la préparation de la pièce à décaper conditionne en partie les performances du décapant. La surface doit être sèche, propre et exempte de salissures grasses car la graisse empêche le produit de mouiller correctement la surface <sup>(16)</sup> et diminue l'efficacité du décapage.

### I.C.5 - Mécanisme d'action des décapants à base de solvants.

Le mécanisme de décapage par les solvants peut se décomposer en quatre étapes (Figure 3) <sup>(26)</sup> :

- (1) un bon mouillage du film de peinture, qui suppose une tension interfaciale entre le solvant et la surface du film aussi faible que possible.
- (2) une pénétration du solvant par diffusion, plus aisée aux endroits où il existe des défauts de surface.
- (3) une interaction avec les chaînes de polymères constituant le liant du film de peinture conduisant à une rupture des liaisons dipolaires et hydrogène. Ces actions se traduisent par un gonflement du film.
- (4) un décollement du film résultant du gonflement et de la rupture des liaisons adhésives film-substrat.

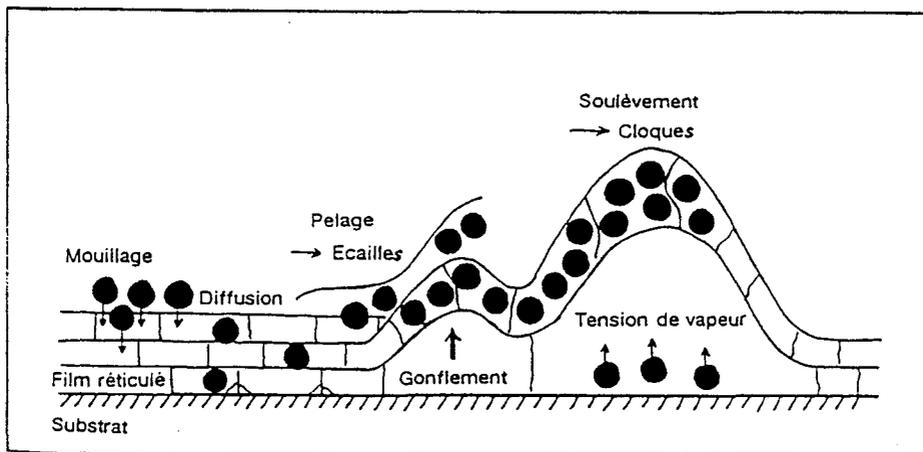


Figure 3 : Les différentes étapes du décapage par un produit à base de solvants d'après Lallier <sup>(26)</sup>.

Sauf cas exceptionnels, les professionnels du décapage recherchent toujours un décollement de la peinture du substrat et sa fragmentation en lambeaux ou en écailles <sup>(1)</sup>. La dissolution de la peinture n'est jamais souhaitée car on obtient alors une contamination permanente des substrats poreux (bois) ou des bains de décapage par immersion. Cette dissolution est difficile à éviter pour les laques et les peintures non réticulées <sup>(1)</sup>.

#### I.C.5.a - Effet de synergie

Dans le cas du dichlorométhane, solvant volatil, le décollement du film de peinture peut être assisté par sa très forte tension de vapeur. Mais la principale raison évoquée dans la littérature pour expliquer ses performances est son faible volume moléculaire <sup>(1,4,8,26)</sup> qui faciliterait sa diffusion au travers du feuil. Cependant, le dichlorométhane est rarement

employé seul, il est souvent additionné de quelques pour-cent de méthanol <sup>(5,20)</sup>. Cette activation a été corrélée avec une modification du spectre IR du méthanol lorsqu'il est additivé de dichlorométhane ou chauffé à température élevée. D'après Fox et Robinson <sup>(27)</sup> qui ont étudié la vibration de la première harmonique de la liaison OH du méthanol entre 6000 et 8000  $\text{cm}^{-1}$ , l'apparition d'un épaulement à 7000  $\text{cm}^{-1}$  (figure 4) serait caractéristique des espèces monomères. Ainsi, le méthanol, en majorité sous formes d'espèces monomères de volume moléculaire plus faible diffuserait plus rapidement dans le film de peinture. Une fois à l'interface, il serait capable de rompre les liaisons adhésives entre le film de peinture et le substrat, du fait de sa polarité élevée.

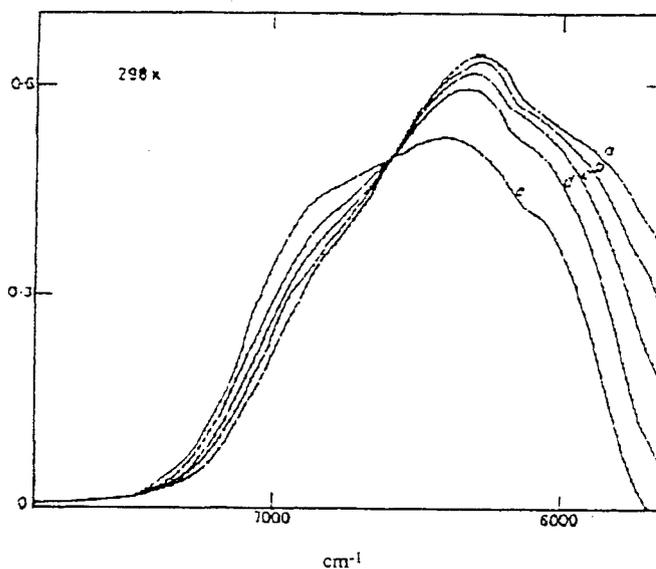


Figure 4 : Spectre IR du méthanol entre 6000 et 8000  $\text{cm}^{-1}$  d'après Fox et Robinson <sup>(27)</sup>.  
Fraction molaire du dichlorométhane dans le méthanol : (a) 0, (b) 0.14, (c) 0.29, (d) 0.48, (e) 0.71.

## I.D - SOLUTIONS ALTERNATIVES AU DICHLOROMETHANE (BIBLIOGRAPHIE ET DEFORMULATION).

### I.D.1 - Déformulation des décapants.

La déformulation consiste à expliquer les performances d'un produit à partir de sa composition chimique, de sa structure microscopique et de ses propriétés physico-chimiques. Cependant, la déformulation complète des décapants est délicate en raison de la variété et du

nombre élevé de composés chimiques (dix à quinze). Avant d'entreprendre une déformulation, il est donc nécessaire de connaître les différents constituants susceptibles d'intervenir dans la formulation (figure 5). Les matières premières utilisées appartiennent à des familles chimiques différentes comme les composés organiques (solvants et cosolvants), les minéraux (inhibiteurs de corrosion), les polymères (épaississants). De plus, nous avons vu que ces formulations incluait souvent des agents "compatibilisants" amphiphiles.

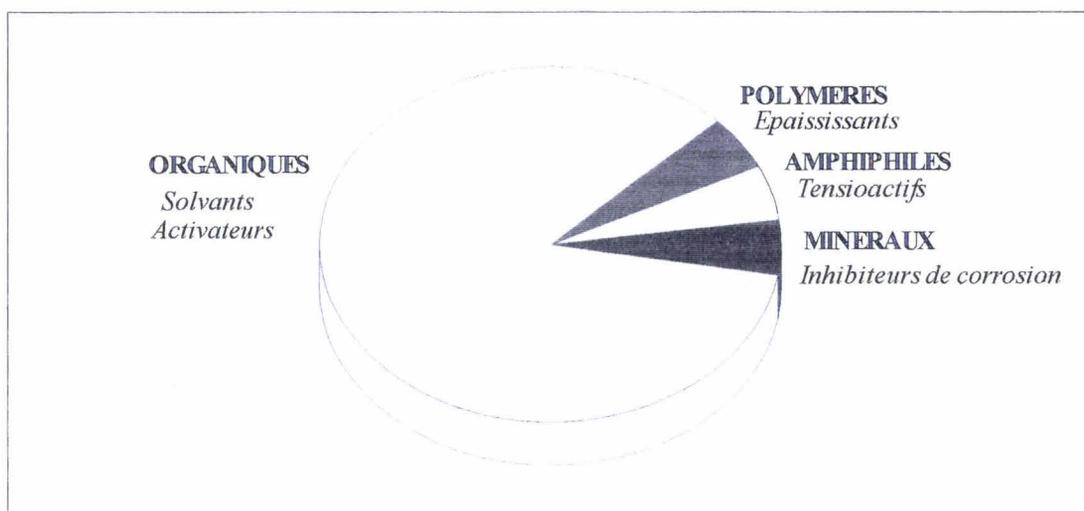


Figure 5 : Principaux constituants d'un décapant à base de solvants organiques.

#### I.D.1.a - Stratégie de déformulation.

Dans un premier temps, une lecture attentive de l'étiquette (figure 6), l'aspect du produit et son odeur peuvent nous fournir les premiers renseignements concernant le nombre de composés, la nature du solvant majoritaire et parfois la proportion d'un des constituants.



Figure 6 : Etiquette d'un décapant commercial (Décapex).

Dans une seconde étape, la stratégie de déformulation suivante peut être adoptée (figure 7) (28). Avant d'effectuer des opérations de séparation, il est nécessaire d'enregistrer les spectres RMN du proton et les spectres de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse des décapants bruts. Ces spectres nous permettront, une fois les différents composés identifiés, d'effectuer une analyse quantitative des produits présents dans le décapant. Une distillation nous permet de séparer le décapant en deux fractions: une liquide et une solide. L'analyse de la fraction liquide par diverses techniques (RMN du proton et du carbone, spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse) nous permet d'identifier les solvants et les cosolvants présents dans le décapant. Après dissolution de la fraction solide dans un solvant approprié, trois techniques sont mises en oeuvre: RMN du proton, IR, séparation des amphiphiles sur des résines échangeuses d'anions ou de cations. A partir des spectres RMN, on caractérise les retardateurs d'évaporations (paraffine) et les agents rhéologiques. L'Infrarouge met en évidence la présence des tensioactifs dont la nature (anioniques, cationiques, non ioniques) est déterminée au moyen de résines échangeuses d'anions ou de cations.

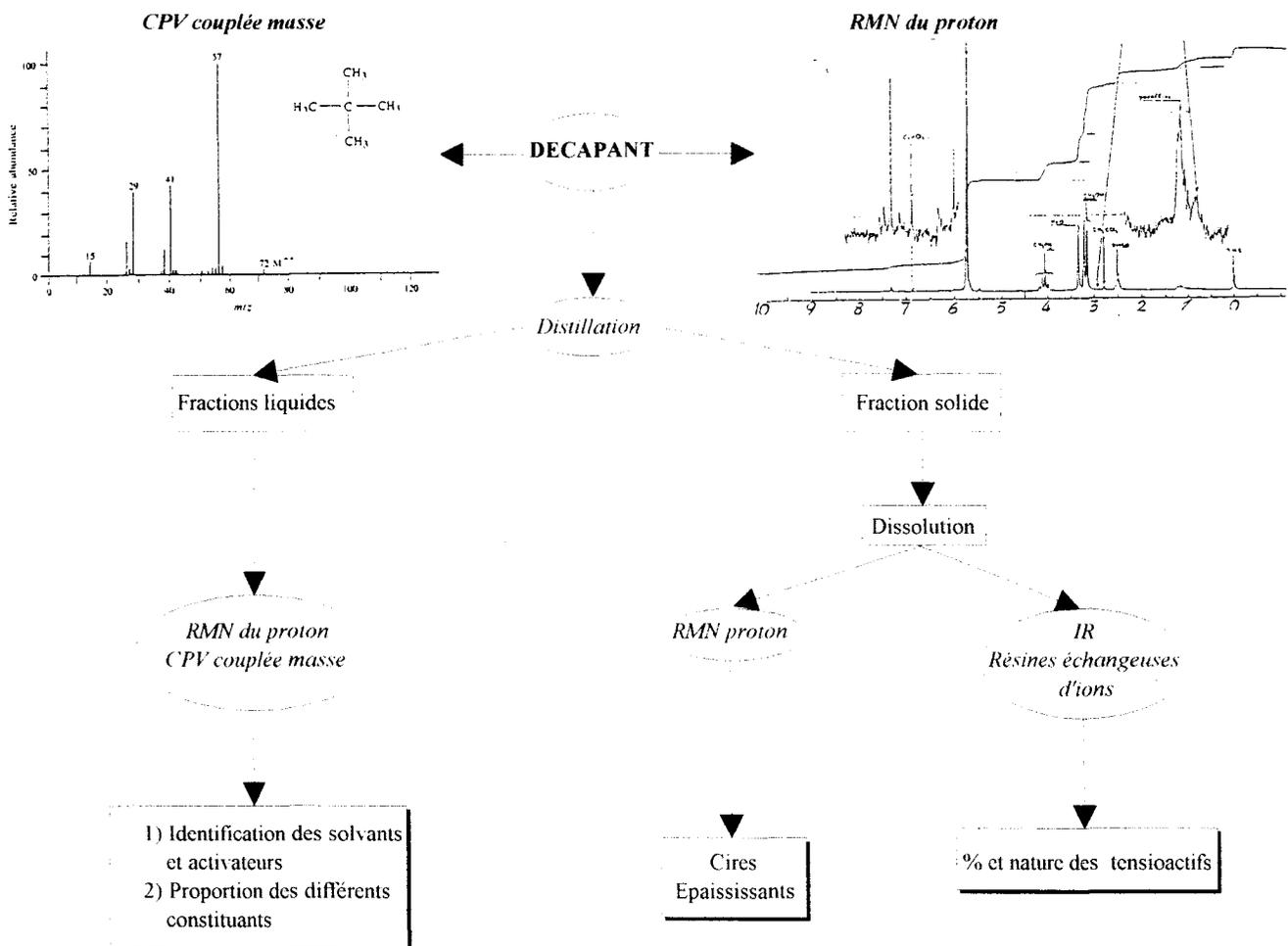


Figure 7 : Stratégie de déformulation des décapants pour peintures.

*I.D.1.b - Exemple de déformulation d'un décapant (Véraline).*

La lecture de l'étiquette nous apporte trois renseignements :

- (1) il s'agit d'un décapant destiné aux produits de traitement et de beauté du bois.
- (2) il contient du dichlorométhane.
- (3) il contient du méthanol.

L'aspect du produit, liquide, nous indique que les proportions d'agents rhéologiques sont faibles.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du décapant brut dissous dans le DMSO- $d_6$  (figure 8) montre un pic intense à 5,7 ppm, correspondant au dichlorométhane, constituant majoritaire.

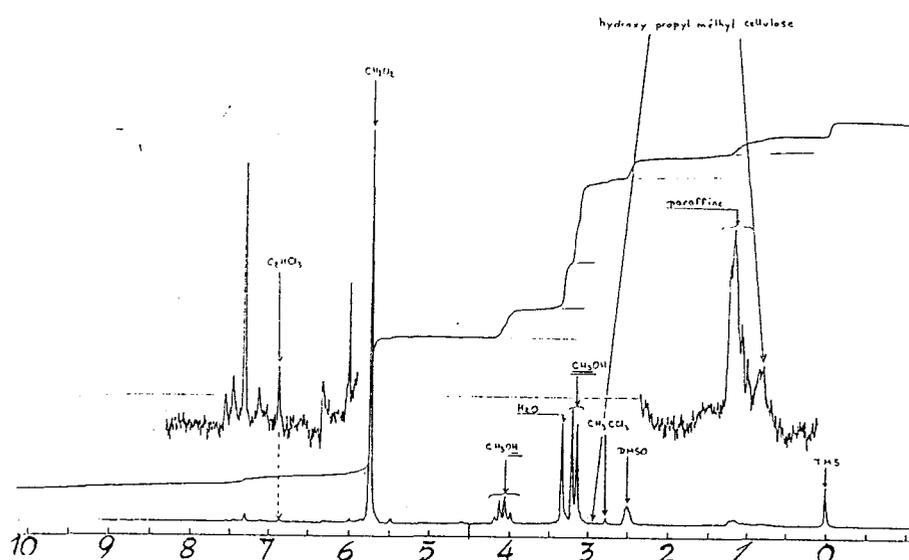


Figure 8 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du décapant brut Véraline dans du DMSO- $d_6$ .

Après distillation du décapant, on recueille deux fractions liquides (l'une passant avant  $68^\circ\text{C}$  et l'autre après  $68^\circ\text{C}$ ) et une fraction solide..

L'analyse de la fraction liquide la plus volatile par CPG couplée à la spectrométrie de masse et par RMN  $^1\text{H}$  indique, comme prévu, la présence de dichlorométhane et de méthanol. Elle révèle, en outre, la présence de 1,1,1-trichloroéthane (T111), de trichloroéthylène avec une probabilité proche de 90% et d'un dérivé benzénique parasubstitué en petite proportion. L'étude de la fraction liquide supérieure à  $68^\circ\text{C}$ , par les mêmes techniques, confirme la présence du T111, du trichloroéthylène, du méthanol, du dichlorométhane et indique la présence de toluène.

Le résidu solide a été solubilisé dans du DMSO à  $80^\circ\text{C}$ . Après une analyse RMN  $^1\text{H}$  de la solution puis comparaison des spectres obtenus avec une bibliothèque, on peut proposer la

présence de paraffine et d'hydroxyméthylcellulose (HPMC). En intégrant les différents spectres obtenus, on détermine le pourcentage en masse des différents constituants (figure 9).

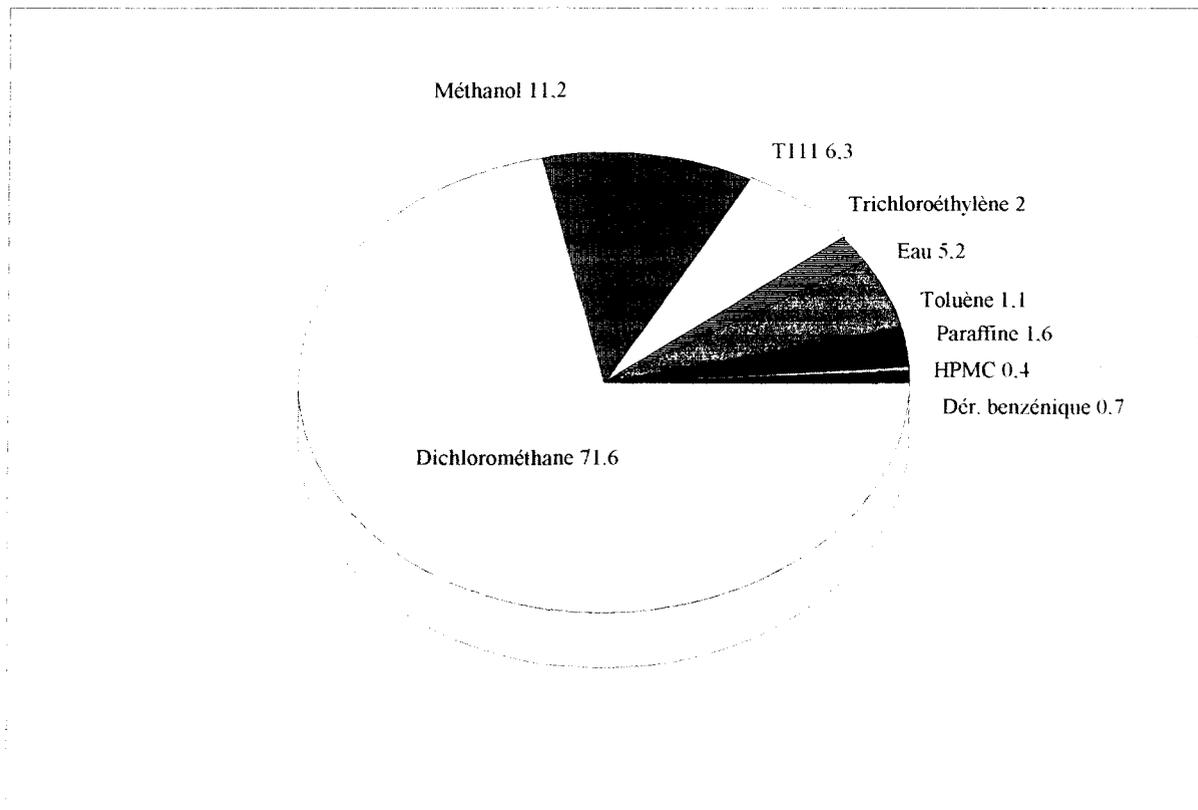


Figure 9 : Proportions des différents constituants du décapant Véraline.

#### *I.D.1.c - Etude des décapants commercialisés avant le 1er Juillet 1994.*

Cette étude a été entreprise avec l'aide des étudiants du DESS de Chimie de Formulation. Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Tous ces exemples pris dans différents secteurs d'utilisation, (grand public, aéronautique et industriel), montrent que le dichlorométhane est particulièrement utilisé dans cette application. En effet, dans la plupart des cas, il constitue à lui seul, plus de la moitié de la formulation. Il est associé à un cosolvant polaire, le méthanol, et à des activateurs (phénol et eau) qui exaltent son efficacité. Seul le décapant TURCO se distingue : il se présente sous la forme d'une émulsion, contient une proportion d'eau importante et est exempt de dichlorométhane. En résumé, ces décapants sont nocifs ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , T 111 et MeOH aux concentrations utilisées), toxiques (phénol) ou/et corrosifs (acide formique).

Malgré des propriétés intéressantes telles qu'une grande volatilité, une stabilité élevée, une ininflammabilité, un prix modique ou encore une efficacité élevée dans le domaine du décapage peintures, le dichlorométhane présente plusieurs inconvénients. Son emploi entraînerait, à long terme, une dégradation de la couche d'ozone et il est susceptible

d'atteindre les nappes phréatiques. De plus, sa répercussion sur la santé se traduit par une atteinte neurologique et hépatique, des troubles cardio-vasculaires, des conséquences rénales. En ce qui concerne, le risque mutagène, des études sont en cours et les conclusions ne sont pas encore publiées <sup>(29)</sup>. Tous ces inconvénients ont forcé la communauté internationale à prendre des mesures visant à limiter son utilisation.<sup>(12,13)</sup> La déformulation des décapants, apparus sur le marché après le 1er juillet 1994, montre bien l'évolution des formulations et le déclin des solvants chlorés.

Décapants	Secteur d'application	Solvants identifiés
V33	Grand public	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 61% CH <sub>3</sub> OH 14 % H <sub>2</sub> O 6%
Véraline	Grand public	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 71% CH <sub>3</sub> OH 11% T 111 6%
Décapex	Grand public	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 70% CH <sub>3</sub> OH 16% H <sub>2</sub> O 5%
Polyfilla	Grand public	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 53% Xylène 37% CH <sub>3</sub> OH 9%
X utilisé par Air France	Aéronautique	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Phénol
Paintex CHspecial (SPCA)	Industriel	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Phénol
TURCO stripper 66776	Aéronautique	Eau 55% PhCH <sub>2</sub> OH 30 % HCOOH

Tableau III : Composition en solvants de quelques décapants (commercialisés avant le 1er Juillet 1994).

### *I.D.1.d - Décapants commercialisés après le 1er juillet 1994.*

Cette étude effectuée sur environ trente cinq produits du commerce fait ressortir trois points :

- (1) la quasi-disparition du dichlorométhane des formulations (il n'est présent que dans 5.5% des décapants et plus particulièrement dans les décapants réservés aux professionnels) au profit de la NMP détectée dans 65% des produits, du DMSO présent dans 17% des décapants, du 1,3-dioxolane (11% des formulations) et du méthylal (10% des cas).
- (2) les solvants principaux cités ci-dessus sont souvent associés à des cosolvants ayant seuls une faible efficacité. Le cosolvant le plus souvent présent dans les décapants étudiés est sans conteste les diesters méthyliques appelés RPDE par la société Rhône-Poulenc et DBE par la société Dupont de Nemours (72% des produits en contiennent) suivi des éthers (ex: l'anisole, 2-propanol-1-méthoxy) les alcools (méthanol, éthanol) et les composés aromatiques.
- (3) la complexité des formulations augmente par rapport aux décapants à base de dichlorométhane. En effet, afin d'améliorer l'efficacité, de diminuer le caractère inflammable et le coût, il n'est pas rare d'associer 4 à 5 solvants organiques dans une même formulation.

### **I.D.2 - Principaux solvants de substitution au dichlorométhane.**

L'analyse des diverses solutions alternatives proposées dans les brevets et par la déformulation de décapants commerciaux fait apparaître un nombre limité de solvants servant de base à la formulation des décapants actuels. Les plus cités sont le diméthylsulfoxyde (DMSO) <sup>(30-33)</sup>, la N-méthyl-pyrrolidone (NMP) <sup>(34-37)</sup> et dans une moindre mesure le 1,3-dioxolane (DO), le méthylal (M), la diméthylformamide (DMF) <sup>(30,33,37)</sup> et la  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -ButL) <sup>(30,37)</sup>. Il faut noter que le 1,3-dioxolane et le méthylal se rencontrent surtout dans les produits commerciaux et que la DMF et la  $\gamma$ -butyrolactone sont uniquement cités dans les brevets mais sont quasi-inexistants dans les produits commerciaux. Ils sont toujours associés à d'autres liquides peu efficaces employés seuls mais qui exaltent l'efficacité du solvant principal et/ou abaissent le coût de la formulation. Ces solvants "secondaires" sont plus nombreux et appartiennent à trois familles de composés chimiques : les éthers <sup>(31,38)</sup> (ex: le méthoxypropanol, l'anisole, le tétrahydrofurane), les esters <sup>(35,36,39)</sup> (ex: l'acétate d'éthyle et les diesters méthyliques) et les hydrocarbures aromatiques <sup>(25,40)</sup> (ex: xylène). En outre, on ajoute souvent à ces mélanges de solvants, une faible proportion d'activateurs constitués de

petites molécules très polaires telles que le méthanol, les acides acétique ou formique <sup>(41,42)</sup> ou même l'eau <sup>(35)</sup>.

La principale qualité recherchée est un pouvoir décapant élevé en un temps bref. Cependant, il est difficile d'attribuer une note de décapage à chacun des solvants précédents, car leur efficacité dépend du type de peinture et du cosolvant auquel il est associé. En revanche, nous pouvons comparer ces différents solvants de substitution selon d'autres critères de sélection également très importants dans le choix d'un décapant : la toxicité, l'inflammabilité et le prix.

Les caractéristiques de toxicité et d'inflammabilité d'un solvant sont déterminées à partir de ses propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques. Plusieurs classes de danger représentées chacune par un symbole caractéristique, sont ainsi définies. Le risque d'inflammabilité est le plus simple à évaluer puisqu'il s'appuie sur la connaissance du point éclair. Ainsi, un liquide dont le point éclair est compris entre 21°C et 55°C est classé inflammable, s'il se situe entre 0°C et 21°C, il devient "facilement inflammable" (F) et s'il est inférieur à 0°C en ayant un point d'ébullition inférieur à 35°C, il est considéré comme "extrêmement inflammable" (F+) <sup>(11)</sup>. En revanche, le risque toxicologique est beaucoup plus complexe à appréhender puisqu'il doit intégrer aussi bien des valeurs de toxicité aiguë que la toxicité à long terme alors que les substances dangereuses ne sont classées qu'en trois catégories : très toxique (T+), toxique (T) et nocive (Xn) <sup>(11)</sup>. Un symbole de danger donné peut donc couvrir des risques différents tels que toxique, mutagène, tératogène, cancérigène pour lesquels les réglementations sont parfois différentes. Enfin, il existe deux autres catégories de produits, ceux qui provoquent des effets locaux, ce sont les substances corrosives (C) et irritantes (Xi) et ceux qui sont dangereux pour l'écosystème naturel (N) <sup>(11)</sup>. Les caractéristiques principales des solvants utilisés comme base pour les décapants de substitution sont rassemblés dans le tableau IV.

Ce tableau laisse deviner les difficultés rencontrées par le formateur pour remplacer le dichlorométhane dans les décapants pour peinture. En effet, ce solvant réunit plusieurs qualités, efficacité élevée en un temps bref, ininflammabilité et prix bas, qu'aucun des autres solvants proposés ne possède à lui seul. En particulier, on constate que tous ces solvants sont sensiblement plus coûteux que le dichlorométhane et l'un des défis à résoudre est donc d'associer ces solvants de base avec des solvants "secondaires" susceptibles d'accroître leur pouvoir décapant par des effets de synergie et d'abaisser le prix de revient du produit final.

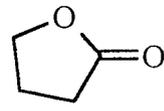
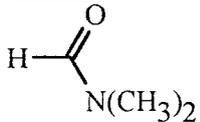
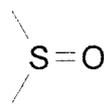
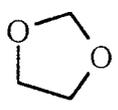
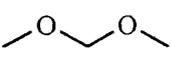
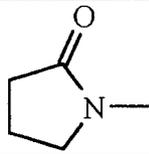
Abréviation	Formule	Prix* (FF/kg)	Pt Eclair (°C) coupelle fermée	Ebullition (°C)	Etiquetage selon 67/548/CEE	Symbole de danger
CM <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4 - 6	-	40	Xn R 40	 Noct
γ-ButL		20 - 22	98	204	Xn R34- 20/21/22-40	 Noct
DMF		8 - 10	58	153	T R61-20/21-36	 Toxique
DMSO		14 - 18	87	189	Non étiqueté	-
DO		10 - 15	2	74	F R 11	 Facilement inflammable
Méthylal		12 - 16	-18	42	F R 11	 Facilement inflammable
NMP		20 - 24	91	203	Xi R 36/38	 Irritant

Tableau IV : Caractéristiques de toxicité, d'inflammabilité et de prix du dichlorométhane et de ses substitués pour le décapage des peintures. \* Les prix ne sont qu'indicatifs car ils fluctuent en fonction de la pureté du solvant et de la demande du marché.

## I.E - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons déformulé divers décapants commerciaux achetés en grande surface. D'après les indications données par les fabricants, ils contiennent tous du dichlorométhane et du méthanol. Nous avons effectué sur ces décapants une distillation (figure 10).

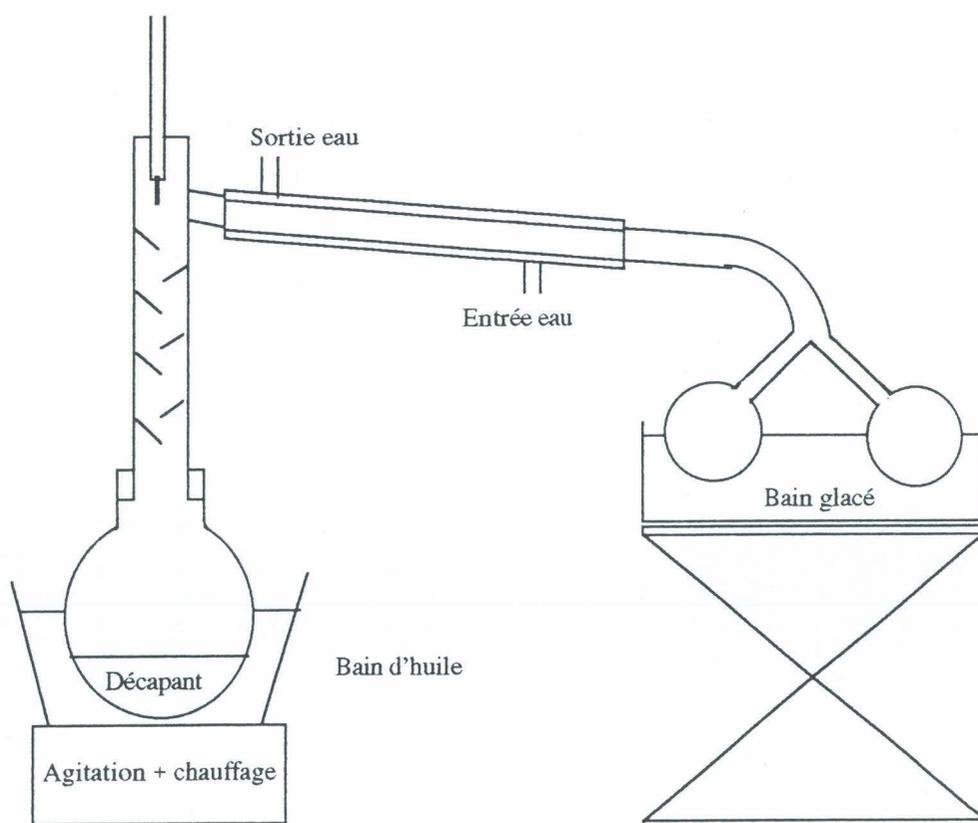


Figure 10 : Montage de distillation utilisé pour déformuler les décapants.

A titre d'exemple, nous allons détailler la déformulation du décapant V33. On introduit 38,3 grammes de décapant dans le ballon. On chauffe dans un bain d'huile. Lors de cette distillation, nous recueillons deux fractions liquides bien distinctes : une première fraction inférieure à 50°C et une fraction supérieure à 50°C. Ces deux fractions liquides sont récupérées dans des petits ballons refroidis par un bain d'eau glacée afin d'éviter l'évaporation des solvants volatils. On recueille 17,47 grammes de solvants dont la température d'ébullition est inférieure à 50°C et 15,18 grammes de solvant ayant une température d'ébullition supérieure à 50°C. Il reste dans le ballon un résidu solide d'une masse de 5,52 grammes. Ces fractions sont ensuite analysées par RMN du proton et par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse, afin d'identifier les différents composés.

**CHAPITRE II :  
POUVOIR DECAPANT DES SOLVANTS  
ORGANIQUES**

Berkeley (5,19) en 1955 et Baburao (43,44) en 1970 ont développé des méthodes permettant de quantifier le pouvoir décapant de différents solvants organiques. L'une des plus simples consiste à observer visuellement les changements physiques (ramollissement, formation d'écaillés et/ou de cloques, variations dimensionnelles) survenant sur les peintures au contact d'un solvant. Baburao a également essayé de mettre au point d'autres méthodes plus originales (mesures de résistance), observation des modifications chimiques de la structure du film après immersion dans un solvant par IRTF et/ou par microscopie optique). Par exemple, il a tenté de quantifier la perméabilité aux solvants par des mesures de résistance en fonction du temps : celle-ci a une valeur infinie à un temps égal à zéro et une valeur définie lorsque le solvant atteint le métal. Cependant, la mise en oeuvre de ces méthodes s'est révélée décevante et n'apporte aucune information reproductible. Finalement, Baburao a examiné l'action de 175 solvants purs par des tests applicatifs sur des peintures aéronautiques élaborées dans son laboratoire. Il a établi que le paramètre de Hildebrand,  $\delta_H$ , du solvant, doit être compris entre 9,7 et 9,9 pour obtenir une efficacité maximale. Cependant, les solvants dits efficaces (alcool benzylique, DMF, DMSO, 2,6-lutidine, dichlorométhane, N-méthylpyrrole, pyridine, pyrrole, propylène oxyde, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 4-éthylphénol..) n'ont présenté aucune action lorsque Baburao les a testés sur des échantillons réels de peinture.

## **II.A - CHOIX DES SOLVANTS ET DES TESTS DE DECAPAGE.**

Afin de réunir un maximum d'informations nécessaires à la compréhension du mécanisme d'action des décapants pour peinture, nous avons évalué visuellement le pouvoir décapant de 80 solvants organiques sur deux peintures "grand public" appliquées sur bois, sur un vernis de type glycérophtalique, sur deux peintures aéronautiques de type polyuréthane et sur une peinture époxy électrodéposée par cataphorèse.

Le choix des solvants étudiés s'est effectué selon deux critères. En premier lieu, nous avons retenu la plupart des solvants principaux ou secondaires, cités dans la littérature ou présents dans les décapants déformulés comme substitués au dichlorométhane. Puis, nous avons complété cette liste en incluant un ou deux solvants typiques appartenant à chacune des familles chimiques obtenues par des méthodes de classification automatique (45). Ces méthodes permettent de réunir, au sein d'un même groupe, l'ensemble des solvants qui présente des paramètres physico-chimiques proches et qui possède donc des propriétés solvatantes quasiment similaires.

Pour les tests applicatifs, deux disques de coton, imprégnés de solvant, sont disposés sur les échantillons et recouverts par le couvercle d'une boîte de Pétri. Le décapage a été suivi pendant 24 heures et quantifié par un système de notation compris entre 0 (aucune action) et 5 (décapage de toutes les couches de peinture avec mise à nu du subjectile). Les conventions adoptées pour attribuer les notes intermédiaires sont illustrées sur la figure 11.

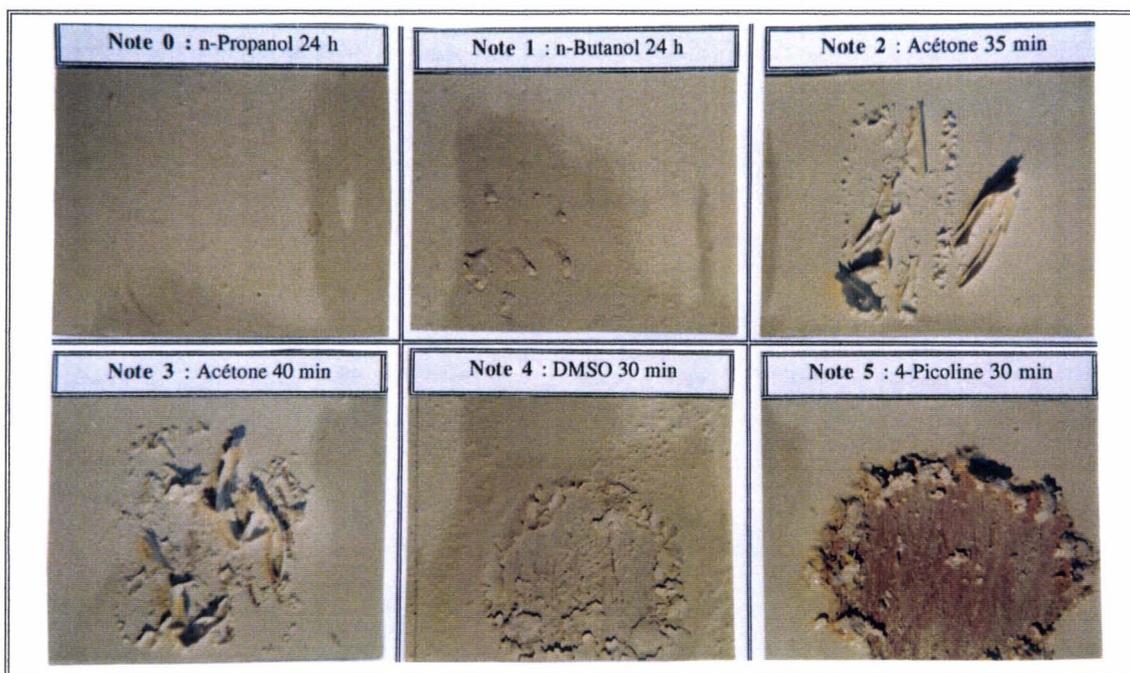


Figure 11 : Notation du Pouvoir Décapant de solvants confrontés à la peinture glycérophthalique.

Il faut souligner que pour la peinture époxy, le système de notation diffère légèrement (figure 12) : il n'y a pas de note 4. Cette note qui correspond au décapage partiel de la peinture (une ou deux couches) sans apparition du subjectile, n'est jamais attribuée car les échantillons ne comportent qu'une seule couche de peinture époxy.

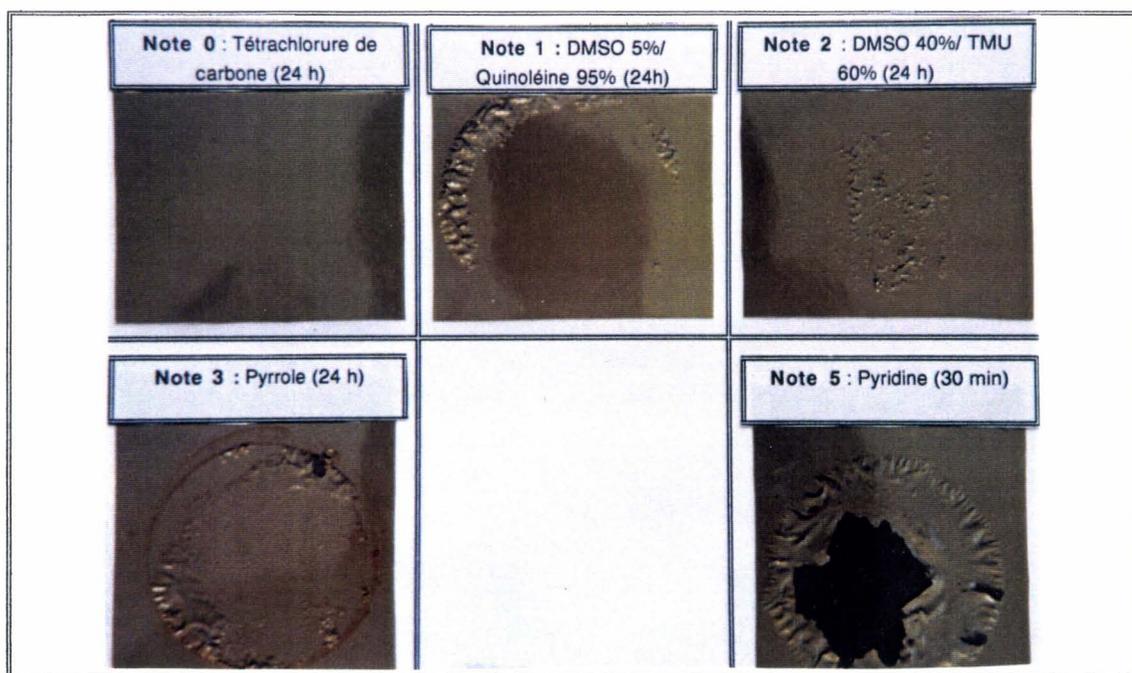


Figure 12 : Notation du pouvoir décapant de solvants confrontés à la peinture époxy.

## II.B - DECAPAGE DE PEINTURES ET VERNIS GRAND PUBLIC DE TYPE ACRYLIQUE ET GLYCEROPHTALIQUE.

Dans un premier temps, nous avons étudié le décapage de deux peintures blanches "grand public" typiques et un vernis :

- une peinture acrylique dont le liant est un latex acrylique (figure 13).

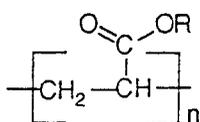


Figure 13 : Structure moléculaire d'un liant acrylique.

- une peinture solvantée glycérophtalique. Le liant de cette peinture est un polyester incluant dans sa formule des phtalates, des chaînes grasses et du glycérol (figure 14). La réticulation est obtenue par une oxydation radicalaire initiée par l'oxygène qui conduit à un pontage entre les chaînes grasses par des fonctions éthers.

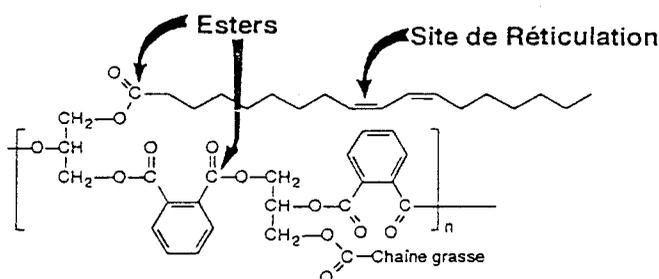


Figure 14 : Structure moléculaire d'une résine glycérophtalique.

- un vernis glycérophtalique dont la résine est identique à celle de la peinture glycérophtalique.

### II.B.1 - Pouvoir décapant des solvants purs.

#### II.B.1.a - Principaux résultats.

Les résultats les plus représentatifs obtenus avec ces deux peintures sont représentés dans le tableau V (Annexe I, tableau X). Le pouvoir décapant (PD) initial (figure 15) est calculé par la formule 1 :

$$PD_{\text{initial}} = \frac{PD_{5\text{min}} + PD_{10\text{min}} + PD_{15\text{min}} + PD_{30\text{min}}}{4} \quad (1)$$

Le pouvoir décapant à temps infini (figure 15) est calculé à partir des valeurs relevées après une heure, deux heures et 24 heures (formule 2) :

$$PD_{\infty} = \frac{PD_{1\text{h}} + PD_{2\text{h}} + PD_{24\text{h}}}{3} \quad (2)$$

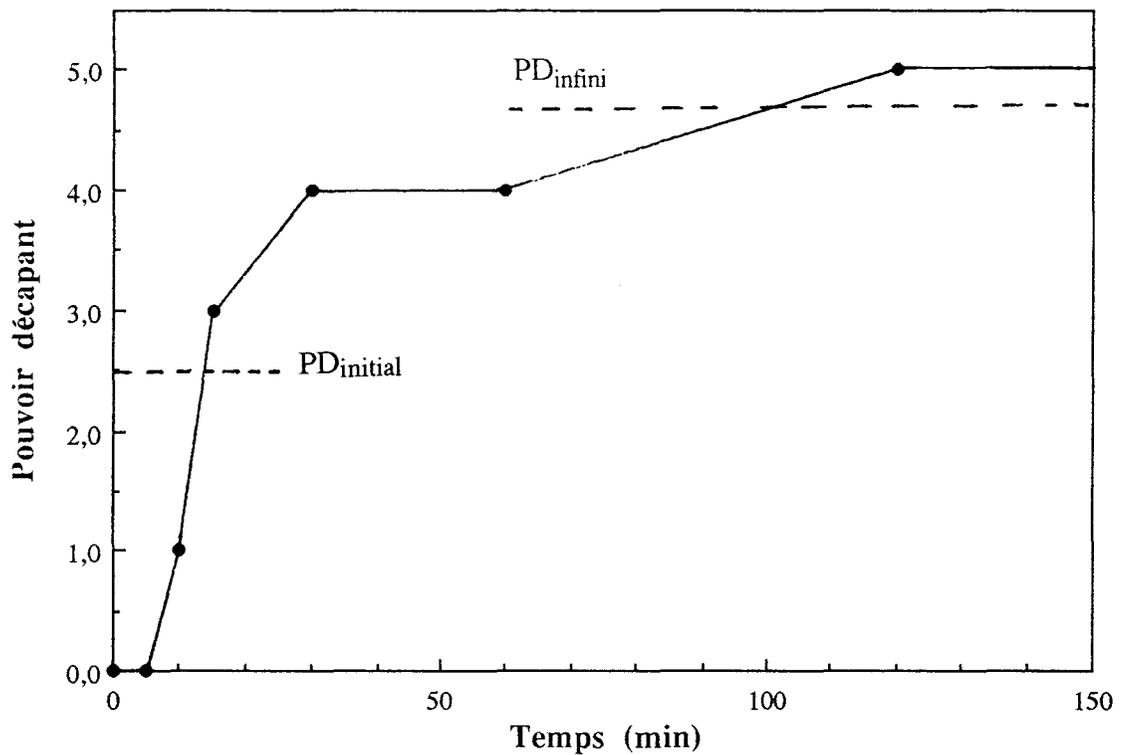


Figure 15 : Exemple de calcul du pouvoir décapant initial et infini d'un solvant.

N°	Solvants	Acrylique		Glycérophtalique		Vernis	
		PD initial (≤ 30 min)	PD <sub>∞</sub> (1 à 24h)	PD initial (≤ 30 min)	PD <sub>∞</sub> (1 à 24h)	PD initial (≤ 30 min)	PD <sub>∞</sub> (1 à 24h)
1	Acétate d'éthyle	2	4,3	1	3,7	0,2	1
2	Acide acétique	2,7	5	2,2	3,7	0,2	4,3
3	Alcool benzylique	2,7	5	0,7	4	1	4,7
4	Anisole	2,1	5	0,2	4	0	3,7
5	Benzaldéhyde	2,2	5	0	4,7	2,2	5
6	γ-Butyrolactone	0	1	0	0,3	/	/
7	Cyclohexane	0,2	2	0	0	0	0
8	Dichlorométhane	3,8	5	4	4	4,7	5
9	Diester méthylique*	/	/	0	1	/	/
10	DMF	2,2	5	3,5	4,8	3	4,7
11	DMSO	0	1,3	2,2	4,8	3,7	5
12	1,3-Dioxolane	4	5	4,1	5	/	/
13	Ethylamyl cétone	2	5	0	0,7	0	2,3
14	Ethyl benzène	3,5	5	0	2,6	0	1
15	Ethylène glycol	0	0	0	0	/	/
16	Formamide	0	0	0	0	/	/
17	HMPT	2	5	0	3	0	3,7
18	Méthanol	1,5	2	1	3,3	/	/
19	Méthylal	3,5	5	3	4	/	/
20	NMP	3,2	5	2,7	5	2,5	5
21	Morpholine	3,2	5	2,7	5	/	/
22	Carbonate de propylène	0	0	0	1,3	/	/
23	Pyridine	3,2	5	3,6	5	4,5	5
24	Quinoléine	1,5	5	0	2,7	2,7	5
25	Tétrachlorométhane	2	3,7	0	0,3	0	0
26	THF	4,5	5	4	4,7	/	/
27	Tétraméthylurée	2,5	5	1,7	5	4,5	5

Tableau V : Pouvoir décapant (PD) mesuré en soumettant une peinture acrylique, glycérophtalique et un vernis glycérophtalique à un solvant.

\*Le "diester méthylique" est un mélange d'adipate, de glutarate et de succinate de méthyle.

La comparaison des pouvoirs décapants obtenus sur le vernis et sur la peinture glycérophtalique à temps long ne fait pas apparaître de différence notable. En revanche, à temps bref, la vitesse de décapage du vernis par divers solvants est supérieure à celle de la peinture glycérophtalique. Cette différence s'explique par la présence de pigments dans la peinture. Ces derniers sont inertes vis à vis des solvants et contribuent à diminuer la perméabilité du feuil, rendant le décapage de la peinture plus difficile que le vernis correspondant.

D'autre part, les deux peintures étudiées se comportent de façon tout à fait différente. La peinture acrylique se ramollit et doit être éliminée par grattage alors que la peinture glycérophtalique forme des cloques et/ou des écailles qui se soulèvent spontanément. D'autre part, ce tableau montre que la peinture acrylique est beaucoup plus sensible aux solvants puisque la plupart d'entre eux se révèlent efficaces après une heure de contact ( $notes > 3$ ) alors que la peinture glycérophtalique est plus sélective. Cette différence peut s'interpréter sur la base de la structure des polymères servant de liant. Dans le cas de la peinture acrylique, la cohésion résulte essentiellement d'une simple interpénétration des chaînes de polymères sans véritable réticulation. Au contraire, la résine glycérophtalique subit une réticulation oxydative qui conduit à la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel. Dans le premier cas, un solvant pourra s'insérer aisément entre les chaînes macromoléculaires de polymères en les écartant sans provoquer de tensions internes importantes. Dans le second cas, la pénétration des solvants s'effectue plus difficilement et si l'affinité du solvant pour le polymère est suffisamment élevée, le gonflement du réseau réticulé induira des contraintes mécaniques suffisantes pour rompre le feuil de peinture et conduire à la formation d'écailles.

La principale qualité recherchée pour un décapant étant son efficacité en un temps court, nous avons représenté, sur la figure 16, la note de décapage initiale en fonction de la note de décapage à temps infini, pour la peinture glycérophtalique qui est la plus discriminante. Cette figure facilite le classement des solvants suivant leur vitesse de décapage. On peut distinguer trois zones :

- \* la zone A réunissant les solvants très peu efficaces, même après un temps de contact prolongé ( $PD_{\infty} < 2,5$ ). Ce sont soit des solvants très polaires à énergie cohésive élevée ( eau, formamide, carbonate de propylène...), soit des solvants apolaires (alcanes, tétrachlorométhane), qui présentent très peu d'affinité pour les chaînes macromoléculaires du liant.

- \* une zone B dans laquelle se trouvent les solvants efficaces ( $PD_{\infty} \geq 2,5$ ) mais à cinétique d'action lente ( $PD_{initial} < 2,5$ ). Les solvants les plus lents sont situés à proximité de l'axe des ordonnées et possèdent un volume moléculaire élevé (HMPT, quinoléine, éthylbenzène, benzaldéhyde, alcool benzylique). Toutefois, on constate que quelques solvants de petite taille (méthanol, DMSO, acide acétique) sont classés dans cette catégorie

probablement en raison de l'existence d'association intermoléculaires fortes qui augmentent le volume moléculaire apparent de ces composés.

\* une zone C où se trouvent localisés les solvants efficaces et agissant très rapidement (dichlorométhane, dioxolane, THF, pyridine, DMF, méthylal) ou rapidement (NMP, morpholine). Ce sont des petites molécules présentant une forte affinité pour le liant glycérophthalique.

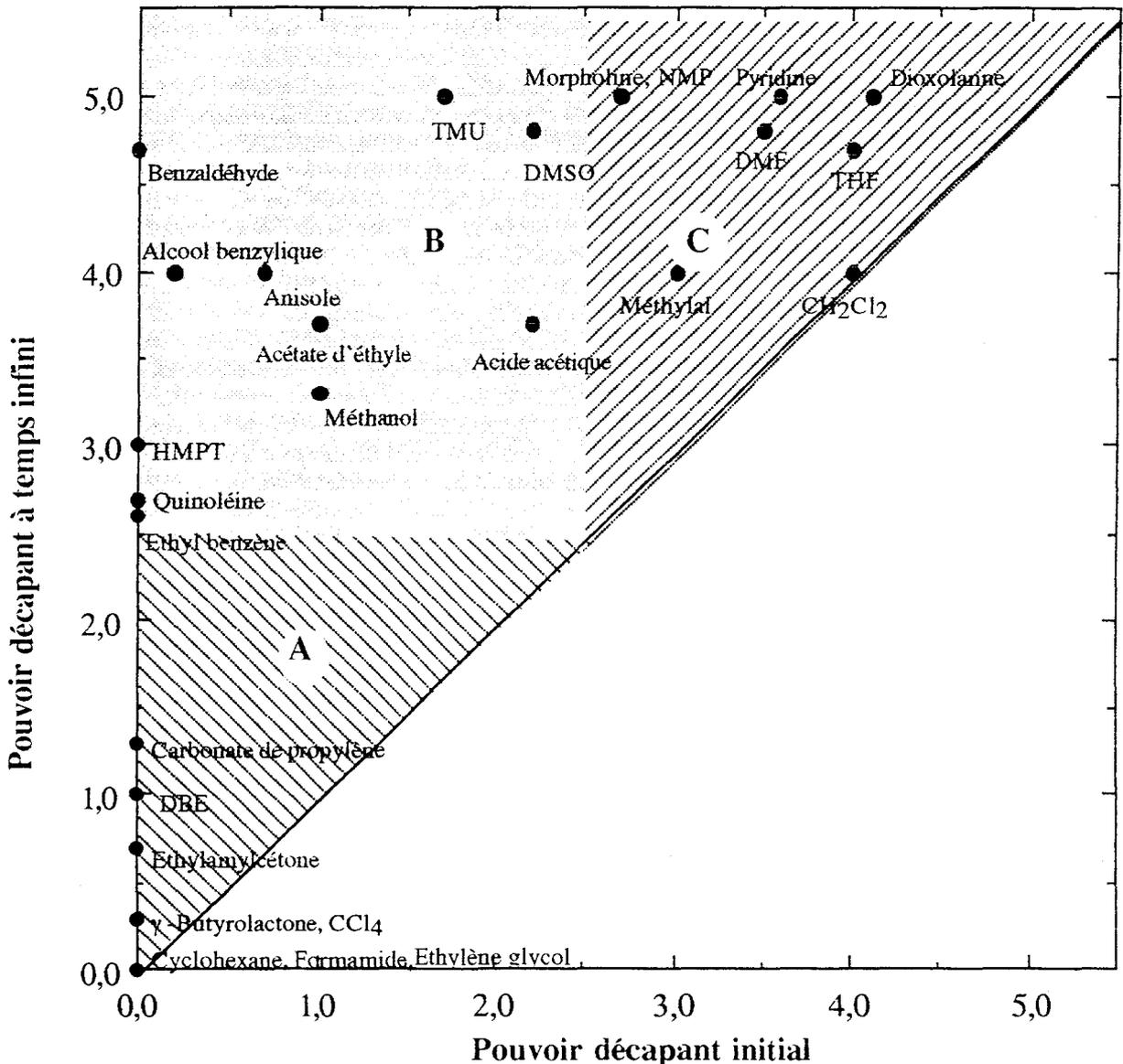


Figure 16 : Comparaison du pouvoir décapant initial ( $\leq 30$  min) avec le pouvoir décapant infini, pour une peinture glycérophthalique soumise à un solvant donné. Zone A : solvants inefficaces, zone B : décapage lent, zone C : décapage rapide.

Afin d'interpréter ces résultats expérimentaux, nous avons tenté de corréler le pouvoir décapant à différents paramètres physico-chimiques caractéristiques des solvants.

### II.B.1.b - Interprétation en fonction de divers paramètres physico-chimiques.

En première approximation, on peut rendre compte du pouvoir décapant des solvants purs, en s'appuyant sur les paramètres de solubilité tel que le paramètre de Hildebrand <sup>(46)</sup>, (tableaux VI et IX) qui est relié à leur énergie de cohésion molaire (relation 3).

$$\delta_H^2 = \frac{\Delta E}{V} \quad (3)$$

avec  $\Delta E$  étant l'énergie molaire de vaporisation (cal) et  $V$ , le volume molaire ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

La figure 17 fait apparaître l'évolution du pouvoir décapant obtenu après 30 minutes de contact en fonction du paramètre de Hildebrand ( $\delta_H$  en  $\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ ) pour les deux peintures. Chaque point correspond en fait à une valeur moyenne du pouvoir décapant calculé pour une série de solvants ( $\cong 5$  à  $8$ ) possédant des paramètres de Hildebrand proches.

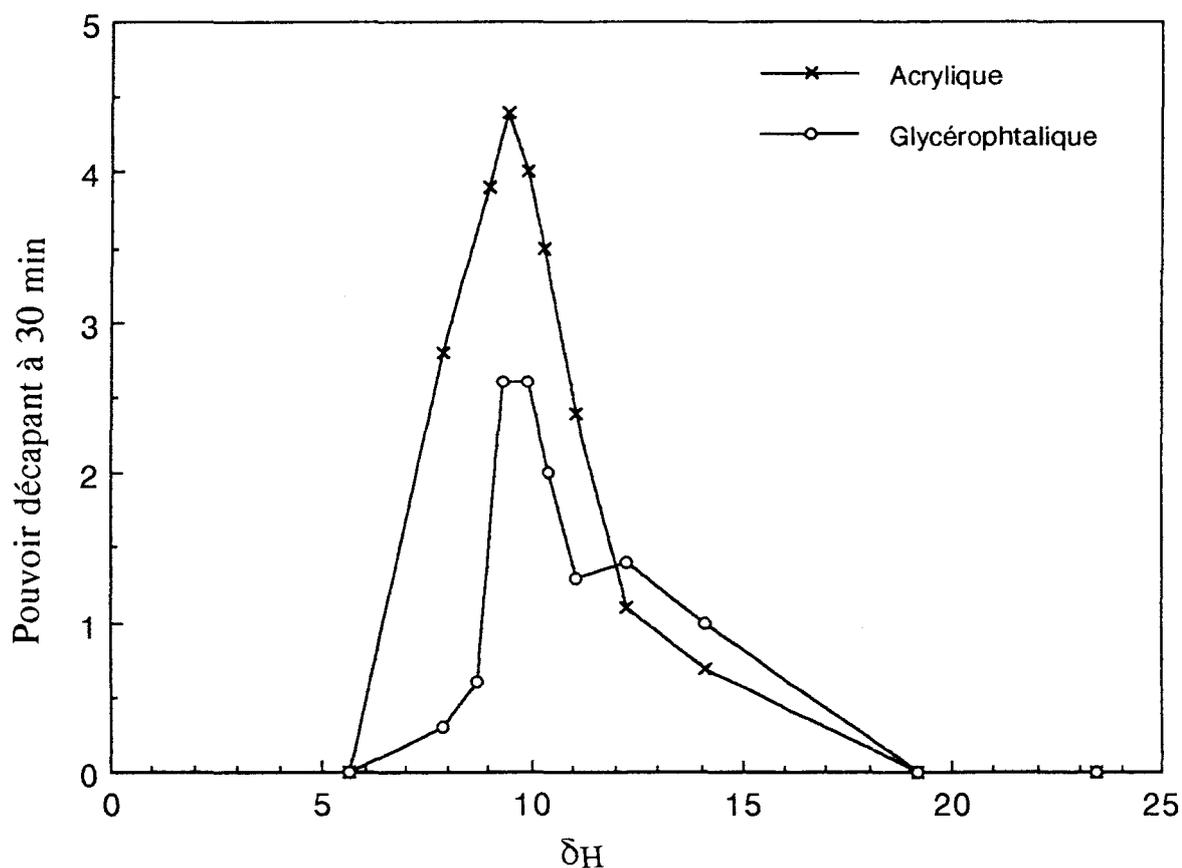


Figure 17 : Corrélation entre le pouvoir décapant après 30 minutes et le paramètre de Hildebrand pour deux peintures acrylique et glycérophtalique.

N°	Solvants	$V_M$	$\delta_H$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta$	$E_T30$	$\alpha$	$\beta$
1	Acétate d'éthyle	99	9,1	7,4	4,5	2,6	0,228	0	0,45
2	Acide acétique	57	10,5	7,1	6,6	3,9	0,648	1,12	0,45
3	Alcool benzylique	104	11,7	9	6,7	3,1	0,608	0,8	0,5
4	Anisole	119	9,5	8,7	3,3	2	0,198	0	0,22
5	Benzaldéhyde	101	10,8	9,2	2,6	4,2	-	0	0,44
6	$\gamma$ -Butyrolactone	77	13,3	9,3	3,6	8,1	0,42	0	0,49
7	Cyclohexane	109	8,2	8,2	0	0	0,006	0	0
8	Dichlorométhane	55	9,9	8,9	3	3,1	0,309	0,3	0
9	Diester méthylique	146	10,1	8,5	4,5	3,1	-	-	-
10	DMF	77	12,2	8,5	5,5	6,7	0,404	0	0,69
11	DMSO	71	13,1	9	5	8	0,444	0	0
12	1,3-Dioxolane	70	11,3	7,2	5,5	6,8	0,383	-	-
13	Ethylamyl cétone	156	-	-	-	-	-	-	-
14	Ethyl benzène	123	8,7	8,7	0,3	0,7	-	-	-
15	Ethylène glycol	56	16,2	8,3	12,7	5,4	0,79	0,9	0,52
16	Formamide	40	18	8,4	9,3	12,8	0,799	0,71	0,6
17	HMPT	176	13,3	9	5,5	4,2	0,315	0	1,05
18	Méthanol	41	14,5	7,4	10,9	6	0,654	0,93	0,62
19	Méthylal	89	8,5	7,4	4,2	0,9	0,157	-	-
20	NMP	97	11,2	8,8	3,5	6	0,355	0	0,77
21	Morpholine	87	10,5	9,2	4,5	2,4	0,318	-	-
22	Carbonate de propylène	85	13,3	9,8	2	8,8	0,491	0	0,4
23	Pyridine	81	10,7	9,3	2,9	4,3	0,302	0	0,64
24	Quinoléine	118	10,7	9,5	3,7	3,4	0,269	0	0,64
25	Tétrachlorométhane	97	8,6	8,6	0	0	0,052	0	0
26	THF	82	9,5	8,2	3,9	2,8	0,207	0	0,55
27	Tétraméthylurée	120	10,6	8,2	5,4	4	0,318	0	0,8

Tableau VI : Paramètres physico-chimiques des solvants purs d'après les références (46-48).

$\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  en  $\text{cal}^1 \cdot 2 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 2$  et  $V_M$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On constate sur la figure 17 que le pouvoir décapant présente un maximum commun pour les deux peintures autour de  $\delta_H = 9,4 \pm 0,5$ . Ce maximum est très net pour la peinture acrylique ( $PD \cong 4,5$ ), mais il l'est moins pour la peinture glycérophtalique ( $PD \cong 3$ ). De plus, pour cette dernière peinture, la diminution du pouvoir décapant pour les  $\delta_H$  croissants est moins régulière. Ceci est en accord avec la résistance plus élevée de cette peinture vis à vis

des solvants et suggère que d'autres facteurs influent sur le pouvoir décapant. L'utilisation de paramètres de solubilité plus discriminants tels que les paramètres de Hansen <sup>(46)</sup> qui séparent le paramètre de Hildebrand en trois composantes (relation 4), dispersive  $\delta_d$ , polaire  $\delta_p$  et hydrogène  $\delta_h$  (tableaux VI et IX), ne fait que confirmer et préciser l'existence de zones favorables au décapage.

$$\delta_H^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4)$$

avec  $\delta_d$  représentant les contributions des forces de dispersion de London,  $\delta_p$ , les interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit et  $\delta_h$ , les liaisons hydrogène.

Une représentation graphique des paramètres  $\delta_h$ ,  $\delta_p$  (figure 18) nous montre que ces zones sont centrées autour du point  $\delta_d = 8,7$ ,  $\delta_p = 4$  et  $\delta_h = 5$  pour la peinture acrylique et du point  $\delta_d = 8,7$ ,  $\delta_p = 4,5$  et  $\delta_h = 4$  pour la peinture glycérophtalique.

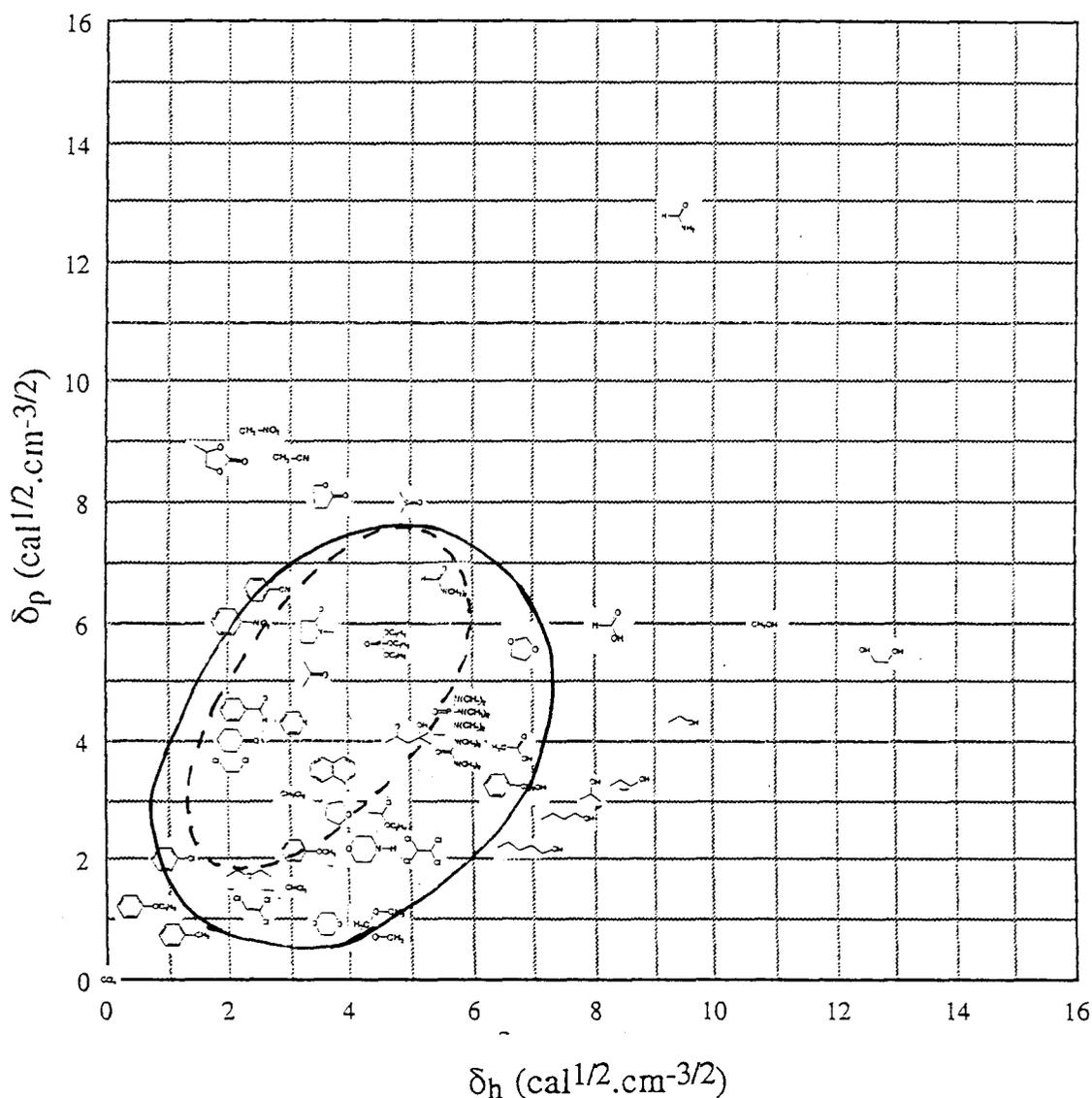
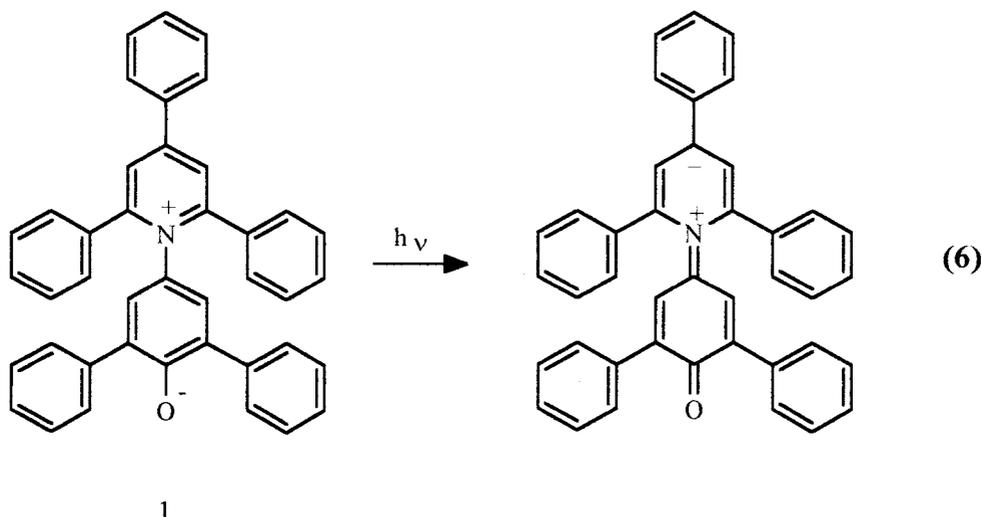


Figure 18 : Représentation du pouvoir décapant dans un système de coordonnées basées sur les paramètres de solubilité  $\delta_h$  et  $\delta_p$  pour une peinture acrylique (- - -) et glycérophtalique (---).

Cependant, cette représentation ne permet pas d'expliquer le comportement particulier de certains solvants comme le DMSO et le carbonate de propylène. Ces solvants se sont révélés performants sur la peinture glycérophtalique (pouvoir décapant à 24 heures égal à 4) alors que leur efficacité est nulle sur la peinture acrylique. Pour expliquer ces résultats, nous avons donc eu recours à une autre représentation multiparamétrique :  $\delta_H$  en fonction du paramètre de Dimroth  $E_T30$  (figure 19). L'échelle de polarité de Dimroth <sup>(47)</sup> est basée sur les bandes solvatochromiques des pyridinium N phénol bêtaïne **1**. La valeur de  $E_T30$  est définie comme l'énergie de transition (kcal/mol) de la bande de transfert de charge intramoléculaire de **1** (relations 5 et 6).

$$E_T \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)} = \frac{h * c * Na}{\lambda} = \frac{2,859.10^{-3}}{\lambda} \quad (5)$$

avec  $\lambda$  : longueur d'onde en cm et Na : nombre d'Avogadro.



*Réaction de transfert de charge.*

Les valeurs de  $E_T30$  ont été normalisées selon la relation 7, en utilisant l'eau et le tétraméthylsilane (TMS) comme solvants de référence. Cependant, on ne peut mesurer  $E_T30$  pour les acides qui protonent l'oxygène de **1**.

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvant}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{eau}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{solvant}) - 30,7}{32,4} \quad (7)$$

Sur la figure 18, on peut distinguer différentes zones favorables au décapage :

- une zone commune aux deux peintures étudiées où  $\delta_H$  varie entre 9 et 12.5 et  $E_T30$  entre 0.15 et 0.45.
- deux régions spécifiques à la peinture acrylique.

Ces zones peuvent être affinées en intégrant d'autres paramètres physico-chimiques, en particulier, les paramètres de Abboud et Taft,  $\alpha$  et  $\beta$  <sup>(46-48)</sup> (tableaux VI et IX). **L'échelle de**

**basicité**  $\beta$  des solvants accepteurs de liaison H donne une mesure de l'aptitude du solvant à accepter un proton dans une liaison H:soluté $\rightarrow$ solvant. **L'échelle d'acidité**  $\alpha$  des solvants donneurs de liaisons H est une mesure quantitative de l'aptitude d'un solvant à donner un proton dans une liaison H:solvant $\rightarrow$ soluté.

Ainsi, nous constatons que les solvants efficaces sur la peinture glycérophtalique présentent tous un caractère acide nul ( $\alpha = 0$ ) et un caractère basique  $\beta$  moyen variant de 0,45 à 0,8. Par contre, le caractère acide ou basique des solvants est sans influence sur l'efficacité de décapage de la peinture acrylique. Ces caractéristiques physico-chimiques ne sont donc pas discriminantes pour cette peinture.

Cette représentation rend mieux compte des phénomènes observés pour les solvants polaires. En effet, avec cette représentation le DMSO et le carbonate de propylène se situent à la limite de la zone favorable au décapage, ce qui pourrait expliquer leur comportement particulier.

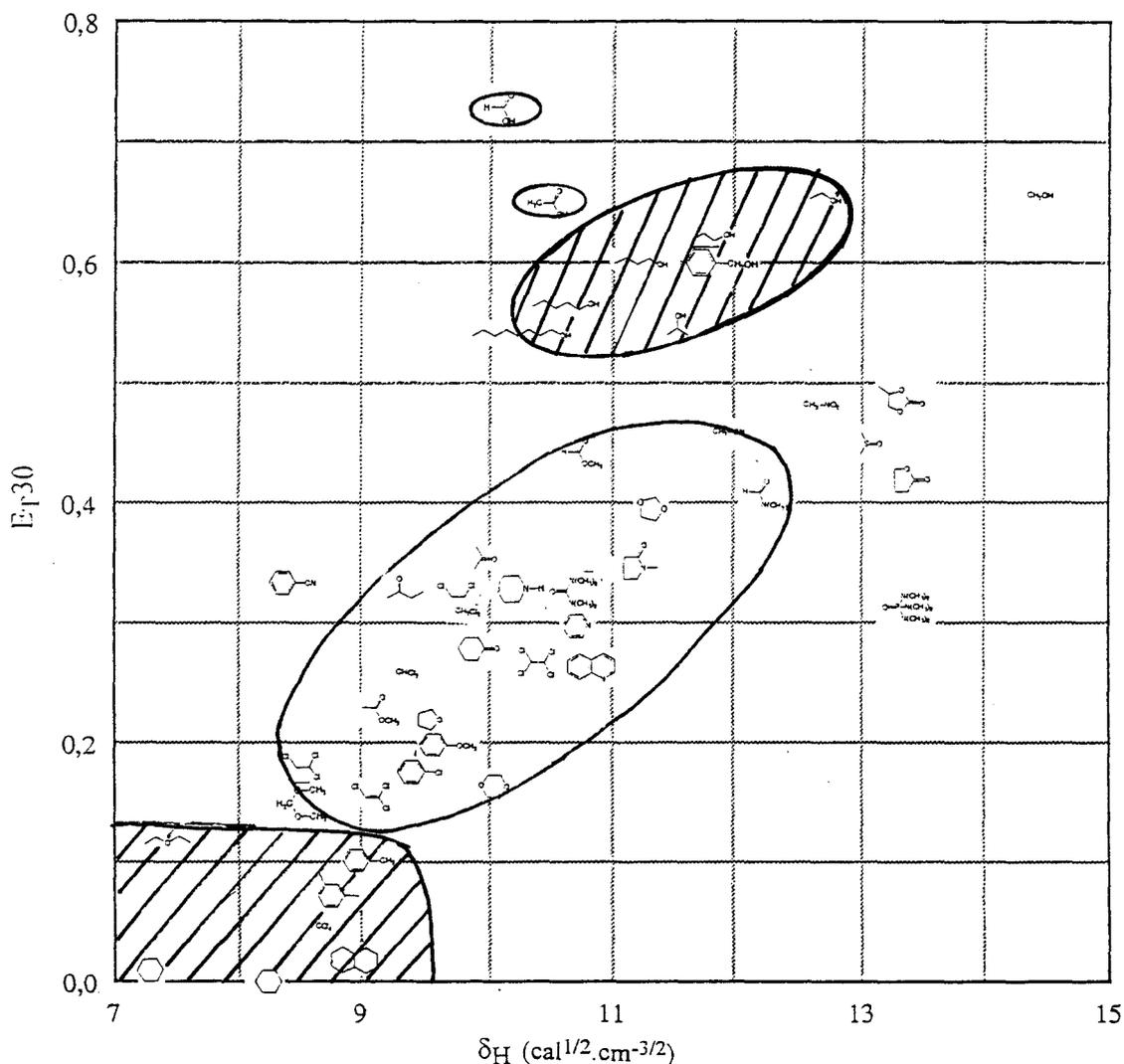


Figure 19 : Représentation du pouvoir décapant dans un diagramme ( $\delta_H$ ,  $E_T30$ ) pour une peinture glycérophtalique et acrylique. Les composés intérieurs aux zones hachurées sont capables de décaper uniquement la peinture acrylique.

Dans la plupart des formulations réelles, nous avons vu que plusieurs solvants sont incorporés pour exalter leur efficacité individuelle. L'exemple le plus connu réside dans l'amélioration du pouvoir décapant provoqué par l'incorporation de quelques pour-cent de méthanol dans le dichlorométhane (8,25). Un tel effet peut être obtenu avec de nombreux autres solvants. Pour notre part, nous avons choisi d'examiner en détail le cas particulier du DMSO qui présente l'avantage de ne pas être étiqueté (tableau IV) et dont on peut espérer accroître le pouvoir décapant et la vitesse d'action en raison de sa proximité avec la zone favorable au décapage.

### **II.B.2 - Décapage par des mélanges DMSO/Cosolvants.**

Nous avons évalué le pouvoir décapant d'une vingtaine de mélanges binaires DMSO 40% / Cosolvant 60% sur la peinture glycérophtalique (Annexe I, tableau XI). En effet, lors du décapage par les solvants purs, la peinture acrylique s'est révélée trop sensible aux solvants et de ce fait peu discriminante.

Lorsque le DMSO est associé à des cosolvants déjà efficaces purs comme le dichlorométhane, le tétrahydrofurane, la pyridine ou la NMP, le mélange ne perd pas ses propriétés décapantes. La combinaison du DMSO avec des cosolvants dont la cinétique de décapage est lente lorsqu'ils sont utilisés purs, fait apparaître des effets de synergie importants au niveau cinétique, notamment avec l'anisole, l'éthanol, le tétrachlorométhane, l'éthyl benzène et le xylène. Cependant, il faut souligner que le DMSO, constituant minoritaire dans les mélanges testés, présente déjà à l'état pur de bonnes performances décapantes. Il nous est donc apparu que la peinture glycérophtalique n'est pas non plus véritablement discriminante pour ces essais. C'est pourquoi, nous avons choisi d'effectuer la plupart des essais de décapage sur la peinture époxy et d'interpréter les effets de synergie à partir de ces résultats.

### **II.C - DECAPAGE D'UNE PEINTURE INDUSTRIELLE : LA PEINTURE EPOXY CATAPHORESE.**

L'efficacité d'une centaine de solvants purs a été évaluée sur une peinture époxy électrodéposée par cataphorèse sur métal et destinée au secteur automobile. Le liant de cette peinture est un polyéther incluant dans sa formule des phénols, des fonctions alcools libres résultant de la réaction d'amines sur des groupes époxydes. La réticulation est obtenue par voie chimique en faisant réagir des diisocyanates bloqués sur les fonctions alcools du liant. La structure moléculaire du liant de cette peinture après réticulation est représentée sur la figure 20.

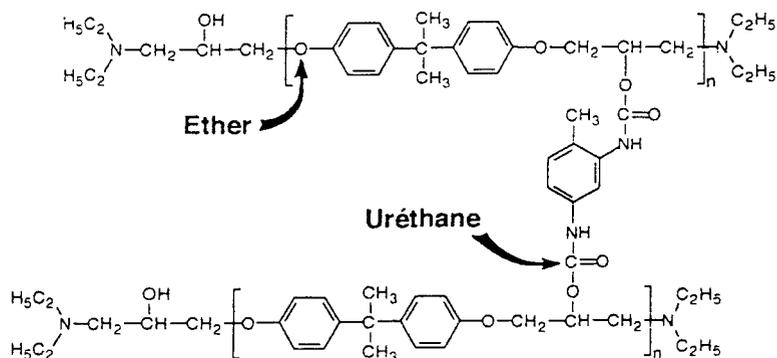


Figure 20 : Structure moléculaire du liant "époxyde".

## II.C.1 - Décapage par des solvants purs.

### II.C.1.a - Principaux résultats.

Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau VII et les résultats détaillés se trouvent en annexe I (tableau X). Ce tableau met en évidence la difficulté à décaper la peinture époxy (sur environ 80 solvants, dix sont efficaces) en raison de son taux élevé de réticulation et du prétraitement du support. Ces deux facteurs diminuent considérablement la perméabilité de la peinture, augmentant ainsi la difficulté du décapage.

Il apparaît que les composés comportant un atome d'azote (DMF, pyridine et ses dérivés, pyrrole, morpholine...) figurent parmi les plus efficaces sur cette peinture. Baburao (46), en 1970, avait observé des résultats identiques et avait attribué cette efficacité particulière au doublet de l'azote. Celui-ci par appariement avec les pigments de la peinture augmentait le taux de décapage. Nous pouvons également noter que la plupart des solvants utilisés ou conseillés comme substitut du dichlorométhane (DMSO, méthylal, 1,3-dioxolane,  $\gamma$ -butyrolactone) se révèlent inefficaces lorsqu'ils sont employés purs. Ces solvants se situent en fait à la limite de la sphère de solubilité du liant (figure 21). On peut donc penser, que l'utilisation de dérivés de ces solvants localisés dans cette zone ou l'association avec un cosolvant situé dans une zone diamétralement opposée devrait accroître leurs propriétés décapantes. La première hypothèse se vérifie par l'emploi d'un dérivé du DMSO, le diéthylsulfoxyde (DESO). Celui-ci, moins polaire que le DMSO, conduit à un décapage complet en deux heures. D'autre part, il faut souligner que les solvants, même les plus efficaces, présentent une cinétique de décapage beaucoup trop longue (le plus souvent supérieure à deux heures). De ce fait, afin d'accélérer la vitesse d'action de ces solvants et d'accroître les performances de ceux situés à la limite de la sphère de solubilité du liant, il est indispensable de leur associer un ou plusieurs cosolvants.

N°	Solvants	Solvants purs		Mélanges à base de DMSO 40%	
		PD après 30 min	PD après 24 h	PD après 30 min	PD après 24h
1	Acétate d'éthyle	0	0	0	0
2	Acide acétique	1	5	0	5
3	Alcool benzylique	0	0	0	0
4	Anisole	0	0	0	5
5	Benzaldéhyde	0	5	0	5
6	$\gamma$ -Butyrolactone	0	0	-	-
7	Cyclohexane	0	0	-	-
8	Dichlorométhane	0	1	0	5
9	DBE	0	0	0	0
10	DMF	2	5	0	5
11	<b>DMSO</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
12	1,3-dioxolane	0	0	0	5
13	EAK	0	0	0	5
14	Ethyl benzène	0	0	0	5
15	Ethylène glycol	0	0	0	0
16	Formamide	0	0	0	0
17	HMPT	0	0	0	1
18	Méthanol	0	0	0	0
19	Méthylal	0	0	0	0
20	NMP	5	5	0	5
21	Morpholine	0	5	-	-
22	Carbonate de propylène	0	0	0	0
23	Pyridine	5	5	0	5
24	Quinoléine	0	0	0	5
25	Tétrachlorure de carbone	0	0	0	5
26	THF	0	0	1	5
27	Tétraméthyl urée	5	5	0	5
28	Diéthylsulfoxyde	0	5	-	-

Tableau VII : Pouvoirs décapants mesurés en soumettant une peinture époxy cataphorèse à des solvants purs et à des mélanges à base de DMSO 40%.

### II.C.1.b - Interprétation en fonction de divers paramètres physico-chimiques.

Une représentation des résultats dans le diagramme de Hansen (figure 21) et dans le diagramme ( $\delta_H$ ,  $E_{T30}$ ) (figure 22) montre l'existence d'une zone favorable au décapage plus restreinte que pour les peintures glycérophthalique et acrylique. Ceci est en parfait accord avec la résistance plus élevée de cette peinture.

D'autre part, les solvants situés dans cette zone présentent :

- des paramètres de Hansen  $\delta_h$  variant de 3 à 6,  $\delta_p$  de 3,5 à 6,
- un paramètre de Hildebrand compris entre 10,5 et 12,2
- un paramètre de Dimroth allant de 0,3 à 0,4
- un paramètre d'acidité nul et un paramètre de basicité variant de 0,65 à 0,8.

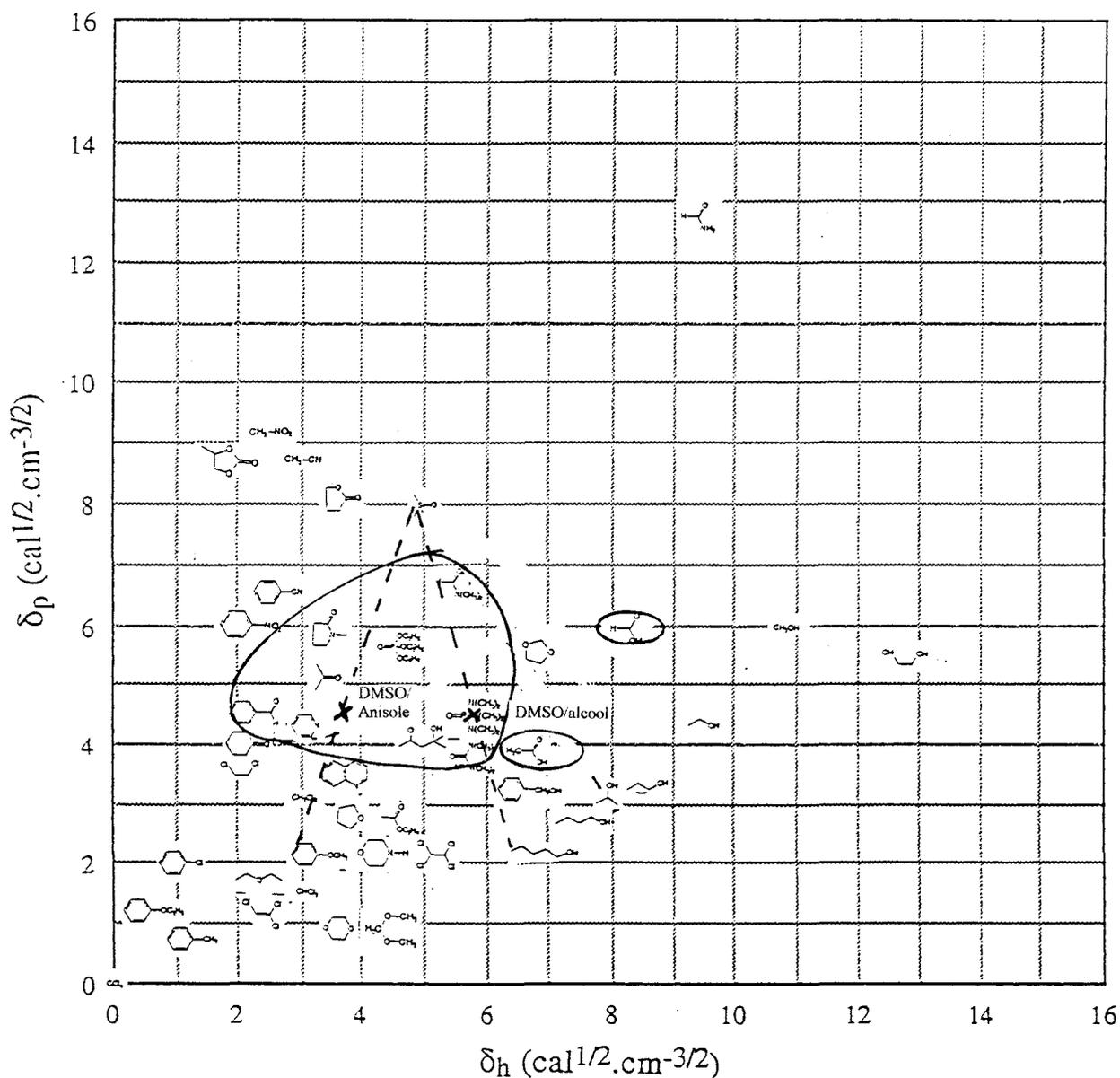


Figure 21 : Corrélation entre le pouvoir décapant et les paramètres de Hansen ( $\delta_h$ ,  $\delta_p$ ) pour une peinture époxy électrodéposée par cataphorèse.

De plus, la représentation en fonction de  $E_T30$  et de  $\delta_H$  (figure 22) met en évidence la position excentrée de l'acide acétique, solvant présentant de bonnes propriétés décapantes sur cette peinture. Il se différencie des autres solvants efficaces (NMP, tétraméthylurée, DMF) par un  $E_T30$  plus élevée ( $E_T30 = 0,648$ ) et par un paramètre d'acidité différent de zéro ( $\alpha = 1,12$ ). Il apparaît donc que l'acidité des solvants joue le rôle d'activateurs de décapage, en clivant certaines liaisons covalentes du liant.

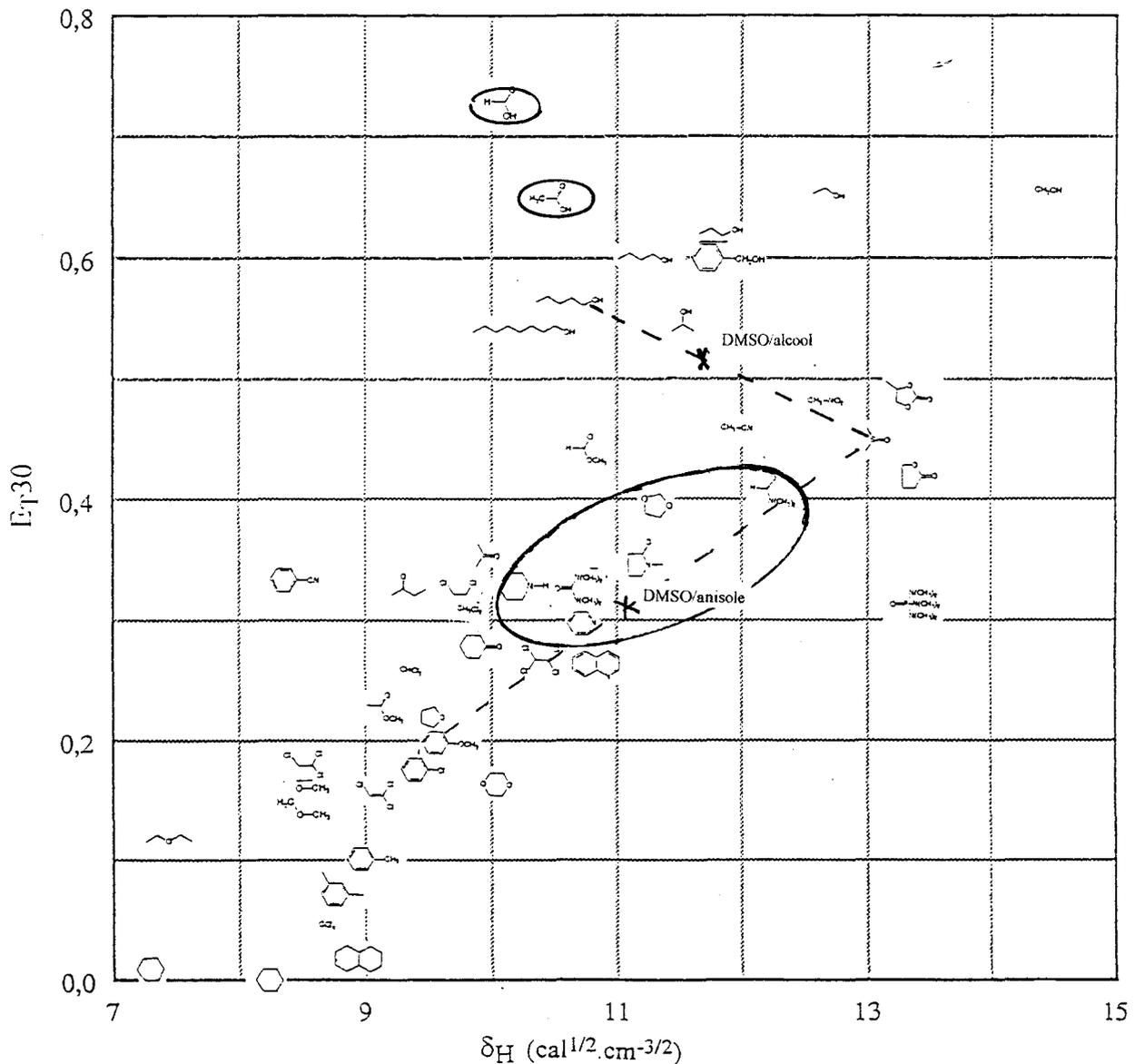


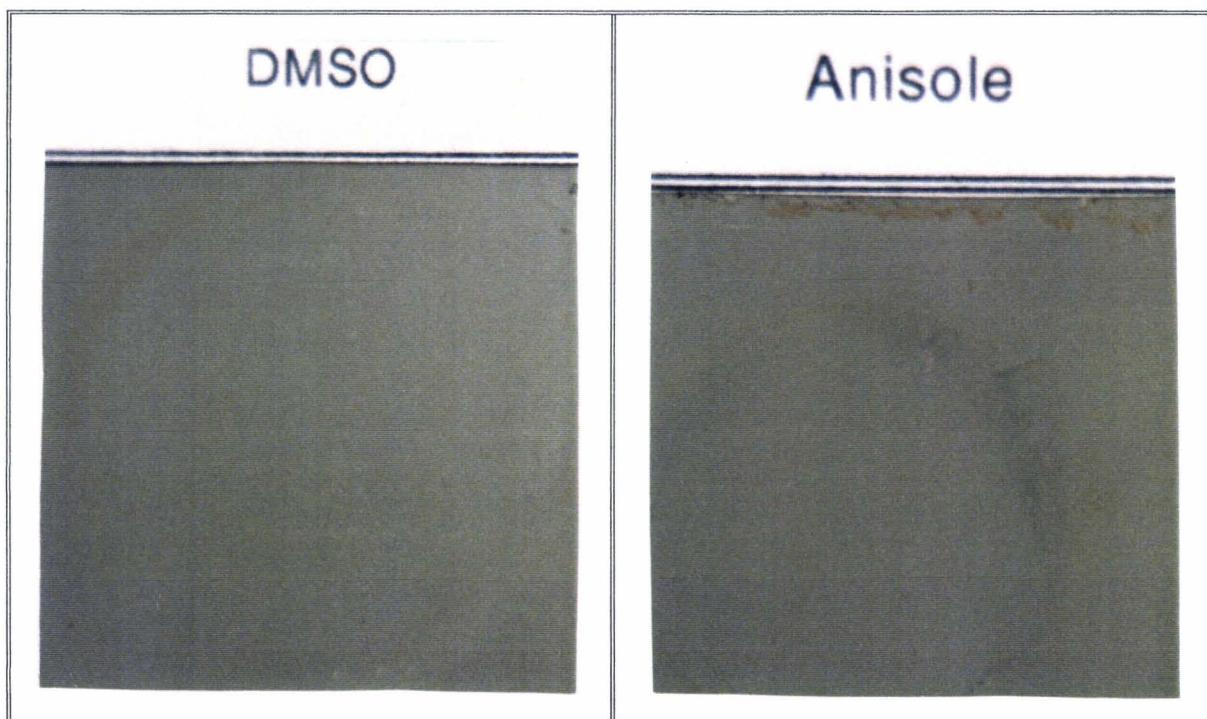
Figure 22 : Représentation des solvants dans un diagramme ( $\delta_H$ ,  $E_T30$ ). Les composés intérieurs aux domaines délimités par une ligne noire sont capables de décaper rapidement une peinture époxy électrodéposée par cataphorèse.

## II.C.2 - Pouvoir décapant de mélanges à base de DMSO.

Comme nous l'avons vu précédemment, les solvants utilisés purs sont peu efficaces sur cette peinture. Il est donc indispensable de leur associer un cosolvant adéquat afin d'accroître leurs performances. Nous avons choisi d'examiner en détail le cas particulier du DMSO pour les raisons déjà citées auparavant. Nous avons évalué le pouvoir décapant d'environ 40 mélanges binaires DMSO 40% / cosolvant 60% sur la peinture époxy .

### II.C.2.a - Effets de synergie.

Le tableau VII montre que lorsque le DMSO est associé à des cosolvants déjà efficaces seuls comme la pyridine, la NMP, la DMF, le mélange conserve ses propriétés décapantes. La combinaison du DMSO (inefficace pur) à des cosolvants présentant une action nulle fait apparaître des effets de synergies indiscutables, notamment avec les éthers (figure 23), les cétones, les composés aromatiques et chlorés. Cet effet de synergie est particulièrement marqué avec les éthers. En effet, en abaissant fortement la proportion de DMSO à 5% (annexe I, tableau XI), les effets de synergie persistent en présence de 95% de THF alors qu'ils disparaissent avec les cétones, les composés chlorés et aromatiques.



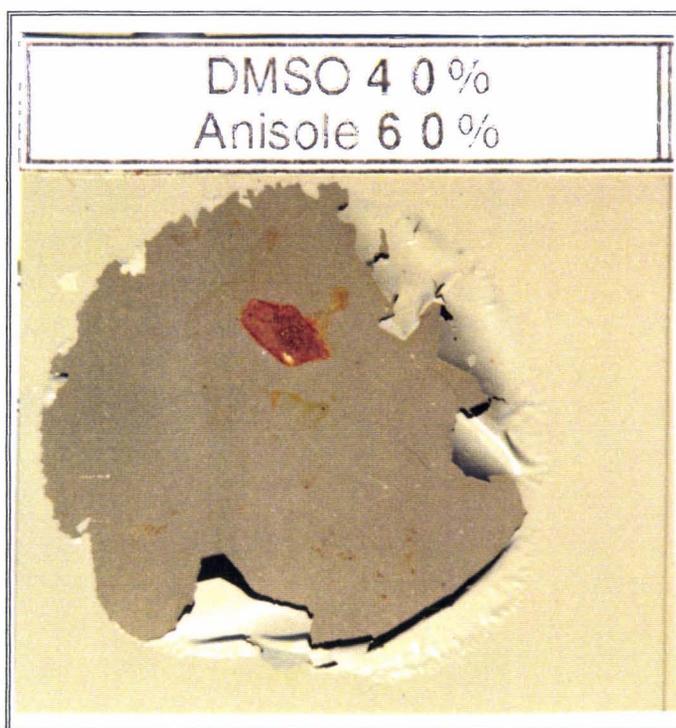
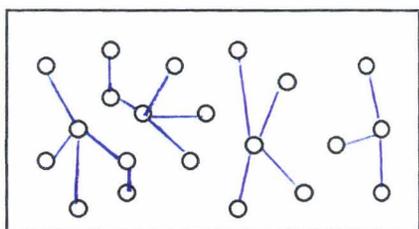
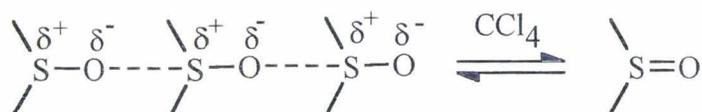
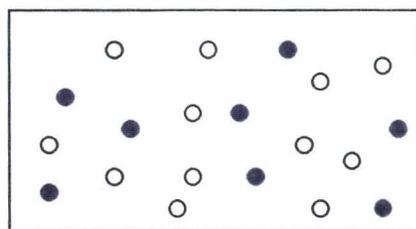


Figure 23: Illustration du pouvoir décapant du DMSO, de l'anisole et d'un mélange DMSO 40% / Anisole 60% sur une peinture époxy.

J.P. Lallier <sup>(26)</sup> a suggéré une explication moléculaire à ce phénomène de synergie. Le DMSO pur serait associé par des liaisons dipôle-dipôle sous forme d'agrégats volumineux qui se dissocieraient par dilution dans certains solvants (ex: éthers, solvants chlorés, hydrocarbures aromatiques) en donnant des molécules de DMSO plus petites et plus mobiles (figure 24).



Molécules de DMSO associées



Molécules de DMSO libres

Figure 24 : Désagrégation du DMSO par le tétrachlorométhane.

Effectivement, l'individualisation des molécules de DMSO peut être démontrée facilement en enregistrant des spectres IR de mélanges DMSO/ $\text{CCl}_4$  en proportions variables (figure 25). On observe dans le spectre IR du DMSO pur une bande très intense à  $1053\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence du groupe sulfoxyde et qui présente un épaulement vers  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Son spectre présente également trois absorptions à  $1010$ ,  $952$  et  $931\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de déformations (balancement) des groupements méthyles. Quand la concentration du DMSO diminue, l'épaulement à  $1040\text{ cm}^{-1}$  disparaît tandis que la bande à  $1053\text{ cm}^{-1}$  augmente en fréquence jusqu'à  $1065\text{ cm}^{-1}$ . Forel et Tranquille (48) ont attribué cette bande à l'apparition de molécules de DMSO libres.

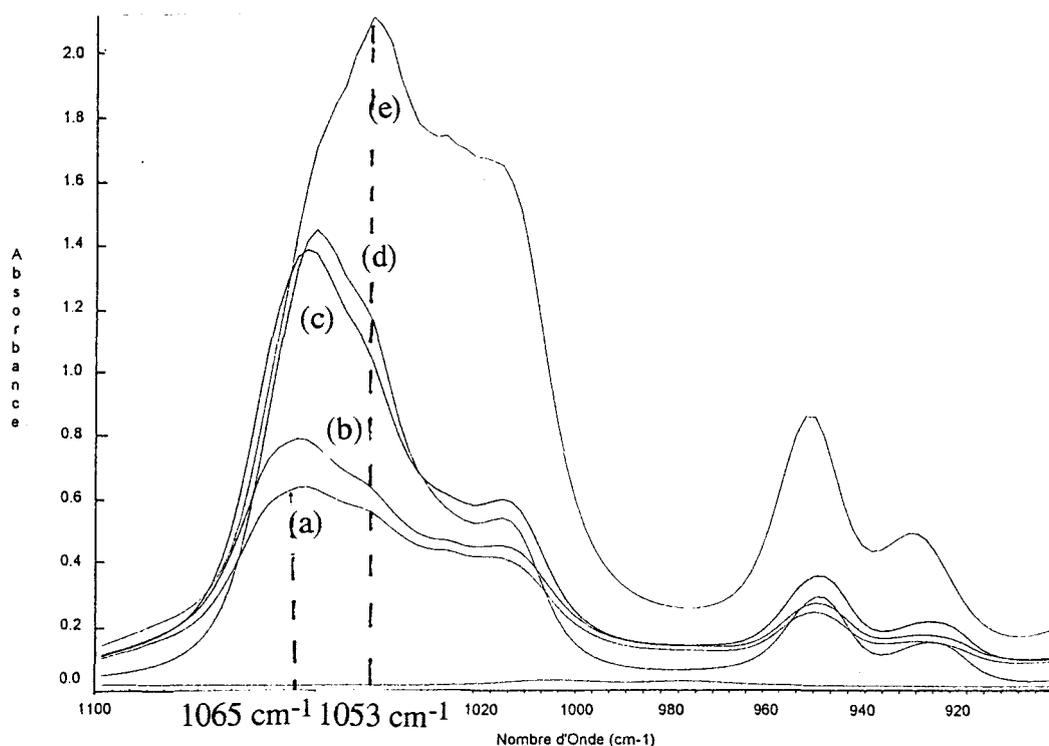


Figure 25: Spectres IR-ATR de mélanges DMSO/ $\text{CCl}_4$  en proportion variables. (a) 95%  $\text{CCl}_4$ ; (b) 90%  $\text{CCl}_4$ ; (c) 75%  $\text{CCl}_4$ ; (d) 60%  $\text{CCl}_4$ ; (e) DMSO pur.

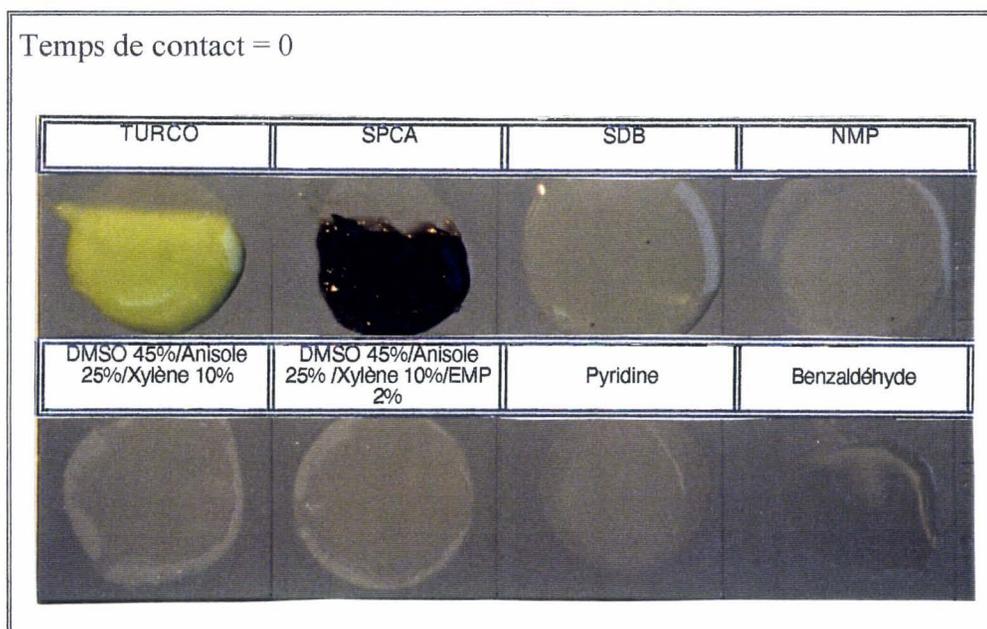
### II.C.2.b - Prédiction du pouvoir décapant au moyen des paramètres de Hildebrand et de Dimroth.

Nous avons essayé de rendre compte des effets de synergie observés en utilisant la représentation ( $\delta_H$ ,  $E_T30$ ). En tenant compte des pourcentages respectifs des solvants choisis, nous avons situé les valeurs de  $\delta_H$  et  $E_T30$  correspondant aux mélanges sur le diagramme (22). Si ces valeurs se trouvent dans la zone optimale de décapage, le mélange est performant. Dans le cas inverse, il a un pouvoir décapant faible ou nul. Cette loi des mélanges se vérifie pour le mélange DMSO/éthanol qui n'a pas d'action décapante tandis que les mélanges DMSO/éthylamyl cétone ou DMSO/éthyl benzène ou DMSO/anisole donnent d'excellents

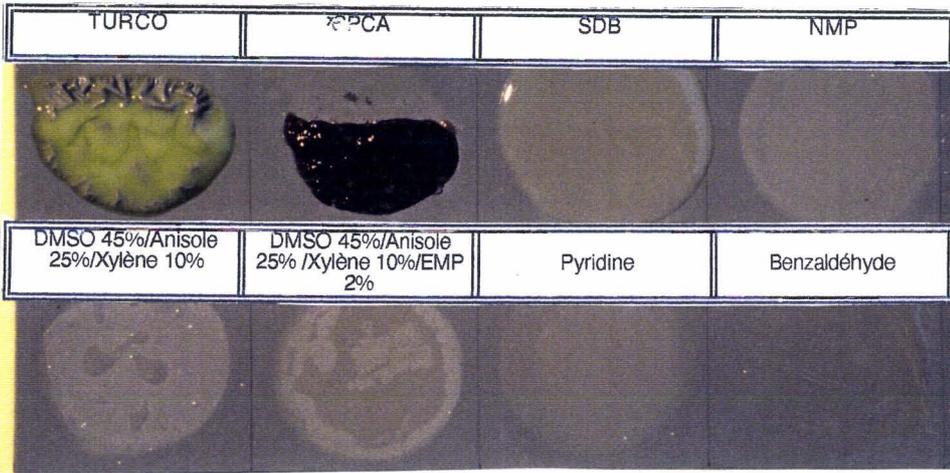
résultats. Le pouvoir prévisionnel d'une telle approche est moins bon lorsqu'on utilise la représentation  $(\delta_h, \delta_p)$  de la figure 21. En effet, les mélanges binaires DMSO/alcools devraient théoriquement présenter un bon pouvoir décapant alors qu'expérimentalement leur action est nulle.

*II.C.2.c - Comparaison de l'efficacité de décapants aéronautiques commerciaux avec celle des solvants envisageable.*

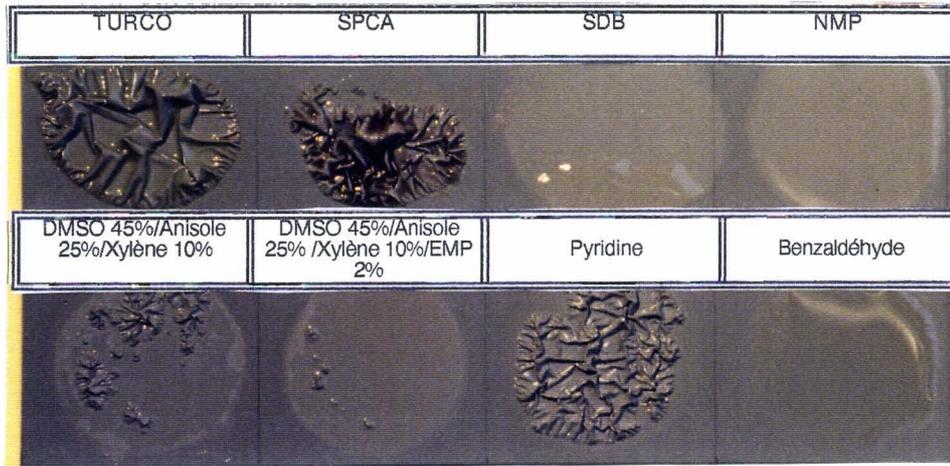
Afin de mettre en évidence les performances exceptionnelles de certains solvants comme la NMP, la pyridine et le benzaldéhyde et des mélanges à base de DMSO et d'anisole, optimisés par la société Elf-Atochem par addition de xylène et d'ester méthyl phosphate (EMP), nous avons comparé leur efficacité à celle de décapants commerciaux. Nous avons choisi le benzaldéhyde en raison de son comportement particulier lors des tests de décapage. L'étude de ce solvant sera développée dans le chapitre V. Les décapants commerciaux sont de trois types : un décapant aéronautique à base de dichlorométhane et d'acide formique (fournisseur SPCA), un décapant aéronautique en émulsion à base d'alcool benzylique et de phénol (fournisseur TURCO) et un décapant écologique exempt de dichlorométhane, le "Super Décapant Bois" (fournisseur SDB). La figure 26 illustre les résultats obtenus après différents temps de contact.



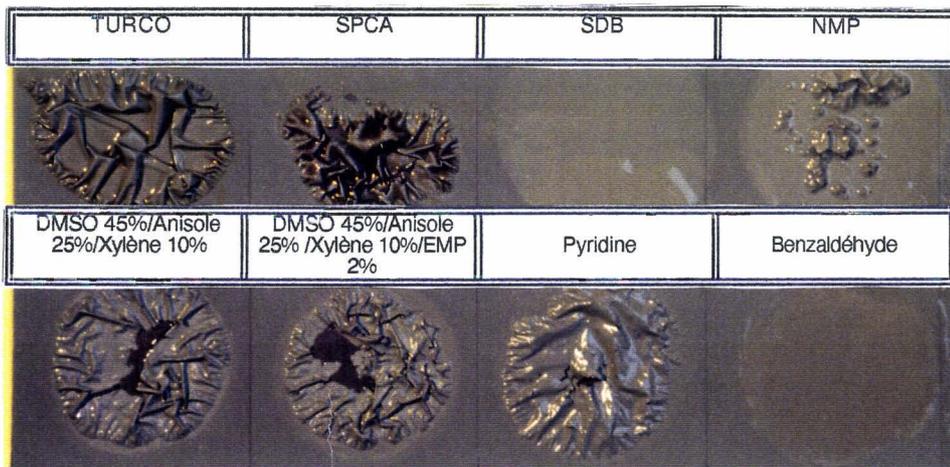
Temps de contact = 30 minutes



Temps de contact = 1 heure



Temps de contact = 1 h 30



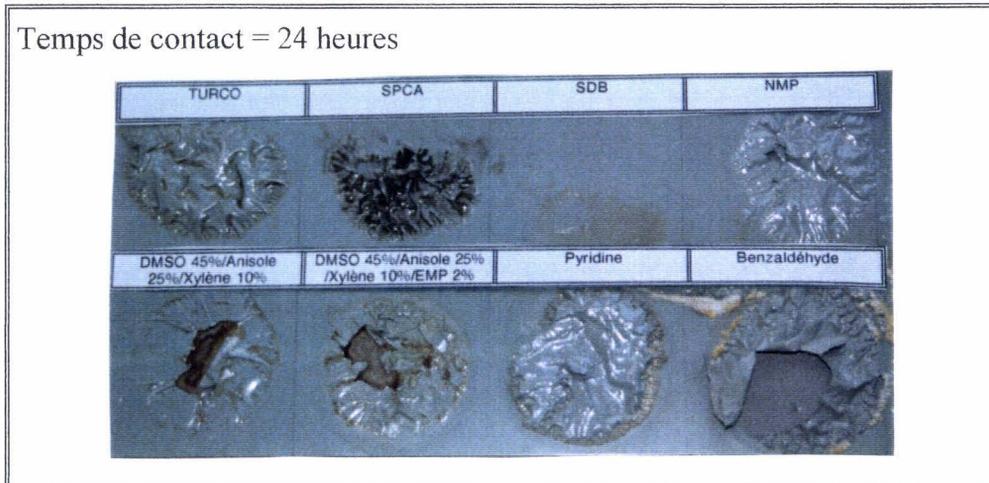


Figure 26 : Comparaison du pouvoir décapant de produits commerciaux (TURCO, SPCA, SDB), de solvants purs (NMP, pyridine, benzaldéhyde) et de mélanges à base de DMSO et d'anisole additivés de xylène et d'EMP.

La figure 26 montre que le décapant TURCO est sans conteste le plus rapide. En seconde position, on trouve le décapant SPCA et la pyridine, suivi des deux mélanges à base de DMSO et d'anisole et en dernière position le benzaldéhyde. Le Super Décapant Bois s'est révélé totalement inefficace même après 24 heures de contact. Ces expériences préliminaires montrent que les solvants ou mélanges de solvants une fois correctement optimisés, peuvent agir aussi bien et aussi rapidement que les décapants commerciaux.

## II.D - DECAPAGE DE PEINTURES AERONAUTIQUES DE TYPE POLYURETHANNE.

Un système de peinture pour avions est généralement constitué de trois couches : une couche de primaire destiné à améliorer l'adhésion des futures couches de peintures, une couche époxy barrière et une couche de finition de type polyuréthane. Les peintures étudiées sont des peintures de finition de type polyuréthane à base de polyesters et d'isocyanates. La structure chimique du liant de ces peintures est représenté sur la figure 27.

La peinture CA 40000 est obtenue à partir de polyester et d'isocyanate dérivé de biurée. Elle présente une haute rétention au brillant, une excellente tenue aux ultra-violet et une bonne résistance aux solvants. La peinture PU66 diffère de celle citée précédemment par la nature chimique des polyesters et des isocyanates employés.

Les éprouvettes à décaper (support en acier) sont constituées de trois couches peintures:

- une couche d'anticorrosion P99 pour la PU66 et Int 90 pour la CA40000
- une couche de wash primaire PAC 33 pour la PU66 et une couche barrière époxy CA30000 pour le peinture CA40000
- une couche de finition polyuréthane PU 66 ou CA40000.

C'est cette couche de finition polyuréthane qui est décapée lors des tests applicatifs.

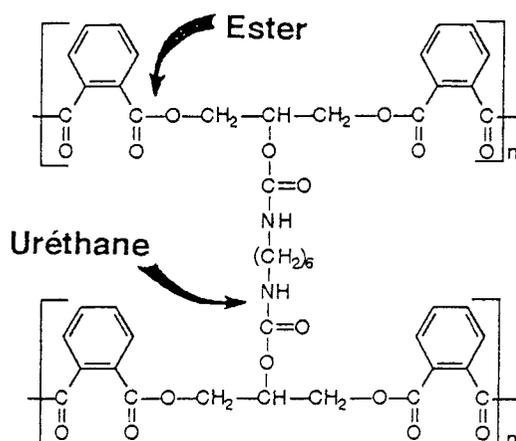


Figure 27 : Structure moléculaire d'une résine polyuréthane.

L'efficacité d'une vingtaine de solvants et de quelques mélanges à base de DMSO a été évaluée sur ces deux peintures aéronautiques et les résultats des tests applicatifs sont rassemblés dans le tableau VIII.

Ce tableau met clairement en évidence une différence de comportement entre les deux peintures étudiées. Il apparaît que la peinture CA 40000 est beaucoup plus sensible aux solvants, puisque la moitié des solvants testés se révèlent efficaces après 24 heures de contact alors que la peinture PU66 n'est décapée par aucun solvant. Cette différence est due à la nature des peintures : la peinture CA 40000 fait partie de la gamme des peintures sélectivement décapables (conçues pour être décapées plus facilement sans abîmer les couches barrière et primaire), alors que la peinture PU66 appartient à la gamme des peintures dites "classiques" extrêmement difficiles à décaper. D'autre part, la résine utilisée pour la PU66 est plus souple que celle employée pour la CA40000. Cette "souplesse" permet une meilleure adhérence de la couche de finition PU66 sur la couche de primaire, ce qui explique nos difficultés à décaper cette peinture.

Tout comme pour la peinture époxy, les solvants possédant un atome d'azote (NMP, tétraméthylurée, morpholine...) sont efficaces sur la peinture CA40000, mais uniquement à long terme. De plus, il faut souligner le pouvoir décapant inattendu du THF et de l'alcool benzylique. Ces performances peuvent s'expliquer par le faible volume moléculaire dans le cas du THF et par la présence d'un hydrogène acide, pouvant faciliter la rupture des liaisons adhésives dans le cas de l'alcool benzylique.

L'utilisation des paramètres de Hansen, de Hildebrand et de Dimroth nous permet de définir l'existence d'une zone favorable au décapage, zone identique à celle obtenue pour le peinture époxy (figures 21 et 22).

N°	Solvants	Peinture CA40000		Peinture PU66
		Note après 30 min	Note après 24h	Note après 24h
1	Acétate d'éthyle	0	0	0
2	Acide acétique	0	5	0
3	Alcool benzylique	0	5	0
4	Anisole	0	0	0
5	Benzaldéhyde	0	5	0
7	Cyclohexane	0	0	0
8	Dichlorométhane	3	5	0
10	DMF	0	5	0
11	DMSO	0	0	0
12	1,3-dioxolane	0	0	0
13	EAK	0	0	0
14	Ethyl benzène	0	0	0
17	HMPT	0	0	0
18	Méthanol	0	0	0
19	Méthylal	0	0	0
20	NMP	1	5	0
21	Morpholine	0	5	0
23	Pyridine	5	5	0
24	Quinoléine	0	5	0
25	Tétrachlorométhane	0	0	0
26	THF	0	5	0
27	Tétraméthylurée	0	4	0
29	DMSO 40% /Anisole 60%	0	5	0
30	DMSO 40%/Ethyl benzène 60%	4	5	0
31	DMSO 40%/CCl <sub>4</sub> 60%	0	5	0
32	DMSO 40%/Benzaldéhyde 60%	0	5	0

Tableau VIII : Pouvoir décapant mesuré en soumettant deux peintures polyuréthannes à des solvants purs et à des mélanges de solvants à base de DMSO.

## II.E - CONCLUSION.

Cette approche semi-empirique du mécanisme d'action nous a permis de cerner les difficultés rencontrées par le formulateur et d'identifier les caractéristiques des solvants nécessaires pour obtenir un décapage optimal. En premier lieu, le solvant doit être capable de décapier différents types de peintures (acrylique, glycérophtalique, époxy, polyuréthane), possédant des liants de natures chimiques différentes et ayant des degrés de réticulation différents. Les composés azotés, de volume molaire moyen, comme la pyridine, la NMP, la tétraméthylurée, se montrent performants sur toutes les peintures étudiées à plus ou moins long terme. D'autre part, l'efficacité des solvants utilisés comme substitués au dichlorométhane est limitée aux peintures peu ou faiblement réticulées; en effet, seules la NMP et la DMF présentent de bonnes propriétés décapantes sur différents types de peintures. Il est donc impératif de les associer à un ou plusieurs cosolvants afin d'accroître leurs performances.

Dans cette optique, nous avons examiné en détail le cas du DMSO. L'étude de mélanges binaires DMSO 40% / cosolvant 60% a mis en évidence des effets de synergies notables entre le DMSO et les éthers (anisole) ou les cétones (3-octanone) ou les composés chlorés (tétrachlorométhane) ou les hydrocarbures aromatiques (éthyl benzène). Ces synergies ont été expliquées par une dissociation des agrégats de DMSO en molécules individuelles qui diffusent plus aisément à l'intérieur du film. Cette interprétation est renforcée par l'apparition dans le spectre IR d'une bande caractéristique des molécules de DMSO libres à la dilution.

L'utilisation des paramètres de solubilité comme  $\delta_H$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_p$  et du paramètre de Dimroth  $E_T30$  a permis de définir une zone favorable au décapage. Il ressort que la représentation ( $\delta_H$ ,  $E_T30$ ) est plus adaptée à expliquer les phénomènes observés. En outre, elle permet de prévoir les effets de synergie. La dispersion relative des solvants autour de ces quatre paramètres va conditionner la cinétique et les performances de décapage. Ainsi, si les valeurs sont trop éloignées de la zone optimale, il n'y aura aucune action.

De plus, la polarité (cas du méthanol), l'acidité (acide acétique) ou la basicité des solvants jouent le rôle d'activateurs de décapage en facilitant la rupture des liaisons adhésives ou en clivant certaines liaisons covalentes du film.

## II.F - PARTIE EXPERIMENTALE.

### II.F.1 - Peintures et solvants.

Le pouvoir décapant des solvants a été étudié sur cinq peintures et un vernis : une peinture acrylique, une peinture glycérophtalique, une peinture époxy électrodéposée par cataphorèse, deux peintures polyuréthannes et un vernis glycérophtalique.

**La peinture acrylique**, "grand public", de marque Corona (blanche brillante) dont le liant est un latex acrylique (figure 13) en dispersion aqueuse, est destinée à être appliquée sur du bois, du plâtre ou matériaux de construction à l'intérieur ou à l'extérieur. Nous avons appliqué cette peinture sur du contre-plaqué (25cm \* 43cm \* 0,8cm) en trois couches espacées de 24 heures. Ces éprouvettes sont séchées pendant sept jours à température ambiante puis pendant quatre heures dans une étuve à 50°C.

**La peinture solvantée glycérophtalique** "grand public" est de marque Corona (laqué blanc à haut brillant et sans odeur). Le liant de cette peinture est un polyester incluant dans sa formule des phtalates, des chaînes grasses et du glycérol (figure 14). Cette peinture est appliquée sur du contre-plaqué selon le même protocole que pour la peinture acrylique.

**La peinture époxy cataphorèse** électrodéposée sur métal est fournie par la société Etalon (référence 603) et est destiné au secteur automobile. Le liant de cette peinture (figure 18) est un polyéther incluant dans sa formule des phénols, des époxydes et des amines. Cette peinture est appliquée sur métal avec une épaisseur de 20 µm.

**Les deux peintures aéronautiques** blanches nous sont fournies par International Celomer. Les éprouvettes d'acier sont constituées de trois couches :

- une couche d'anticorrosion P99 pour la PU66 et Int 90 pour la CA40000
- une couche de wash primaire PAC 33 pour la PU66 et une couche barrière époxy CA30000 pour le peinture CA40000
- une couche de finition polyuréthane PU 66 ou CA40000.

C'est cette couche de finition polyuréthane qui sera décapée lors des tests applicatifs. Ces éprouvettes sont séchées dans une enceinte climatique pendant sept jours à température ambiante, puis pendant quatre heures à 50°C.

**Le vernis glycérophtalique**, dont la résine est identique à celle de la peinture glycérophtalique, est de marque Corona. Ce vernis a été appliqué sur du contre-plaqué selon un protocole identique à celui utilisé pour la peinture acrylique.

Tous les solvants utilisés sont d'une pureté supérieure à 99% et proviennent des sociétés Aldrich et Prolabo sauf le 1,3-dioxolane et le méthylal fournis par la société Lambiotte et Cie et le diester méthylique par la société Rhône-Poulenc.

## II.F.2 - Evaluation du pouvoir décapant.

Deux disques de coton "Lotus" ( $\varnothing = 30$  mm), imprégnés de 5 ml du solvant étudié sont disposés sur les éprouvettes et recouverts par le couvercle d'une boîte de Pétri ( $\varnothing_{\text{int}} = 33$  mm, hauteur = 10 mm), de façon à limiter l'évaporation des solvants (figure 28). Lorsque les liquides sont volatils ( $T_{\text{eb}} < 50^{\circ}\text{C}$ ), on rajoute une fraction supplémentaire de solvant (5 ml) après constatation de l'assèchement du coton.

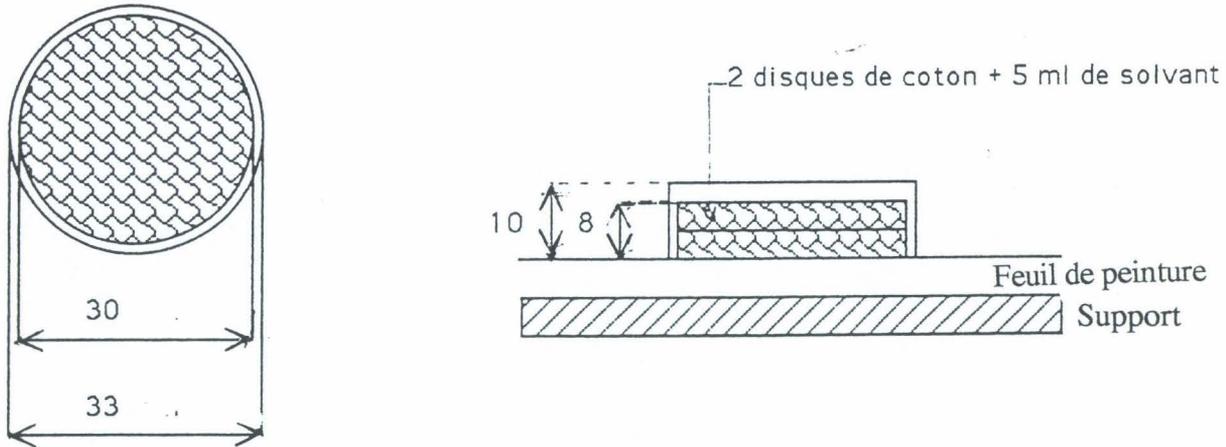
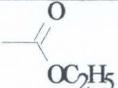
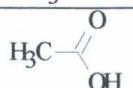
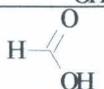
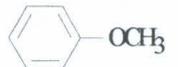
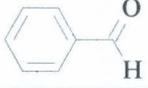
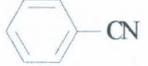
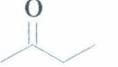
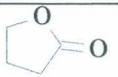
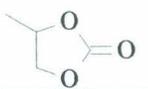
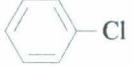
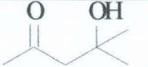


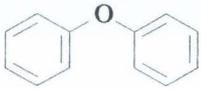
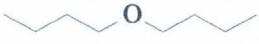
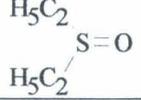
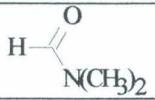
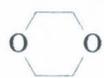
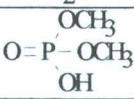
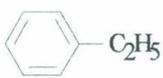
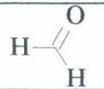
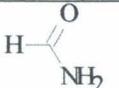
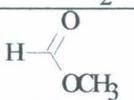
Figure 28 : Dispositif utilisé pour évaluer le pouvoir décapant des solvants (échelle 1).

Le pouvoir décapant est évalué visuellement à intervalles réguliers (5, 10, 15, 30, 45 minutes, 1, 2 et 24 heures) et quantifié par des notes variant entre 0 (aucune action observable) et 5 (décapage des trois couches de peinture avec mise à nu du support). Les conventions adoptées pour l'attribution des notes intermédiaires sont illustrées sur les figures 11 et 12. La note 1 correspond à l'apparition de quelques petites cloques ou écailles. Pour la note 2, les écailles ou les cloques sont disséminées sur la quasi-totalité de la surface. La note 3 caractérise une surface totalement couverte d'écailles ou de cloques avec un début de décollement du film. La note 4 est attribuée lorsqu'une ou deux couches sont décapées mais sans apparition du subjectile.

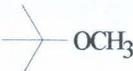
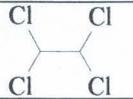
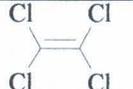
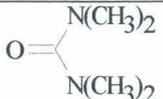
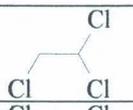
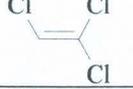
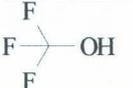
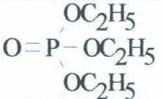
**ANNEXE 1 : POUVOIR DECAPANT DE SOLVANTS PURS OU EN  
MELANGES CONFRONTES A DES PEINTURES ACRYLIQUE,  
GLYCEROPHTALIQUE OU EPOXY CATAPHORESE.**

Tableau IX : Paramètres physico-chimiques des solvants purs.

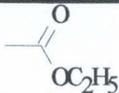
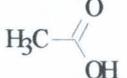
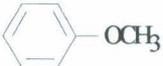
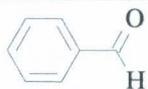
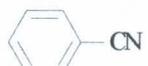
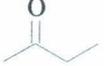
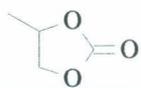
Solvants	Formule	$E_T30$	$\delta_H$	$\delta_a$	$\delta_h$	$\delta_b$	$\alpha$	$\beta$	$V_M$
Acétate d'éthyle		0,228	9,1	7,4	4,5	2,6	0	0,45	99
Acétone		0,355	10	7,6	3,4	5,1	0,08	0,48	74
Acétonitrile	$CH_3-CN$	0,46	11,9	7,5	3	8,8	0,19	0,31	53
Acide acétique		0,648	10,5	7,1	6,6	3,9	1,12	0,45	57
Acide formique		0,728	12,1	7	8,1	5,8	-	-	37,8
Alcool benzylique		0,608	11,7	9	6,7	3,1	0,8	0,5	103,6
Anisole		0,198	9,5	8,7	3,3	2	0	0,22	119,1
Benzaldéhyde		10,8	9,2	2,6	4,2	0	0,44	101	
Benzonitrile		0,333	11	8,5	2,5	6,5	0	0,37	102
Butanol-1		0,602	11,4	7,8	7,7	2,8	0,79	0,88	91
2-Butanone (MEK)		0,327	9,5	7,8	2,5	4,4	0,06	0,48	90,1
$\gamma$ -Butyrolactone		0,42	13,3	9,3	3,6	8,1	0	0,49	76,8
Carbonate de propylène		0,491	13,3	9,8	2	8,8	0	0,4	85
Chlorobenzène		0,188	9,5	9,3	1	2,1	0	0,07	107
Chloroforme	$CHCl_3$	0,259	9,3	8,7	2,8	1,5	0,44	0	81
Cyclohexane		0,006	8,2	8,2	0	0	0	0	109
Cyclohexanone		0,281	9,9	8,7	2,5	4,1	0	0,53	109
Décahydronaphtalène (décaline)		0,015	8,8	8,8	0	0	0	0	156,9
Diacétone alcool		-	9,8	7,7	5,3	4	-	-	124,2

Solvants	Formule	$E_T30$	$\delta_H$	$\delta_d$	$\delta_h$	$\delta_n$	$\alpha$	$\beta$	$V_M$
Dibenzyl éther		0,173	9,4	8,5	3,6	1,8	0	0,41	190
Dibutyl éther		0,071	-	-	-	-	0	0,46	170,5
Dichlorométhane	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,309	9,9	8,9	3	3,1	0,3	0	55,4
1,2-Dichloroéthane		-	10,2	9,3	2	3,6	-	-	79,4
Diester méthylique	$\text{H}_3\text{COOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$	-	10,1	8,5	4,5	3,1	-	-	145,5
Diéthyl éther		0,117	7,4	7	2,5	1,4	0	0,47	105
Diethyl sulfoxyde		-	-	-	-	-	-	-	
Diméthyl benzyl amine		-	-	-	-	-	0	0,57	150
Diméthyl formamide		0,404	12,2	8,5	5,5	6,7	0	0,69	77
Diméthyl sulfoxyde		0,444	13,1	9	5	8	0	0	71,3
1,4-Dioxane		0,164	10	9,3	3,6	0,9	0	0,37	86
1,3-Dioxolane		0,383	11,3	7,2	5,5	6,8	-	-	69,9
Eau	$\text{H}_2\text{O}$	1	23,4	7,6	7,8	20,7	1,17	0,18	18
Ester méthyle de phosphate		-	-	-	-	-	-	-	
Ethanol		0,654	12,7	7,7	9,5	4,3	0,83	0,77	58
Ethyl benzène		-	8,7	8,7	0,3	0,7	-	-	122,5
Ethylène glycol		0,79	16,2	8,3	12,7	5,4	0,9	0,52	55,8
Formaldéhyde		-	-	-	-	-	-	-	27,7
Formamide		0,799	18	8,4	9,3	12,8	0,71	0,6	40
Formiate de méthyle		0,441	10,7	-	-	-	0	0,37	61
Hexane		0,009	7,3	7,3	0	0	0	0	131,6

Solvants	Formule	$E_{T30}$	$\delta_H$	$\delta_d$	$\delta_h$	$\delta_p$	$\alpha$	$\beta$	$V_M$
HMPT		0,315	13,3	9	5,5	4,2	0	1,05	175,7
Méthanol		0,654	14,5	7,4	10,9	6	0,93	0,62	40,7
Méthylal		0,157	8,5	7,4	4,2	0,9	-	-	88,8
Méthyl 2-pyridine (2-picoline)		-	-	-	-	-	-	-	98,8
Méthyl 4-pyridine (4-picoline)		-	-	-	-	-	0	0,67	97,3
Méthyl pyrrole		-	-	-	-	-	-	-	88,8
Morpholine		0,318	10,5	9,2	4,5	2,4	-	-	87,1
Nitrobenzène		0,324	10	8,6	2	6	0	0,3	103
Nitrométhane		0,481	12,6	7,7	2,5	9,2	0,22	0,25	54
N-méthyl pyrrolidone		0,355	11,2	8,8	3,5	6	0	0,77	96,5
Octanol-1		0,543	10,3	8,3	5,2	3,4	0,62	0,97	158
3-Octanone (EAK)		-	-	-	-	-	-	-	156
Pentanol-1		0,568	10,6	7,8	6,8	2,2	0,7	0,92	108,7
Perfluorohexane	$F_3C-(CF_2)_4-CF_3$	-	6,1	6,1	0	0	0	0	205
Phénétole		0,182	-	-	-	-	0	0,2	126,5
Propanol-1		0,617	11,8	7,8	8,5	3,3	0,78	0,83	76
Propanol-2		0,546	11,5	7,7	8	3	0,76	0,95	76,8
Propylène oxyde		-	-	-	-	-	-	-	70
Pyridine		0,302	10,7	9,3	2,9	4,3	0	0,64	80,9
Pyrrole		-	-	-	-	-	-	-	69,4
Quinoléine		0,269	10,7	9,5	3,7	3,4	0	0,64	118,2

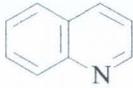
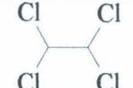
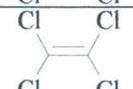
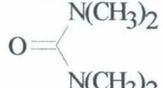
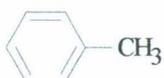
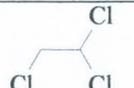
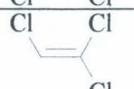
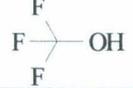
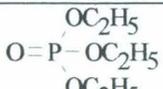
Solvants	Formule	$E_{T30}$	$\delta_H$	$\delta_d$	$\delta_h$	$\delta_n$	$\alpha$	$\beta$	$V_M$
Tert butyl méthyl éther (MTBE)		0,148	-	-	-	-	-	-	119,1
Tétrachloroéthane		0,269	10,4	9,2	4,6	2,5	0	0	101
Tétrachloroéthylène		-	9,3	9,3	3,2	1,4	0	0	101
Tétrachlorométhane	$CCl_4$	0,052	8,6	8,6	0	0	0	0	97,1
Tétrahydrofurane		0,207	9,5	8,2	3,9	2,8	0	0,55	81,7
Tétraméthylurée		0,318	10,6	8,2	5,4	4	0	0,8	120,4
Toluène		0,099	8,9	8,8	1	0,7	0	0,11	106,8
Trichloroéthane		0,17	8,5	8,3	1	2,1	0	0	100
Trichloroéthylène		-	9,2	8,8	2,6	1,5	0	0	90
2,2,2-Trifluoroéthanol		0,898	-	-	-	-	1,5	0	73,1
Tri n-butyl amine	$N-(C_4H_9)_3$	0,043	8,7	-	-	-	0	0,62	238,3
Triéthyl phosphate		0,34	10,9	8,2	4,5	5,6	0	0,77	198
Para-xylène		0,074	8,8	8,6	0	0	0	0,12	124

**Tableau X : Pouvoir décapant des solvants purs mesurés sur des peintures acrylique, glycérophthalique et époxy électrodéposée par cataphorèse.**

Solvants	Formule	Acrylique		Glycérophthalique		Epoxy	
		PD initial	PD $\infty$	PD initial	PD $\infty$	PD initial	PD à 24h
Acétate d'éthyle		2	4,3	1	3,7	0	0
Acétone		2	4	2,2	5	0	0
Acétonitrile	$\text{CH}_3-\text{CN}$	0	1	0	0	0	0
Acide acétique		2,7	5	2,2	3,7	0,2	5
Acide formique		2	5	2	4	5	5
Alcool benzylique		2,7	5	0,7	4	0	0
Anisole		2,1	5	0,2	4	0	0
Benzaldéhyde		2,2	5	0	4,7	0	5
Benzonitrile		4	5	0	3,3	0	0
Butanol-1		0,5	3	0	0,3	0	0
2-Butanone (MEK)		2	5	2	5	0	0
$\gamma$ -Butyrolactone		0	1	0	0,3	0	0
Carbonate de propylène		0	0	0	1,3	0	0
Chlorobenzène		4,1	5	0,2	4,7	0	0
Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	3,7	5	3,5	5	0	0
Cyclohexane		0,2	2	0	0	0	0
Cyclohexanone		1,7	4	0,2	3,3	0	0
Décahydronaphtalène (décaline)		1	1	0	0	0	0

Solvants	Formule	Acrylique		Glycérophthalique		Epoxy	
		PD initial	PD <sub>∞</sub>	PD initial	PD <sub>∞</sub>	PD initial	PD à 24h
Diacétone alcool		1,7	5	0	3,7	0	0
Dibenzyl éther		1,5	3	0	0	0	0
Dibutyl éther		1,2	5	0	0,7	0	0
Dichlorométhane		3,8	5	4	4	0	1
1,2-Dichloroéthane		3,7	5	1	5	0	0
Diester méthylique	$H_3COOC-(CH_2)_n-COOCH_3$			0	1	0	0
Diéthyl éther		4	5	0,2	2	0	0
Diethyl sulfoxyde						0	5
Diméthyl benzyl amine		2,7	5	0	2	0	0
Diméthyl formamide		2,2	5	3,5	4,8	0,5	5
Diméthyl sulfoxyde		0	1,3	2,2	4,8	0	1
1,4-Dioxane		3,2	5	1	5	0	0
1,3-Dioxolane		4	5	4,1	5	0	0
Eau	$H_2O$	0	0	0	0	0	0
Ester méthyle phosphate		0	0	0	0	0	0
Ethanol		0	1,7	0	0,3	0	0
Ethyl benzène		3,5	5	0	2,6	0	0
Ethylène glycol		0	0	0	0	0	0
Formaldéhyde		0	0	0	0	0	0
Formamide		0	0	0	0	0	0
Formiate de méthyle		1,5	2	1,7	2	0	0
Hexane		1,7	2	0	0	0	0

Solvants	Formule	Acrylique		Glycérophthalique		Epoxy	
		PD initial	PD $\infty$	PD initial	PD $\infty$	PD initial	PD à 24h
HMPT	$\text{N(CH}_3)_2$ $\text{O=P-N(CH}_3)_2$ $\text{N(CH}_3)_2$	2	5	0	3	0	0
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	1,5	2	1	3,3	0	0
Méthylal		3,5	5	3	4	0	0
Méthyl 2-pyridine (2-picoline)		2,7	5	2,2	5	0	5
Méthyl 4-pyridine (4-picoline)		4	5	4,5	5	0	5
Méthyl pyrrole		2,5	4	0	4,2	0	0
Morpholine		3,2	5	2,7	5	0	0
Nitrobenzène		2,5	5	0,2	2,7	0	0
Nitrométhane	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	0	0	0	0,7	0	0
N-méthyl pyrrolidone		3,2	5	2,7	5	1,7	5
Octanol-1		0	1,7	0	0	0	0
3-Octanone (EAK)		2	5	0	0,7	0	0
Pentanol-1		0,2	4,7	0	0	0	0
Perfluorohexane	$\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_4-\text{CF}_3$	0	0	0	0	0	0
Phénétole		2	4,7	0	1	0	0
Propanol-1		0,2	4,3	0	0	0	0
Propanol-2		0	3,3	0	0	0	0
Propylène oxyde		4	5	3,7	5	0	0
Pyridine		3,2	5	3,6	5	2,2	5
Pyrrole		1,2	4,3	3,5	4	0	5

Solvants	Formule	Acrylique		Glycérophthalique		Epoxy	
		PD initial	PD $\infty$	PD initial	PD $\infty$	PD initial	PD à 24h
Quinoléine		1,5	5	0	2,7	0	0
Tert butyl méthyl éther (MTBE)		4	5	0	1	0	0
Tétrachloroéthane		3,5	5	0,2	5	0	0
Tétrachloroéthylène		4	5	0	0,7	0	0
Tétrachlorométhane	$\text{CCl}_4$	2	3,7	0	0,3	0	0
Tétrahydrofurane		4,5	5	4	4,7	0	0
Tétraméthylurée		2,5	5	1,7	5	0	5
Toluène		4	5	0	3,7	0	0
Trichloroéthane		4	5	1	5	0	0
Trichloroéthylène		4	5	1,5	5	0	0
2,2,2-Trifluoroéthanol		2,7	5	2,7	4	0	0
Tri n-butyl amine	$\text{N}-(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	0	1	0	0	0	0
Triéthyl phosphate		2,5	5	0	3,3	0	0
Para-xylène		0	2	0	0	0	0

**Tableau XI : Pouvoir décapant de mélanges de solvants à base de DMSO vis à vis de peintures glycérophthalique et époxy électrodéposée par cataphorèse. (Les notes avec exposant correspondent aux notes obtenues pour des durées supérieures à 24 heures, la durée étant indiquée en exposant).**

Solvants	Formule	Glycero phthalique				Epoxy cataphorèse			
		DMSO 40% cosolvant 60%		DMSO 5% cosolvant 95%		DMSO 40% cosolvant 60%		DMSO 5% cosolvant 95%	
		PD initial	PD ∞	PD initial	PD ∞	PD initial	PD à 24h	PD initial	PD à 24h
Acétate d'éthyle		-	-	-	-	0	0	0	0
Acétone		-	-	-	-	0	1	0	0
Acétonitrile	$\text{CH}_3-\text{CN}$	-	-	-	-	0	0	0	0
Acide acétique		0	2,7	0,7	4	0	5	0	5
Acide formique		-	-	-	-	5	5	5	5
Alcool benzylique		0,2	4	0	3,3	0	0	0	0
Anisole		3,6	5	-	-	0	5	0	0-5 <sup>8j</sup>
Benzaldéhyde		-	-	-	-	0	5	0	5
Benzonitrile		-	-	-	-	0	5	0	0
Butanol-1		1,2	4	0	0,7	0	0	0	0
2-Butanone (MEK)		-	-	-	-	0	0-5 <sup>8j</sup>	0	0
γ-Butyrolactone		-	-	-	-	-	-	-	-
Carbonate de propylène		-	-	-	-	0	0	0	0
Chlorobenzène		-	-	-	-	0	5	0	0
Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	-	-	-	-	0	0	0	1
Cyclohexane		-	-	-	-	-	-	-	-
Cyclohexanone		-	-	-	-	0	5	0	5





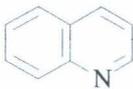
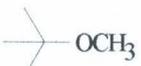
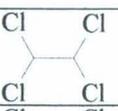
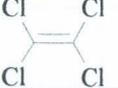
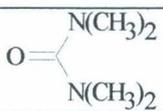
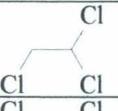
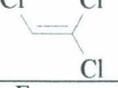
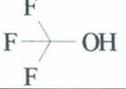
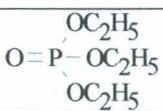
Solvants	Formule	Glycéro phtalique				Epoxy cataphorèse			
		DMSO 40% cosolvant 60%		DMSO 5% cosolvant 95%		DMSO 40% cosolvant 60%		DMSO 5% cosolvant 95%	
		PD initial	PD <sub>∞</sub>	PD initial	PD <sub>∞</sub>	PD initial	PD à 24h	PD initial	PD à 24h
Propylène oxyde		-	-	-	-	-	-	-	-
Pyridine		-	-	-	-	0	5	0,6	5
Pyrrole		-	-	-	-	-	-	-	-
Quinoléine		-	-	-	-	0	5	0	1-5 <sup>2j</sup>
Tert butyl méthyl éther (MTBE)		-	-	-	-	0	0	0	0
Tétrachloroéthane		-	-	-	-	0	0-5 <sup>4j</sup>	0	1
Tétrachloroéthylène		-	-	-	-	0	5	0	0
Tétrachlorométhane	CCl <sub>4</sub>	2,5	4,5	1,7	4	0	5	0	0
Tétrahydrofurane		4,7	5	4	4	0,2	5	0	5
Tétraméthylurée		-	-	-	-	0	2-5 <sup>30h</sup>	0	5
Toluène		-	-	-	-	0	5	0	0
Trichloroéthane		-	-	-	-	-	-	-	-
Trichloroéthylène		-	-	-	-	-	-	-	-
2,2,2-Trifluoroéthanol		-	-	-	-	0	0	0	0
Tri n-butyl amine	N-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	non mis -cible		idem					
Triéthyl phosphate		1,2	4	0,5	4	0	0	0	0
Para-xylène		3,5	5	1,2	4	0	5	0	0

Figure 29 : Illustration de l'action décapante de 72 solvants purs sur une peinture acrylique (laqué plus blanc haut brillant, sans odeur - PPG Corona) après 24 heures de contact.

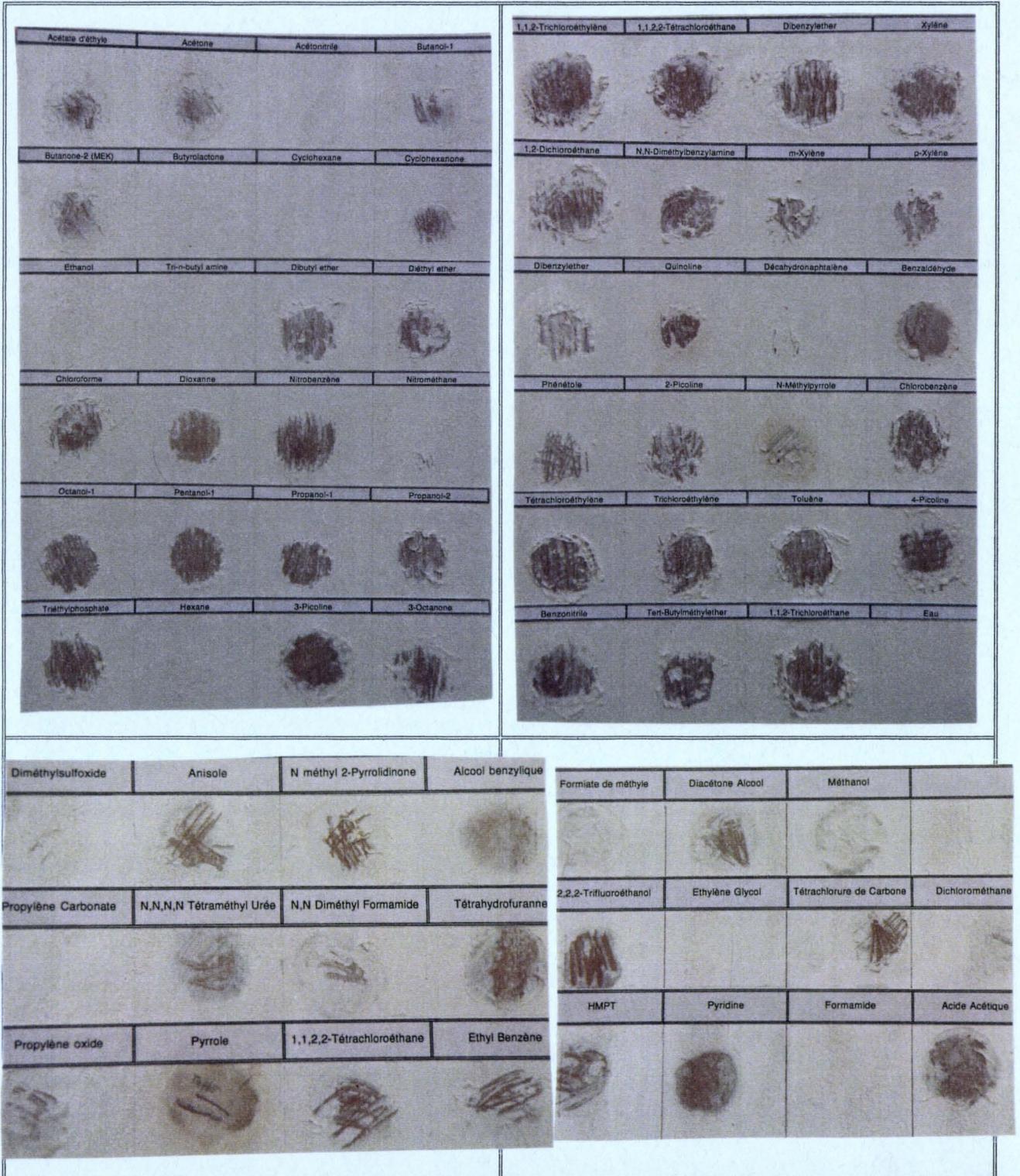


Figure 30 : Illustration de l'action décapante de 72 solvants purs sur une peinture glycérophthalique (laqué blanc à haut brillant et sans odeur - PPG Corona) après 24 h de contact.

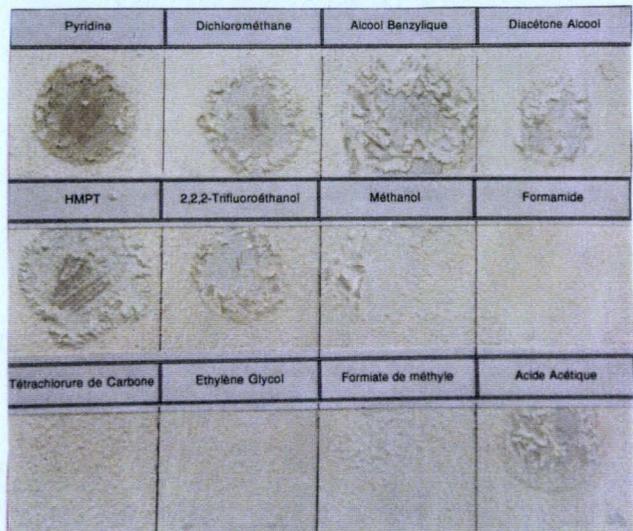
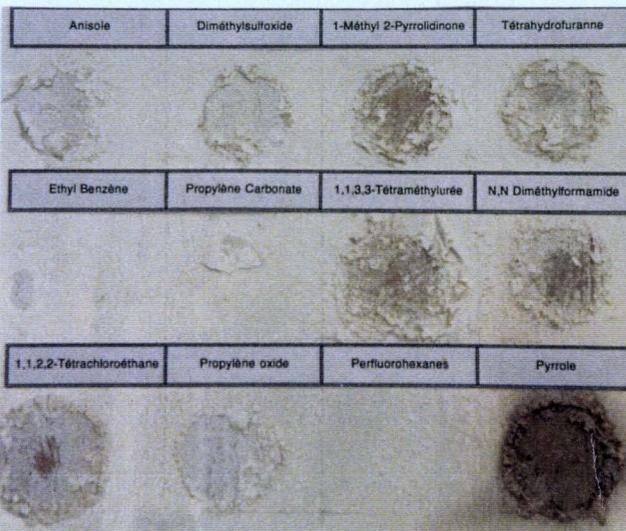
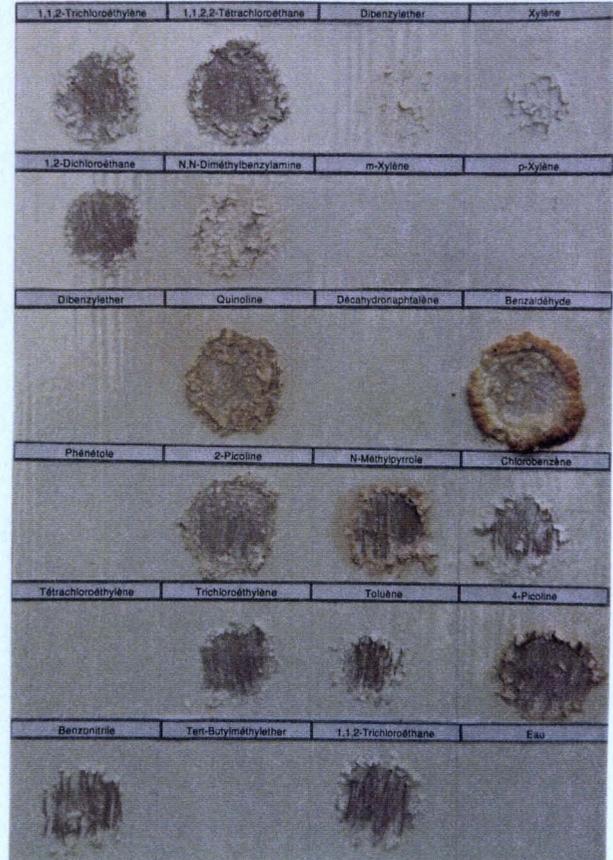
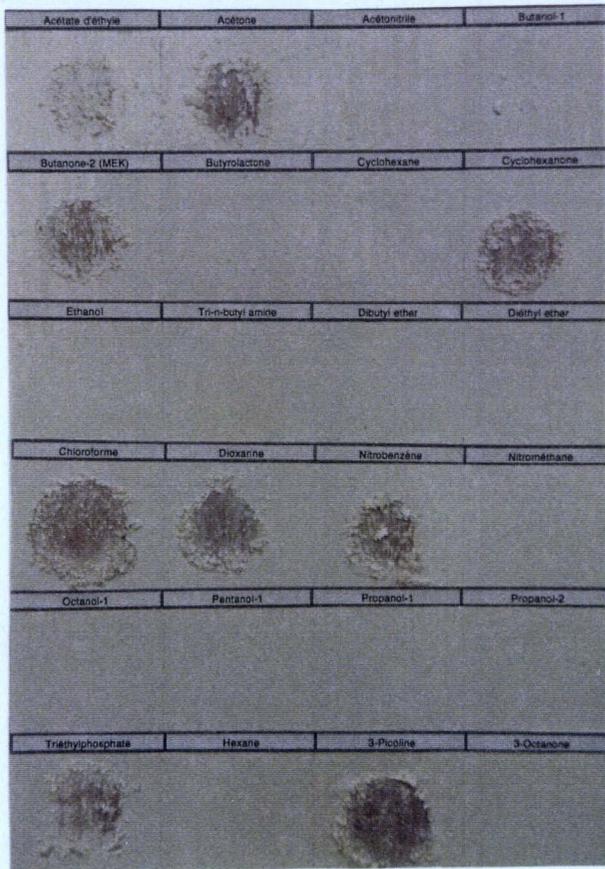


Figure 31 : Illustration de l'action décapante de 72 solvants purs sur une peinture époxy cataphorèse (grise sur acier - Soc. Etalon) après 24 h de contact.

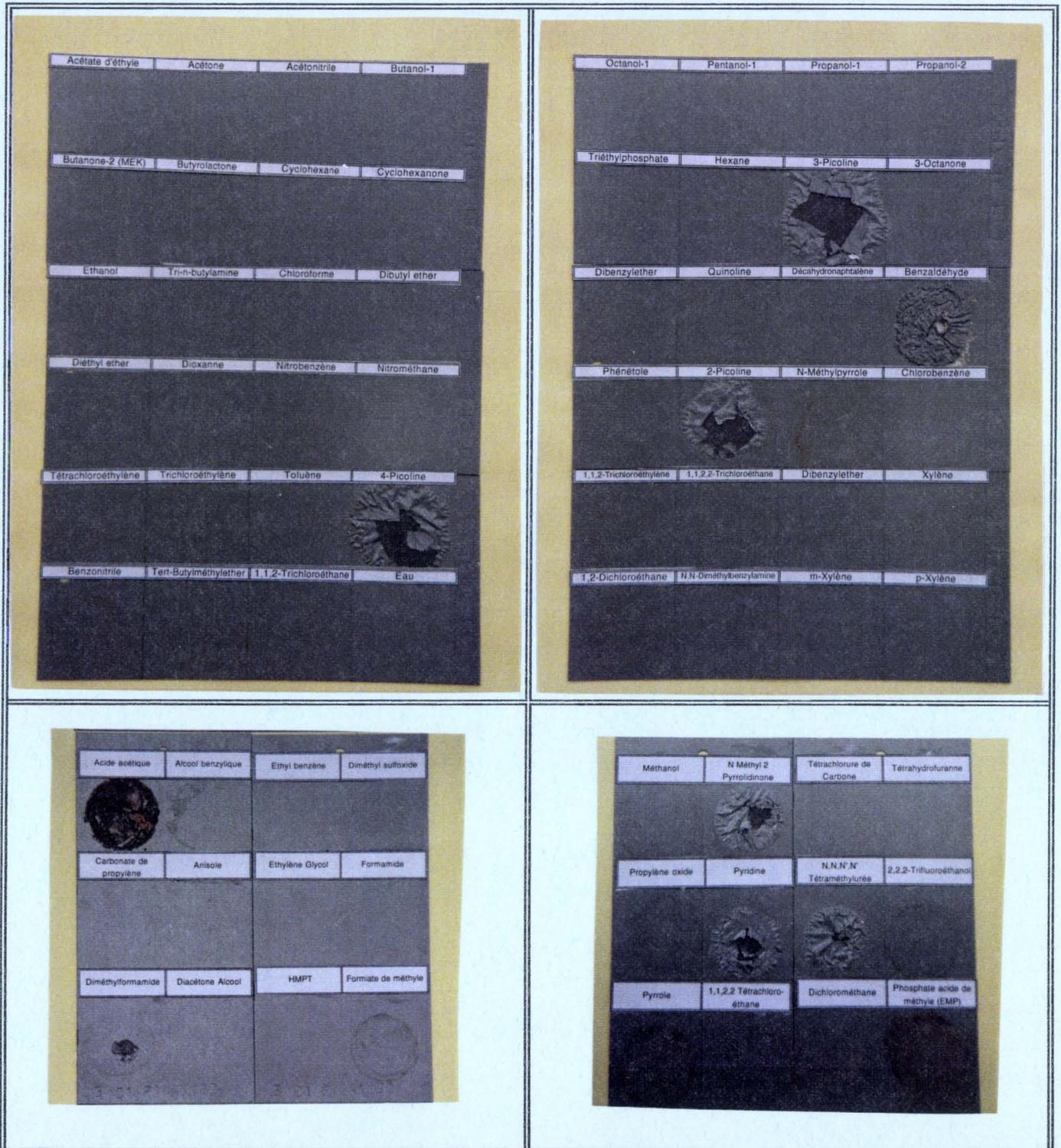
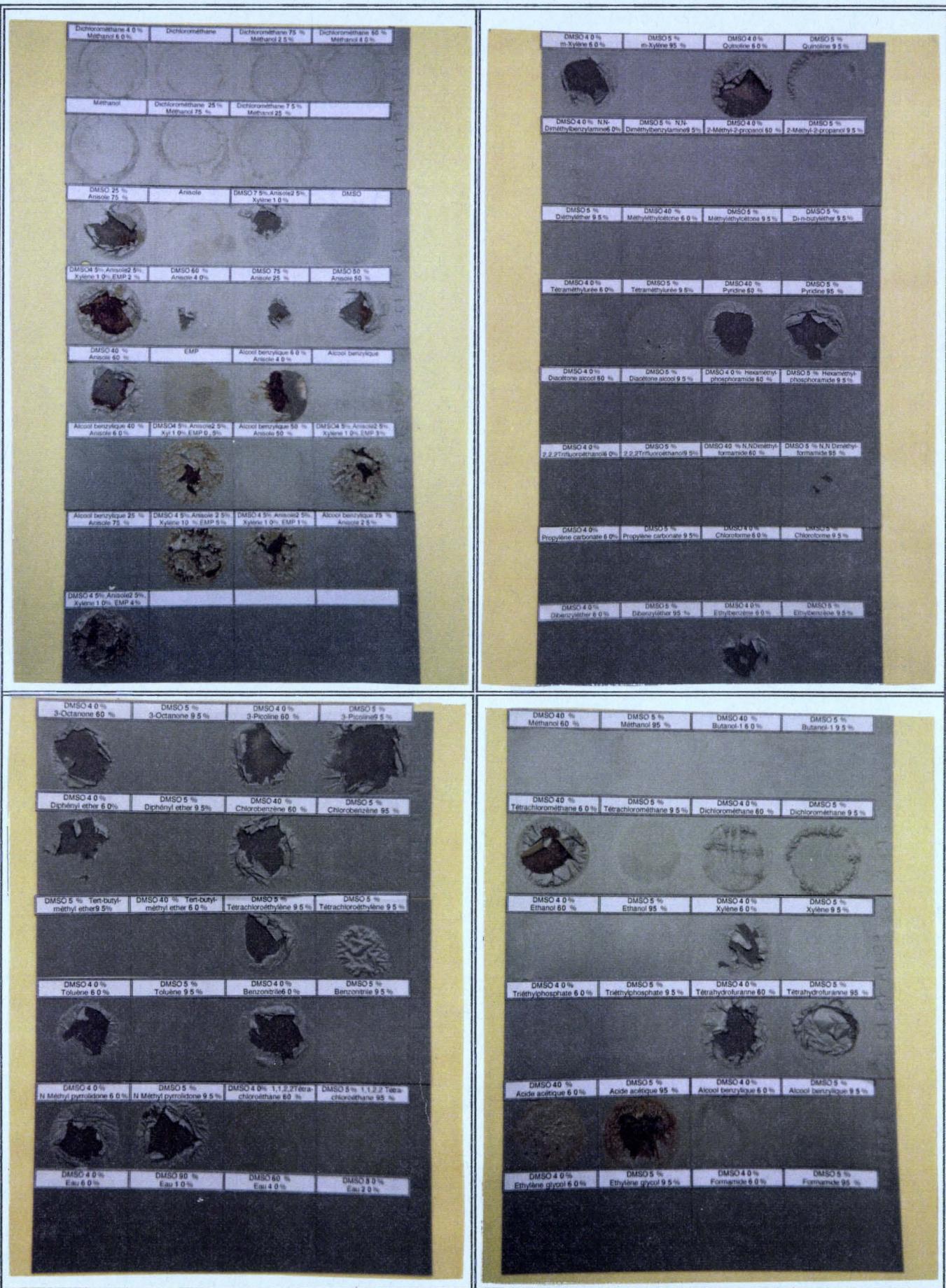


Figure 32 : Illustration de l'action décapante de 108 mélanges de solvants à base de DMSO sur une peinture époxy cataphorèse (grise sur acier - Soc. Etalon) après 24 h de contact.



**CHAPITRE III :  
MOUILLAGE ET GONFLEMENT DES FEUILS DE  
PEINTURES PAR LES SOLVANTS.**

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé l'étude du mécanisme d'action des décapants d'une façon semi-empirique, en évaluant le pouvoir décapant de solvants purs et en mélanges à l'aide de tests applicatifs simples. Il faut souligner que cette évaluation est une mesure relativement imprécise dépendant de nombreux facteurs. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous allons étudier les phénomènes physico-chimiques de mouillage et de gonflement, plus faciles à quantifier et à interpréter que les tests applicatifs. Nous évaluerons la contribution de ces processus au phénomène de décapage, en comparant les résultats obtenus avec le pouvoir décapant des solvants.

### III.A - INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE : MOUILLABILITE.

La première étape du mécanisme d'action des décapants étant le mouillage du feuil par les solvants, nous avons cherché à caractériser l'énergie de surface des films de peintures en effectuant des mesures d'angles de contact.

#### III.A.1 - Principe.

La faible mobilité des molécules et des atomes d'un solide ne permet pas la détermination directe de son énergie de surface par une mesure de sa tension de surface. Une méthode indirecte consiste en l'étude des interactions entre le solide et un liquide choisi. La méthode de mouillabilité à une phase liquide <sup>(49)</sup> permet la détermination expérimentale des composantes superficielles des polymères.

Une goutte de liquide déposée sur un solide adopte une configuration tendant à minimiser l'énergie libre interfaciale du système et reflète les interactions développées entre le solide et le liquide. D'après le modèle de Young (figure 33), l'énergie libre de surface du solide en présence de liquide est donné par la relation (8).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (\text{mN.m}^{-1}) \quad (8)$$

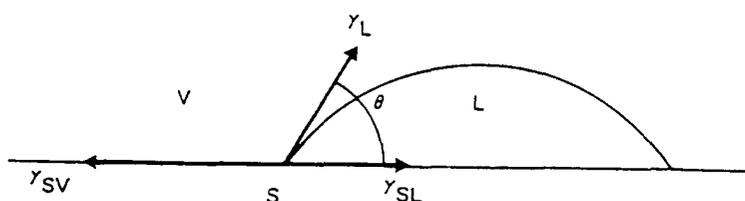


Figure 33 : Modèle de Young pour une goutte de liquide déposée sur un solide.

$\gamma_{SV}$  = énergie libre de surface du solide en présence de vapeur de liquide

$\gamma_{SL}$  = énergie libre interfaciale solide- liquide

$\gamma_L$  = tension superficielle du liquide

$\theta$  = angle de raccordement du liquide sur le solide.

L'aptitude d'un liquide à mouiller un solide (= angle  $\theta$  petit) sera d'autant plus élevée que :

- l'énergie libre de surface du solide  $\gamma_{SV}$  sera élevée
- la tension superficielle du liquide  $\gamma_L$  sera faible
- l'énergie libre interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$  sera faible.

D'autre part, la relation de Dupré <sup>(49)</sup> (9) définit l'énergie réversible d'adhésion solide-liquide  $W_{SL}$ , soit la variation d'énergie libre lorsqu'on sépare le liquide du solide de façon thermodynamiquement réversible :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) + \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (9)$$

La différence  $\gamma_S - \gamma_{SV}$  correspond à la diminution d'énergie superficielle du solide due à l'adsorption de vapeur est appelée pression d'étalement  $\pi_e$ . On obtient alors l'équation suivante (10) :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (10)$$

Par ailleurs, l'énergie réversible d'adhésion (11) est exprimée par la somme des énergies d'interactions dues aux forces de dispersion  $I^D_{SL}$  et aux forces d'interactions polaires  $I^P_{SL}$ .

$$W_{SL} = I^D_{SL} + I^P_{SL} \quad \text{avec } I^D_{SL} = 2 * \sqrt{\gamma^{D_S} * \gamma^{D_L}} \quad (11)$$

La combinaison des équations 10 et 11 conduit à l'expression (12) qui donne, dans le cas le plus général, l'angle de contact d'un liquide sur un solide :

$$\cos \theta = 2 * \sqrt{\gamma^{D_S}} * \frac{\sqrt{\gamma^{D_L}}}{\gamma_L} + \frac{I^P_{SL}}{\gamma_L} - \frac{\pi_e}{\gamma_L} - 1 \quad (12)$$

Dans le cas de solides d'énergie superficielle faible comme les polymères, donc voisine de celles des liquides utilisés, il a été montré que  $\pi_e$  peut être négligé, de sorte que l'on obtient la relation 13 :

$$\cos \theta = 2 * \sqrt{\gamma^{D_S}} * \frac{\sqrt{\gamma^{D_L}}}{\gamma_L} + \frac{I^{P_{SL}}}{\gamma_L} - 1 \quad (13)$$

Les mesures d'angles de contact,  $\theta$ , d'une série de liquides polaires et apolaires, dont les composantes de l'énergie de surface ( $\gamma^{D_L}$  et  $\gamma_L$ ) sont connues, permettent de déterminer les propriétés de surface du solide à partir de ses composantes  $\gamma^{D_S}$  et  $I^{P_{SL}}$ .

### III.A.2 - Composantes polaires et dispersives des feuil de peintures.

L'étude des angles de raccordement (annexe II, tableau XVIII) d'une série de liquides tests (tableau XII) sur les surfaces étudiées, nous a permis de déterminer les composantes polaires  $I^{P_{SL}}$  et dispersives  $I^{D_{SL}}$  de l'énergie de surface des peintures par l'intermédiaire de l'équation 13.

Solvants	$\gamma_L$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma^{D_L}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma^{P_L}$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Mercure	484	200	0
Eau	72,6	21,6	51
Glycérol	63,4	37	26,4
Formamide	58,2	39,5	18,7
Ethylène glycol	48,3	29,3	19
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
$\alpha$ -Bromonaphtalène	44,6	44,6	0
Tricrésylphosphate	40,9	39,2	1,7

Tableau XII : Caractéristiques des liquides tests utilisés en mouillage.  $\gamma^{D_L}$  et  $\gamma^{P_L}$  correspondent respectivement aux composantes dispersive et polaire du liquide.

Dans la pratique, il suffit de porter l'évolution des cosinus des angles,  $\theta$ , en fonction de  $\frac{\sqrt{\gamma^{D_L}}}{\gamma_L}$  (figure 30). La courbe (a) de la figure 34 suit l'équation 13. Elle ne passe pas par l'ordonnée à l'origine ( $\cos \theta = -1$ ) car le terme  $I^{P_{SL}}$  n'est pas nul. Cependant, nous remarquons que les points proches de l'ordonnée  $\cos \theta = 1$  correspondent à des liquides de très faible polarité (diiodométhane, tricrésylphosphate,  $\alpha$ -bromonaphtalène), pour lesquels on peut négliger le terme d'interaction polaire  $I^{P_{SL}}$ . Pour ces liquides non polaires, l'angle de contact,  $\theta$ , suit l'équation réduite 14 :

$$\cos \theta = 2 * \sqrt{\gamma^{D_S}} * \frac{\sqrt{\gamma^{D_L}}}{\gamma_L} - 1 \quad (14)$$

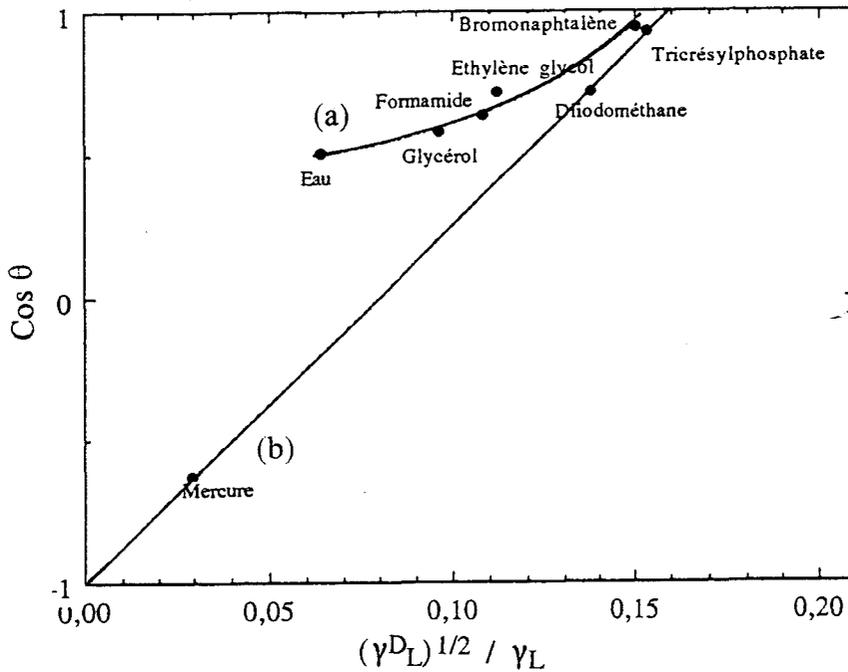


Figure 34 : Détermination de l'énergie de surface de la peinture glycérophthalique.

La pente de la droite obtenue (b) avec les liquides apolaires et le point de coordonnées (0, -1) permet de calculer la composante dispersive de l'énergie de surface  $\gamma^{D_S}$ . Cette droite correspond à ce que l'on devrait observer si seules intervenaient, entre les liquides et le solide, des interactions de natures dispersives. Pour un liquide donné, l'eau le plus souvent, les interactions de nature polaire entre le solide et le liquide s'obtiennent par différence des équations 13 et 14 (relation 15) :

$$\frac{I^{P_{SL}}}{\gamma_L} = \cos \theta_{\text{eau (a)}} - \cos \theta_{\text{eau (b)}} \quad (15)$$

Pour obtenir  $\gamma^P_S$ , on peut utiliser la relation 16 faisant intervenir, par analogie avec les interactions de dispersion, la moyenne géométrique des composantes :

$$I^{P_{SL}} = 2 * (\gamma^P_S * \gamma^P_{S_{\text{eau}}})^{1/2} \quad (16)$$

Les valeurs expérimentales obtenues pour les différentes peintures étudiées sont consignées dans le tableau XIII.

Peintures	$\gamma_{DS}^D$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_{DS}^P$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_S$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Facilité de décapage
Glycérophtalique	40,8	12,2	53	Aisée
Epoxy cataphorèse	41,8	9,1	50,9	modérée
Polyuréthane CA40000	41,5	8,2	49,7	modérée
Polyuréthane PU66	39,7	6,3	46	très difficile

Tableau XIII : Energie de surface des différentes peintures.

Nous voyons à travers ces résultats qu'aucune évolution sensible de la composante dispersive n'est mise en évidence en fonction de la nature chimique des peintures. Le phénomène de décapage est donc indépendant de cette composante. En revanche, la composante polaire évolue considérablement. La peinture glycérophtalique présente la composante polaire la plus élevée et est également la plus facile à décapier. A l'inverse, la peinture polyuréthane PU66 a la composante polaire la plus faible (6,3 mN.m<sup>-1</sup>) et n'est sensible à aucun des solvants mentionnés dans le chapitre II. Les peintures époxy électrodéposées par cataphorèse et polyuréthane CA40000 présentent des composantes polaires et une facilité de décapage intermédiaire. Il semble donc que la polarité des surfaces à décapier influe sur la sensibilité des films aux solvants, donc sur le décapage.

### III.A.3 - Tension superficielle critique $\gamma_c$ des solides.

L'étude des interactions liquide-solide par des mesures d'angles de contact a tout d'abord été entreprise par Zisman <sup>(49)</sup> qui a introduit pour les solides, la notion de tension superficielle critique  $\gamma_c$ . Ce terme est déterminé en mesurant les angles de raccordement d'une série de liquides tests (tableau XII), de tension superficielle décroissante. En portant la variation du cosinus de l'angle de contact en fonction de la tension superficielle des liquides (figure 35), on obtient par extrapolation à  $\cos \theta = 1$ , la plus grande valeur de  $\gamma_L$  correspondant au mouillage parfait du solide ( $\theta = 0$ ). Cette valeur n'est autre que la tension superficielle critique du solide.

Le tableau XIV présente les tensions superficielles critiques des peintures étudiées.

Peintures	$\gamma_c$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Glycérophtalique	38
Epoxy cataphorèse	40
Polyuréthane CA40000	39,5
Polyuréthane PU66	36

Tableau XIV : Tensions superficielles critiques des peintures étudiées.

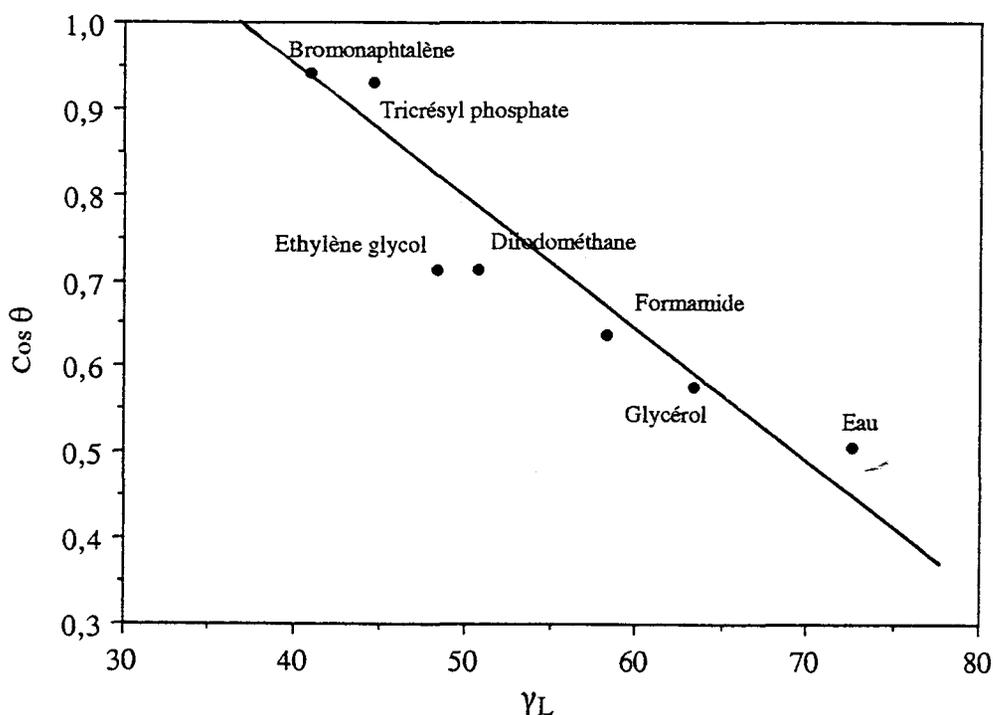


Figure 35 : Détermination de la tension superficielle critique de la peinture glycérophtalique.

Nous voyons à travers ces résultats que la tension superficielle critique est quasiment similaire pour les quatre peintures étudiées. En théorie, nous pouvons supposer qu'un bon mouillage de la peinture par le solvant, ce qui suppose une tension superficielle du liquide  $\gamma_L$  inférieure à la tension superficielle critique du solide  $\gamma_c$ , devrait favoriser un décapage efficace. Cette hypothèse se vérifie pour les solvants ayant une tension superficielle élevée et supérieure à  $\gamma_c$  comme l'eau (72,6 mN.m<sup>-1</sup>), le formamide (58,2 mN.m<sup>-1</sup>) et l'éthylène glycol (48,2 mN.m<sup>-1</sup>) qui ne présentent aucune propriété décapante. Cependant, le DMSO (43 mN.m<sup>-1</sup>), la NMP (39 mN.m<sup>-1</sup>) et l'alcool benzylique (44 mN.m<sup>-1</sup>) ayant une  $\gamma_L$  supérieure à  $\gamma_c$  du solide devraient avoir un pouvoir décapant faible à nul. Or, ces solvants sont efficaces sur trois des peintures étudiées. En conclusion, le phénomène de mouillage ne semble donc pas jouer un rôle prépondérant dans le processus de décapage

### III.B - GONFLEMENT DE FILMS DE PEINTURES LIBRES PAR DES SOLVANTS.

Le phénomène de décapage présuppose une diffusion des solvants au travers du film de peinture jusqu'à l'interface feuille-subjectile, suivie d'une rupture des liaisons adhésives. Bien qu'en théorie, on puisse imaginer qu'un tel processus puisse se dérouler en l'absence d'une affinité forte entre le solvant et le polymère, il semble en pratique, qu'une vitesse de décapage élevée soit associée à un gonflement rapide et important du feuil de peinture. En effet, un tel

gonflement engendre des contraintes mécaniques élevées entre le feuil gonflé et le subjectile qui facilitent le décollement du film par un phénomène de flambage.

Si l'on veut évaluer la contribution de ces processus au phénomène de décapage, il est nécessaire de disposer d'une méthode capable de mesurer l'affinité des solvants pour le feuil de peinture sous les aspects cinétique (vitesse de pénétration) et thermodynamique (solubilité maximale du solvant dans le polymère). L'un des moyens les plus simples consiste à suivre son gonflement au cours du temps.

### III.B.1 - Généralités sur le gonflement.

A l'opposé des solides à petites molécules qui se dispersent rapidement dans un solvant, les polymères subissent un gonflement correspondant à une pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires. Si le polymère est mono ou bidimensionnel, cette étape est suivie d'une lente dispersion des macromolécules dans le solvant, conduisant à une solution. Si le polymère est tridimensionnel (réticulé), on observe une dilatation importante de la phase solide correspondant à un gonflement, sans dispersion des chaînes dans la phase liquide. Le gonflement d'un polymère est décrit ou quantifié en utilisant les paramètres de solubilité (50-53) ou la théorie de Flory-Huggins (51,53,54).

#### III.B.1.a - Paramètres de solubilité (50-53)

Le deuxième principe de la thermodynamique nous enseigne que la miscibilité spontanée d'un mélange de composés différents requiert que l'énergie de Gibbs de mélange  $\Delta G_m$  soit négative ou nulle, ce qui s'écrit (relation 17) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \quad (\text{J.mol}^{-1}) \quad (17)$$

$\Delta G_m$  : variation de l'énergie libre de mélange

$\Delta S_m$  : variation de l'entropie du mélange

$\Delta H_m$  : variation de l'enthalpie de mélange

T : température absolue

Hildebrand a introduit la notion de paramètre de solubilité des solvants,  $\delta$ , qu'il relie à l'énergie molaire de vaporisation par la relation 3. L'équation de l'enthalpie de mélange (18) proposé par Hildebrand peut s'écrire :

$$\Delta H_m = V_m * \left[ \sqrt{\frac{\Delta E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{\Delta E_2}{V_2}} \right]^2 * \Phi_1 \Phi_2 \quad (18)$$

$\Delta H_m$  : chaleur totale du mélange

$V_m$  : volume total du mélange

$\Delta E_1, \Delta E_2$  : énergie de cohésion

$\Phi_1, \Phi_2$  : fractions volumiques du solvant et du polymère.

En utilisant l'équation 3 (chapitre I page 36), l'équation 18 devient (relation 19) :

$$\Delta H_m = V_m * (\delta_1 - \delta_2)^2 * \Phi_1 \Phi_2 \quad (19)$$

Il s'ensuit que la solubilité ou la compatibilité des composés sera d'après les relations 17 et 19 d'autant plus favorisée que la différence  $(\delta_1 - \delta_2)$  sera faible et par conséquent, que les paramètres de solubilité des deux constituants seront voisins. Deux substances peuvent se mélanger lorsque la chaleur de mélange est minimale et donc lorsque leurs paramètres de solubilité sont proches.

Cette théorie a été développée pour des systèmes apolaires ou peu polaires pour lesquels le mélange obéit à la loi d'additivité des volumes et où seules les forces de dispersion entrent en jeu.

C'est à Hansen, en 1967, que le doit le mérite d'avoir étendu la théorie aux polymères amorphes. Il a décomposé le paramètre de Hildebrand en une somme de trois termes (relation 20) représentant les contributions des forces de dispersion de London ( $\delta_d$ ), des interactions polaires ( $\delta_p$ ) de type dipôle-dipôle (Debye) et dipôle-dipôle induit (Keesom) et des interactions spécifiques ( $\delta_h$ ) type liaisons hydrogène, acide-base, donneur-accepteur.

$$\delta_i^2 = \delta_{di}^2 + \delta_{pi}^2 + \delta_{hi}^2 \quad (20)$$

L'affinité du soluté  $i$  pour le polymère est forte si  $\delta_{di}$ ,  $\delta_{pi}$ ,  $\delta_{hi}$  sont respectivement proches de  $\delta_{dp}$ ,  $\delta_{pp}$ ,  $\delta_{hp}$ . La composante de dispersion  $\delta_d$  du composé est considérée comme égale à celle du composé apolaire homomorphe (produit complètement apolaire mais qui occuperait le même volume dans l'espace). La composante polaire fait intervenir dans son calcul (équations de Böttcher), la constante diélectrique et l'indice de réfraction du composé. La composante de liaisons hydrogène peut être calculée par la distance qui sépare la fréquence de vibration d'élongation de la bande OH libre pour un alcool et sa bande associée (52a et b).

La limite de la théorie de Hansen réside dans la signification de la composante  $\delta_h$ . Cette composante tient compte à la fois du rôle donneur de la liaison hydrogène et de son rôle accepteur. Or, une seule composante ne peut représenter convenablement toutes ces interactions.

### III.B.1.b - Théorie de Flory-Huggins (51,53,54)

Nous avons vu précédemment que le mélange de deux composés se traduit par une variation d'énergie de mélange de Gibbs (relation 17). Pour une solution idéale, nous avons :

$$(\Delta H_m)_{id} = 0 \text{ et } (\Delta G_m)_{id} = -T(\Delta S_m)_{id}$$

Les solutions macromoléculaires sont par contre des solutions réelles pour lesquelles l'écart à l'idéalité est à la fois entropique et enthalpique et résulte des différences interactionnelles et dimensionnelles entre les molécules de soluté et de solvant. Si l'on suppose que chaque chaîne de polymère est idéalement flexible et décomposable en segments fictifs de la taille d'une molécule de solvant, le calcul par la théorie de Flory-Huggins conduit à une expression approchée de l'entropie de mélange (relation 21) :

$$\Delta S_m = -R * [n_1 \ln\Phi_1 + n_2 \ln\Phi_2] \quad (21)$$

avec  $n_1$  et  $n_2$  : nombre de mole du solvant et du polymère

$R$  : constante des gaz parfaits

$\Phi_1$  et  $\Phi_2$  : fractions volumiques du solvant et du polymère.

L'enthalpie de mélange,  $\Delta H_m$ , est calculée à partir de la relation 22 :

$$\Delta H_m = R T * n_1 \chi_{12} \Phi_2 \quad (22)$$

où  $\chi_{12}$ , paramètre d'interaction polymère-solvant, est une grandeur qui traduit le bilan énergétique des interactions et qui, dans cette théorie, est inversement proportionnel à la température.

On aboutit ainsi avec la relation 17 à l'expression de l'enthalpie libre de mélange (relation 23) :

$$\Delta G_m = RT * [n_1 \ln\Phi_1 + n_2 \ln\Phi_2 + n_1 \chi_{12} \Phi_2] \quad (23)$$

Les fractions volumiques  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  sont des fonctions du nombre de moles  $n_1$  et  $n_2$ .

$$\Phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2} \quad \text{et} \quad \Phi_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} \quad (24)$$

où  $x$  représente le nombre de segments par macromolécule. En pratique, pour certains couples polymère-solvant le nombre  $x$  de segments est identique au degré de polymérisation dans la mesure où les molécules de solvant ont une structure proche de celle de la séquence moléculaire du polymère.

L'expression 23 permet de calculer les grandeurs molaires partielles du solvant et du soluté, en tenant compte que les fractions volumiques sont des fonctions de  $n_1$  et  $n_2$  (équation 24 et 25).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Phi_1}{\partial n_1} &= \frac{\Phi_2}{n_1} & \frac{\partial \ln \Phi_1}{\partial n_2} &= -x \frac{\Phi_1}{n_1} \\ \frac{\partial \ln \Phi_2}{\partial n_1} &= -\frac{\Phi_2}{xn_2} & \frac{\partial \ln \Phi_2}{\partial n_2} &= \frac{\Phi_1}{n_2} \end{aligned} \quad (25)$$

soit

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta G)}{dn_1} &= \Delta\mu_1 = RT \left[ \ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \Phi_2 + \chi_{12} \Phi_2^2 \right] \\ \frac{d(\Delta G)}{dn_2} &= \Delta\mu_2 = RT \left[ \ln \Phi_2 - (x-1) \Phi_1 + \chi_{12} x \Phi_1^2 \right] \end{aligned} \quad (26)$$

Nous avons signalé précédemment que le phénomène de dissolution est effectif lorsque l'enthalpie libre de mélange prend une valeur négative. Comme l'entropie de mélange est positive, la dissolution est conditionnée essentiellement par le signe et l'intensité de la chaleur de mélange  $\Delta H_m$ . Le paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  est donc une mesure de la qualité d'un solvant vis à vis d'un polymère déterminé. Pour un mélange endothermique effectué à une température donnée, la dissolution du soluté macromoléculaire est d'autant mieux réalisée que  $\chi_{12}$  est faible ( $< 0,5$ ) : on dit alors que le solvant est un "bon solvant" du polymère considéré. En corrolaire, les solvants dits "médiocres" vis à vis de macromolécules données sont typiques de valeurs de  $\chi_{12}$  proches de 0,5.

Il faut noter que la théorie de Flory-Huggins suppose que les solutions soient suffisamment concentrées pour que la probabilité d'occupation par un segment macromoléculaire soit la même pour tous les sites du réseau. L'arrangement aléatoire des macromolécules dans le réseau suppose également que  $\Delta H_m$  soit faible devant l'énergie d'agitation thermique, ce qui n'est réalisé que pour des couples polymère-solvant à faibles interactions.

### III.B.1.c - Insuffisance des théories (46,52, 87).

L'expérience montre qu'il existe de nombreux cas pour lesquels prévisions théoriques et résultats expérimentaux relatifs à la solubilité et à la compatibilité des polymères sont contradictoires et ceci, plus particulièrement, quand les composés en présence sont susceptibles d'interagir de manière spécifique (interactions donneur-accepteur d'une manière générale). Ces contradictions sont dues aux hypothèses de base.

- 1) La première hypothèse est que les solutions sont régulières, c'est à dire que les théories de Hildebrand et de Hansen sont limitées aux solutions athermiques ou endothermiques. Or, par exemple, quand on mélange un produit hydroxylé avec un produit type ester, des liaisons hydrogène se manifestent et le mélange est exothermique. La formation de liaisons hydrogène joue sur les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$ . L'établissement de liaisons par pont hydrogène entre molécules requiert des orientations particulières, c'est à dire une certaine organisation, et donc provoque une baisse de l'entropie défavorable à la miscibilité. D'autre part, l'effet exothermique est en faveur de la miscibilité. Le  $\Delta G$  global est donc modifié.
- 2) Les paramètres de solubilité et le paramètre d'interaction de Flory ( $\chi_{ij}$ ) sont considérés comme des constantes. Or, ceux-ci sont fonctions à la fois de la température et de la concentration du soluté.
- 3) L'hypothèse du mélange aléatoire, "random mixing" des molécules des composés des mélanges est erronée. Par exemple, quand une cétone est mélangée à un produit apolaire, les différentes molécules de cétone ont tendance à rester à leur voisinage plutôt que de venir au voisinage d'une molécule non polaire.
- 4) On sait depuis les travaux de Prigogine <sup>(52)</sup> que l'hypothèse d'additivité des volumes ne peut être retenue. En effet, les liquides, solvants et polymères amorphes ont généralement des densités et des températures de transition vitreuse différentes, ce qui implique des volumes libres et des coefficients d'expansion thermique différents. Selon cette nouvelle théorie dite de Prigogine-Flory <sup>(52)</sup> lorsque deux liquides de volumes libres différents sont mélangés, il se produit une contraction globale de volume. Le volume résultant est donc plus petit que la somme des volumes des liquides mélangés. Il en résulte une contribution négative à la fois dans le terme  $\Delta H_m$  et dans le terme  $\Delta S_m$ . L'effet global sur  $\Delta G_m$  est ne général positif est donc défavorable à la miscibilité. Par convention, tout terme qui n'est pas d'origine conformationnelle est inclus dans  $\chi_{ij}$ , de telle sorte que celui-ci contient non seulement une composante enthalpique  $\chi_H$  mais aussi une composante entropique  $\chi_S$  positive due à l'effet de volume libre. Cependant, cette théorie requiert la connaissance de paramètres moléculaires supplémentaires tels que volumes molaires et volumes spécifiques à 0K et coefficients d'expansion thermique.

Comme nous l'avons dit, une première correction basée sur les travaux de Prigogine avait été apportée à la relation originelle de Flory-Huggins pour tenir compte de l'effet de volume libre résultant en la relation de Prigogine-Flory. Parmi les différentes expressions de l'énergie libre de mélange et partant des potentiels chimiques qui ont été proposés pour tenir

compte des interactions spécifiques, nous pouvons citer celle de Huyskens et al. (52) relative aux solutions de polymères. Elle présente l'avantage de ne contenir comme paramètres supplémentaires que des grandeurs moléculaires mesurables. Elle utilise l'hypothèse émise par Prigogine à savoir que la formation de complexes entre molécules porteuses de groupes donneurs et molécules porteuses de groupes accepteurs pouvait être traitée comme un équilibre chimique entre espèces associées et espèces libres.

### III.B.2 - Gonflement de films libres de peinture glycérophtalique.

En pratique, le gonflement des films libres peut être étudié par l'intermédiaire de deux méthodes simples : la méthode gravimétrique (55), qui consiste à mesurer la prise de poids du polymère dans un solvant donné et la méthode par mesure des variations dimensionnelles du polymère (56) (épaisseur, diamètre, longueur).

Cette étude a été entreprise sur des films libres de peintures glycérophtalique et polyuréthane. Le gonflement du film de la peinture acrylique n'a pu être étudié en raison d'une "dissolution" importante du liant dans certains solvants comme l'anisole et le DMSO. Cette dissolution s'explique par l'absence de réticulation de cette peinture, sa cohésion résultant d'une simple interpénétration des chaînes de polymères.

Nous avons opté pour la méthode gravimétrique, en plongeant des disques de films libres glycérophtaliques dans une trentaine de solvants purs et de quelques mélanges à base de DMSO. L'accroissement de poids constaté est converti en pourcentage d'augmentation du volume selon la formule 27.

$$\%G_{\text{flmt en volume}} = \frac{m - m_i}{d * V_i} \quad (27)$$

$m$  = masse du film à un instant  $t$

$m_i$  = masse initiale du film

$d$  = densité du solvant

$V_i$  = volume initiale du disque de peinture

#### III.B.2.a - Gonflement par les solvants purs.

Les résultats relatifs à ces essais sont consignés dans le tableau XV.

Afin de faciliter le classement des solvants suivant leur vitesse d'action et leur affinité pour le polymère, nous avons représenté le gonflement d'un film libre de peinture glycérophtalique mesuré après 5 minutes ou 24 heures d'immersion dans un solvant donné (figure 36).

N°	Solvants	V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	Pouvoir décapant		% Gonflement	
			PD <sub>initial</sub> (≤ 30 min)	PD <sub>∞</sub> (1 à 24h)	V <sub>initiale</sub> (≤ 15 min)	% Gfilm <sup>1</sup> (1 à 24h)
1	Acétate d'éthyle	99	1	3,7	7,6	27
2	Acide acétique	57	2,2	3,7	3,4	50
3	Alcool benzylique	104	0,7	4	2,1	88
4	Anisole	119	0,2	4	5,2	39
5	Benzaldéhyde	101	0	4,7	9,8	62
6	Cyclohexane	109	0	0	0	5
7	Dichlorométhane	55	4	4	42,6	75
8	Diester méthylique	146	0	1	1,3	48
9	DMF	77	3,5	4,8	19,4	61
10	DMSO	71	2,2	4,8	5	54
11	Ethylamylcétone	156	0	0,7	2,8	28
12	1,3-Dioxolane	70	4,1	5	28,4	61
13	Ethyl benzène	123	0	2,6	1,9	36
14	Ethylène glycol	56	0	0	0	1
15	Formamide	40	0	0	0	6
16	HMPT	176	0	3	1,1	142
17	Méthanol	40	1	3,3	4	21
18	NMP	97	2,7	5	11,2	89
19	Morpholine	87	2,7	5	9,9	57
20	Carbonate de propylène	85	0	1,3	0,6	18
21	Pyridine	81	3,6	5	22,3	119
22	Quinoléine	118	0	2,7	2,8	65
23	Tétrachlorométhane	97	0	0,3	0,9	42
24	THF	82	4	4,7	50,1	99
25	Tétraméthylurée	120	1,7	5	12,3	76
26	DMSO 40 / CCl <sub>4</sub> 60	123	2,5	4,5	7,6	44
27	DMSO 40 / Anisole 60	76	3,6	5	14,4	68
28	DMSO 40 / Ethyl benzène 60	95	3,2	5	18,4	111

Tableau XV : Pouvoir décapant et gonflement mesurés en soumettant une peinture glycérophtalique à un solvant ou un mélange de solvants à base de DMSO.

Afin de faciliter le classement des solvants suivant leur vitesse d'action et leur affinité pour le polymère, nous avons représenté le gonflement d'un film libre de peinture

glycérophtalique mesuré après 5 minutes ou 24 heures d'immersion dans un solvant donné (figure 36).

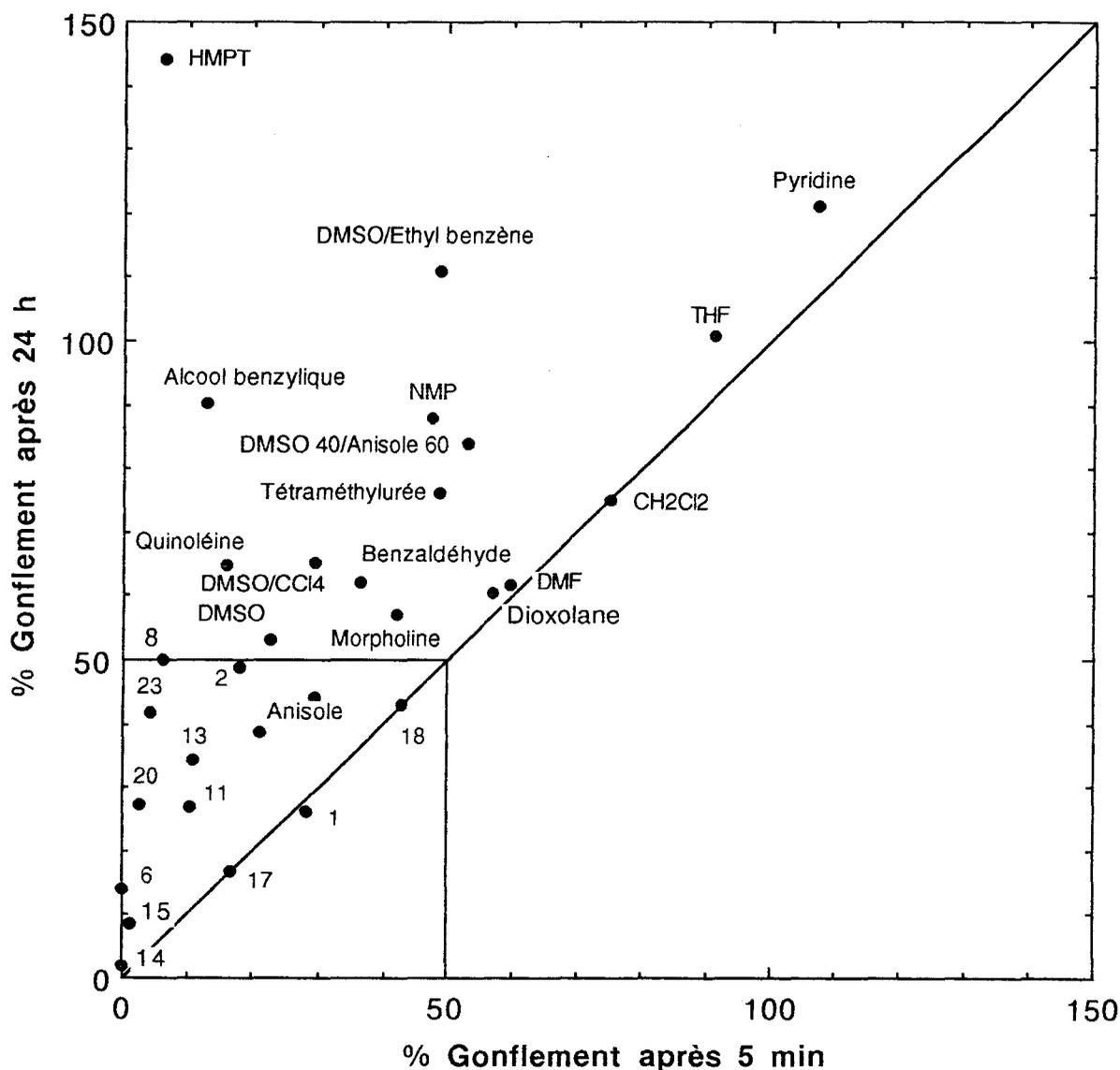


Figure 36 : Comparaison du gonflement, exprimé en % d'augmentation en volume d'un film libre de peinture glycérophtalique, après 5 mn ou 24 h d'immersion dans un solvant donné. Les numéros correspondent aux solvants du tableau XV.

Cette représentation nous permet de repérer immédiatement les solvants présentant une vitesse d'action élevée et pour lesquels le gonflement maximal est atteint en 5 minutes. Ils sont situés à proximité de la diagonale et correspondent à des molécules possédant un faible

volume moléculaire ( $V_M \leq 85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Ainsi, la pyridine ( $V_M = 81$ ), le THF ( $V_M = 82$ ), le dichlorométhane ( $V_M = 55$ ), la DMF ( $V_M = 77$ ) et le 1,3-dioxolane ( $V_M = 70$ ) provoquent à la fois un gonflement et un décapage rapide de la peinture glycérophtalique. En revanche, le DMSO ( $V_M = 71$ ) et l'acide acétique ( $V_M = 57$ ) gonflent le feuil de peinture plus lentement que ne le laisserait attendre leur faible volume moléculaire.

Ce phénomène pourrait s'interpréter en tenant compte des associations intermoléculaires fortes de type dipôles-dipôles dans le cas du DMSO et liaisons hydrogène dans le cas de l'acide acétique qui conduisent à la formation d'agrégats dont la vitesse de diffusion serait plus faible que celle des molécules isolées.

A l'autre extrémité de l'échelle, on constate que des solvants à volume moléculaire élevé tels que la quinoléine ( $V_M = 118$ ), l'alcool benzylique ( $V_M = 104$ ) et surtout l'HMPT ( $V_M = 176$ ) diffusent très lentement malgré leur forte affinité pour le liant glycérophtalique.

La deuxième information fournie par cette figure correspond au gonflement maximum obtenu après 24 heures et porté sur l'axe des ordonnées. On peut distinguer deux catégories de solvants : ceux qui provoquent un gonflement faible ( $\leq 50\%$ ) traduisant une faible affinité pour le polymère. Ce sont tous des solvants (éthylène glycol, formamide, cyclohexane, carbonate de propylène...) qui se situent en dehors ou à la périphérie de la zone de solubilité du liant glycérophtalique (figure 19). Les autres solvants provoquent un gonflement très élevé du film de peinture (entre 50 et 150%) qui s'explique par leur situation à l'intérieur de cette zone.

Une façon plus directe de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre le gonflement et le décapage consiste à construire un diagramme dans lequel une grandeur caractéristique du gonflement est exprimée en fonction d'une grandeur caractéristique du décapage : La principale qualité recherchée pour un décapant étant son efficacité en un temps très court, nous avons choisi comme grandeur caractéristique la note de décapage "initiale" calculée à partir des mesures effectuées pendant les trente premières minutes (cf. chapitre II relation 1) et la vitesse initiale de gonflement prise égale à la tangente à l'origine de la courbe d'évolution du gonflement pendant les quinze premières minutes (figure 37).

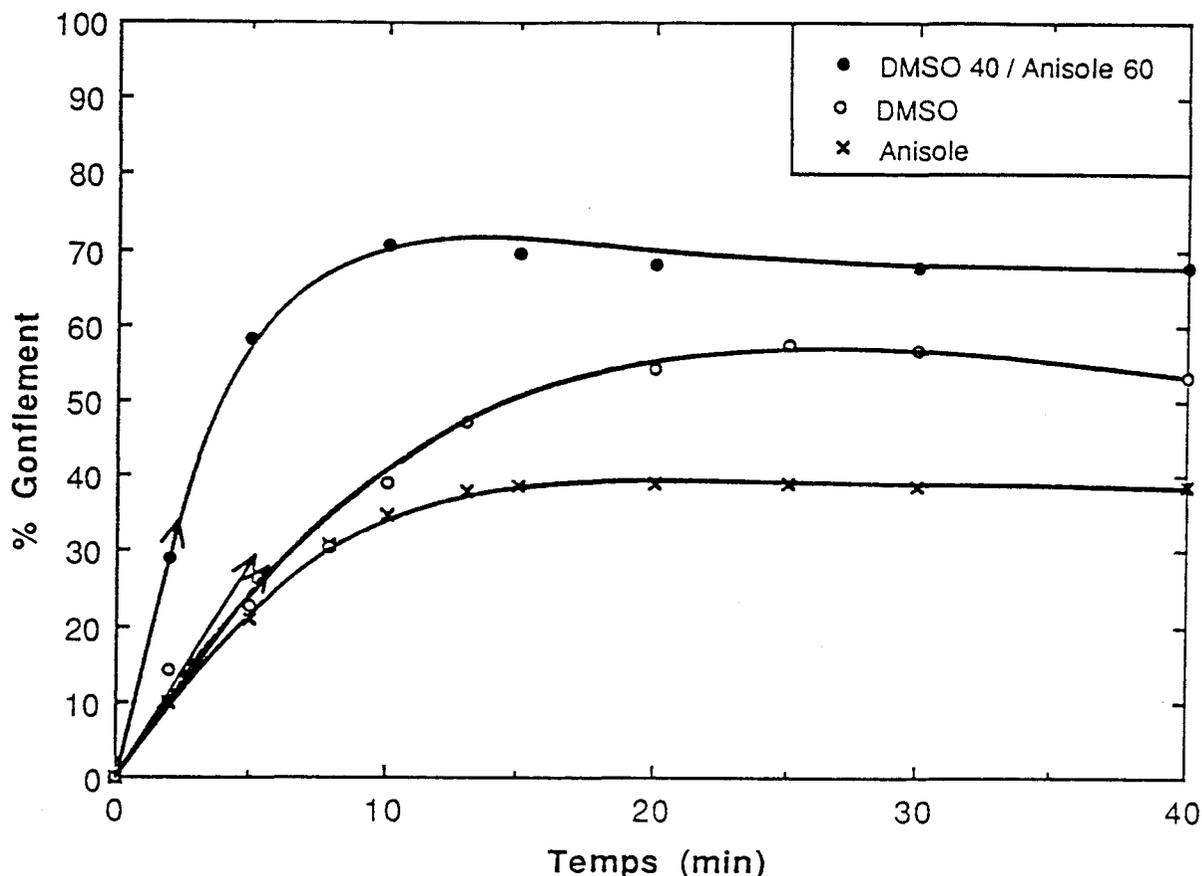


Figure 37 : Evaluation au cours du temps du gonflement d'un film libre de peinture glycérophthalique plongé dans x l'anisole, ○ le DMSO et ● le mélange DMSO 40 anisole 60. Les vecteurs représentent les vitesses initiales de gonflement.

La figure 38 représente une note de décapage "initiale" en fonction de la vitesse de gonflement. Le temps "initial" pris en considération pour le décapage ( $\leq 30$  min) est deux fois plus élevé que pour le gonflement ( $\leq 15$  min) car la diffusion des solvants s'effectue par une seule face du film dans le premier cas et les deux faces dans le second.

Cette figure montre clairement que vitesse de gonflement et décapage en un temps bref sont étroitement corrélés, une diffusion rapide à l'intérieur du film entraîne un décapage initial efficace. En particulier, nous constatons que les solvants localisés au centre de la zone de solubilité du liant et possédant un volume moléculaire faible ( $V_M \leq 85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) présentent un gonflement et un pouvoir décapant élevé. Cette remarque est particulièrement justifiée pour le tétrahydrofurane, le dichlorométhane et le 1,3-dioxolane et à un moindre degré pour la pyridine et la N,N-diméthylformamide. En revanche, l'acide acétique se distingue des autres solvants car il décape très rapidement la peinture alors qu'il la gonfle très peu. Une explication plausible à ce comportement réside dans l'acidité de ce composé. Il n'agirait pas uniquement par des processus physiques (diffusion et solvation) mais également par des réactions chimiques en hydrolysant certaines fonctions du type acide-base. A ce titre, cette molécule doit être plutôt classée dans la catégorie des "activateurs" de décapage que dans celle des simples solvants.

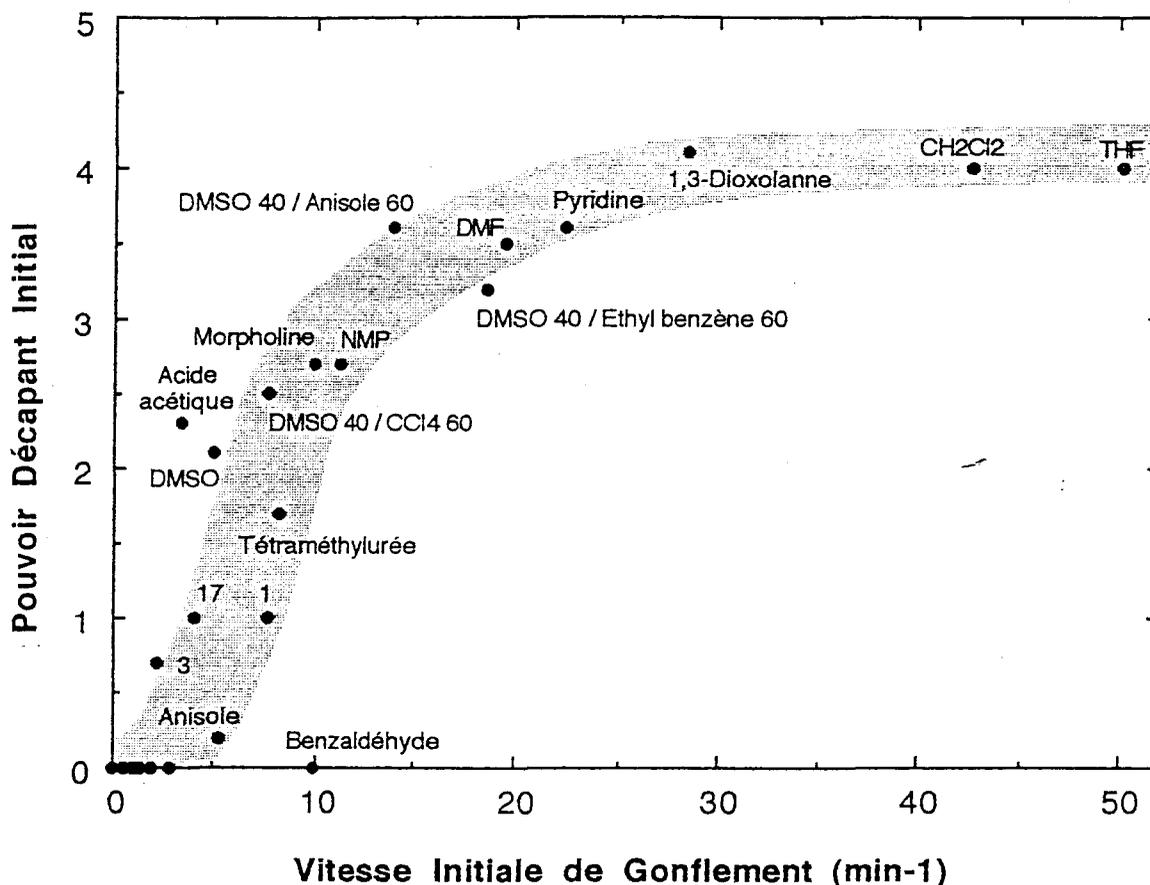


Figure 38 : Comparaison de la vitesse initiale de gonflement ( $\leq 15$  mn) avec la note de décapage initiale ( $\leq 30$  mn) pour une peinture glycérophtalique confrontée à un solvant donné.

Ces deux diagrammes (figures 36 et 38) peuvent donc servir de guide pour le formulateur de décapant. Il devra sélectionner des solvants ou des mélanges de solvants situés proches de la diagonale et le plus loin possible de l'origine pour obtenir un décapage rapide et efficace.

### III.B.2.b - Gonflement par des mélanges de solvants à base de DMSO.

Nous avons vu que la figure 36 met clairement en évidence une vitesse de gonflement anormalement faible du DMSO au regard de son faible volume moléculaire ( $V_M = 71 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Il est donc envisageable de retrouver une vitesse de diffusion plus conforme à son volume moléculaire en lui rajoutant un cosolvant adéquat (éthers ou composés aromatiques).

Nous avons donc mesuré le gonflement de trois mélanges de solvants à base de DMSO. Les résultats expérimentaux concernant le pouvoir décapant et le gonflement sont reportés dans les tableaux XV et XVI.





	DMSO 40 - Anisole 60		DMSO 40 - CCl <sub>4</sub> 60		DMSO 40 - Ethyl benzène 60	
	Attendu	Expérimental	Attendu	Expérimental	Attendu	Expérimental
PD initial	1	3,6	0,9	2,5	0,9	3,2
PD à 24 h	5	5	3	5	4,5	5
% Gflmt à 5 min	22	53	12	29	16	49
% Gflmt à 24 h	47	84	57	64	53	111

Tableau XVI : Gonflement et décapage obtenus avec des mélanges DMSO 40 / anisole 60, DMSO 40 / tétrachlorométhane 60 et DMSO 40 / éthyl benzène 60 sur une peinture glycérophthalique. Calcul des valeurs attendues :  $PD(\text{mélange}) = PD(\text{DMSO pur}) * 0,4 + PD(\text{cosolvant}) * 0,6$ .

Il apparaît que le gonflement maximum (après 24 heures) induit par les trois mélanges à base de DMSO est nettement supérieur à la valeur attendue sur la base d'une loi simplement additive. Ceci est particulièrement marqué pour les mélanges DMSO - anisole (+ 79%) et DMSO - éthyl benzène (+ 109%). Mais l'augmentation est encore plus marquée pour le gonflement initial (après 5 minutes) : + 141% pour les mélanges DMSO/anisole et DMSO/CCl<sub>4</sub> et + 200% pour le mélange DMSO/éthyl benzène. Ces résultats montrent que l'anisole, l'éthyl benzène et le tétrachlorométhane ont accru à la fois l'affinité du DMSO pour le feuil de peinture (aspect thermodynamique) et la vitesse de pénétration (aspect cinétique). Ainsi, si l'on place les mélanges DMSO/anisole et DMSO/éthyl benzène dans les diagrammes gonflement après 24 heures/gonflement après 5 minutes (figure 28) et pouvoir décapant initial/vitesse initiale de gonflement (figure 36), on constate qu'ils se situent au même niveau que les solvants les plus efficaces (DMF, pyridine, 1,3-dioxolane). Ces mélanges présentent donc des caractéristiques identiques aux solvants purs les plus efficaces possédant un volume moléculaire faible et une forte affinité pour le film de peinture.

### III.B.3 - Gonflement de films de peinture polyuréthane.

Ces essais ont été réalisés sur les deux peintures aéronautiques blanches polyuréthanes: la PU66 et la CA40000. La première est une peinture "classique" formulée à partir de polyester et réticulée par des isocyanates. La deuxième est une peinture sélectivement décapable, c'est à dire que seule la couche de finition est décapée (la couche barrière et la couche de primaire restant intactes). En raison de la réglementation sur les composés organo-volatils, ces peintures ont tendance à disparaître au profit de peintures contenant peu de solvants.

III.B.3.a - Gonflement par les solvants purs.

Les gonflements de films libres de 58  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de peinture CA40000 et de PU 66 (épaisseur de 57  $\mu\text{m}$ ) par les solvants purs sont rassemblés dans les tableaux XVII et XIX.

N°	Solvants	$V_M$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	% Gonflement		Pouvoir décapant	
			%Gflmt (à 5 min)	%Gflmt (à 24h)	PD à 30 min	PD à 24 h
1	Acétate d'éthyle	99	0	20	0	0
2	Acide acétique	57	11	52	0	5
3	Alcool benzylique	104	2	66	0	5
4	Anisole	119	0	0	0	0
5	Benzaldéhyde	101	0	55	0	5
6	Cyclohexane	109	0	0	0	0
7	Dichlorométhane	55	32	34	3	5
8	DMF	77	24	78	0	5
9	DMSO	71	6	61	0	0
10	Ethyl amyl cétone	156	0	0	0	0
11	Ethyl benzène	123	0	0	0	0
12	HMPT	176	0	0	0	0
13	Méthanol	40	24	27	0	0
14	NMP	97	9	104	1	5
15	Morpholine	87	0	67	0	5
16	Pyridine	81	11	74	5	5
17	Quinoléine	118	0	4	0	5
18	Tétrachlorométhane	97	0	0	0	0
19	THF	82	0	41	0	5
20	Tétraméthylurée	120	0	73	0	5
21	DMSO 40 / $\text{CCl}_4$ 60	123	3	88	0	5
22	DMSO 40 / anisole 60	76	5	67	0	5
23	DMSO 40 / éthyl benzène 60	95	6	69	4	5

Tableau XVII : Gonflement et pouvoir décapant mesurés en soumettant une peinture polyuréthane CA40000 à un solvant pur et à un mélange de solvant à base de DMSO.

Le tableau XVII montre que pour la peinture CA40000, les solvants présentent tous une vitesse de gonflement lente. Seuls le dichlorométhane et le méthanol, possédant un faible volume moléculaire ( $\leq 60 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) provoquent un gonflement maximal en 5 minutes, mais faible ( $\cong 30\%$ ). A l'inverse, on constate que des solvants à volume moléculaire relativement élevé tels que la tétraméthylurée ( $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), la NMP ( $97 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), le benzaldéhyde ( $101 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) diffusent très lentement malgré leur forte affinité pour le film de peinture. Ceci s'explique par le degré de réticulation élevé de cette peinture qui rend la pénétration des solvants entre les chaînes macromoléculaires difficile.

Afin de faciliter l'exploitation de ces résultats, nous les avons représentés graphiquement sur la figure 39.

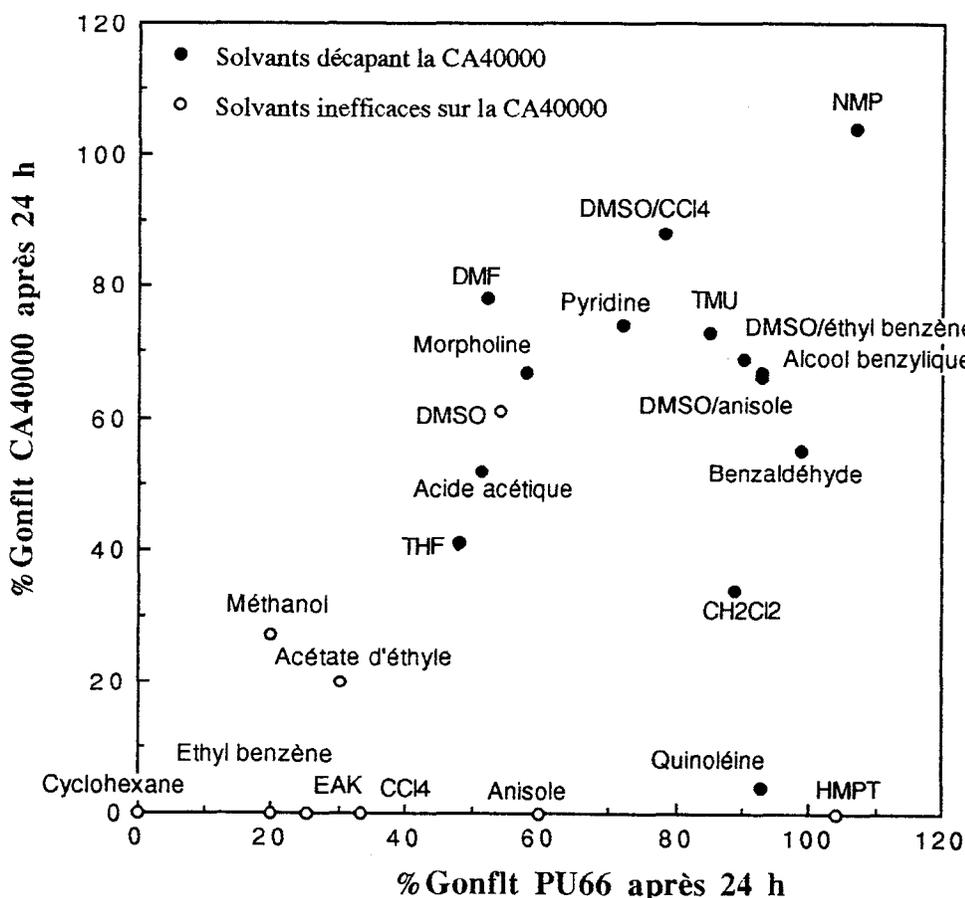


Figure 39 : Comparaison du gonflement, exprimé en % d'augmentation en volume, d'un film libre de peinture polyuréthane CA40000 et d'un film libre de peinture polyuréthane PU66 après 24 h de contact.

Corrélation gonflement-décapage pour la peinture CA40000.

Cette figure montre que gonflement et décapage à temps infini (24 heures) sont étroitement corrélés, un gonflement important ( $\geq 50\%$ ) entraînant un décapage efficace. En

particulier, nous constatons que les solvants localisés au centre de la zone de solubilité du liant (figure 21) présentent un gonflement et un pouvoir décapant élevé. C'est le cas de la NMP, de la tétraméthylurée, de la pyridine, de la morpholine, du DMF et du benzaldéhyde. D'autre part, elle met en évidence deux cas particuliers : le DMSO et la quinoléine. En effet, le DMSO se distingue des autres solvants car il gonfle la peinture de façon importante (61% après 24 heures) alors qu'il ne la décape pas. Nous n'avons actuellement aucune explication susceptible d'expliquer ce phénomène. A l'inverse, la quinoléine décape la peinture mais la gonfle très peu (4% après 24 heures). Ce comportement peut être expliqué par l'hypothèse suivante : en raison de la réticulation élevée du film de peinture et du volume moléculaire important de la quinoléine ( $118 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), le solvant ne parvient pas à s'insérer dans les mailles du réseau macromoléculaire et, par conséquent, il ne gonfle pas la peinture. Ce solvant agit probablement au niveau de l'interface feuil/subjectile en rompant les liaisons adhésives. Jusqu'ici, nous avons vu que le décapage d'une peinture par des solvants entraînait une modification de la structure des polymères : le gonflement du feuil induit des contraintes mécaniques importantes qui provoquent l'apparition d'écailles et de cloques. Les morceaux de peinture doit être éliminée à l'aide d'une raclette ou par un jet d'eau. Or, la quinoléine n'agit pas au niveau de la structure du feuil mais au niveau de l'adhésion entre le feuil et le subjectile. Un tel mécanisme présente un intérêt important car le film ne subit pas de modification structurelle et peut donc être éliminé en un seul morceau sans avoir recours au raclage ou au passage sous un jet d'eau.

En revanche, une corrélation gonflement-décapage est impossible à établir pour la peinture polyuréthane PU 66. Bien que les solvants étudiés provoquent tous (excepté le cyclohexane) un gonflement rapide (annexe 2, tableau XIX), aucun d'entre eux n'est capable de décaper cette peinture ( $PD = 0$  même après 24 heures). Il semble donc que cette peinture ne puisse pas être décapée selon des processus physiques (diffusion et solvation) mais plutôt par des processus chimiques en rompant les liaisons esters du liant. Ainsi, l'utilisation d'un décapant commercial (TURCO) plus puissant et contenant du phénol permet de décaper cette peinture après trois heures de contact.

La figure 39 nous permet également de comparer le comportement des deux peintures polyuréthanes. Nous constatons que la peinture PU66 gonfle plus facilement que la CA40000. Ainsi, par exemple, l'anisole, la quinoléine, l'HMPT gonflent considérablement la PU66 mais n'ont pas d'effet sur la CA40000 (gonflement nul après 24 heures). Bien que le volume moléculaire élevé de ces solvants puisse limiter leur pénétration dans le film, cela ne suffit à expliquer la différence de comportement observé entre les deux peintures. Ces deux peintures, comme nous l'avons vu (cf. paragraphe II.D), sont formulées de façon quasiment similaire et ont un degré de réticulation identique. La différence réside dans la nature des résines utilisées. La PU 66 est formulée à partir de résines "plus souples" que celles utilisées

pour la CA40000. Il en résulte que la PU 66 pourra s'adapter plus aisément aux déformations provoquées par le gonflement par les solvants.

### III.B.3.b - Gonflement par des mélanges de solvants à base de DMSO.

Afin de confirmer les effets de synergies observés visuellement entre le DMSO et les éthers, les composés chlorés et aromatiques, nous avons suivi le gonflement au cours de temps de trois mélanges: DMSO/anisole, DMSO/tétrachlorométhane et DMSO/éthyl benzène. Les résultats sont regroupés dans le tableau XVII et présentés graphiquement sur la figure 40 de façon à mieux mettre en évidence les effets de synergie.

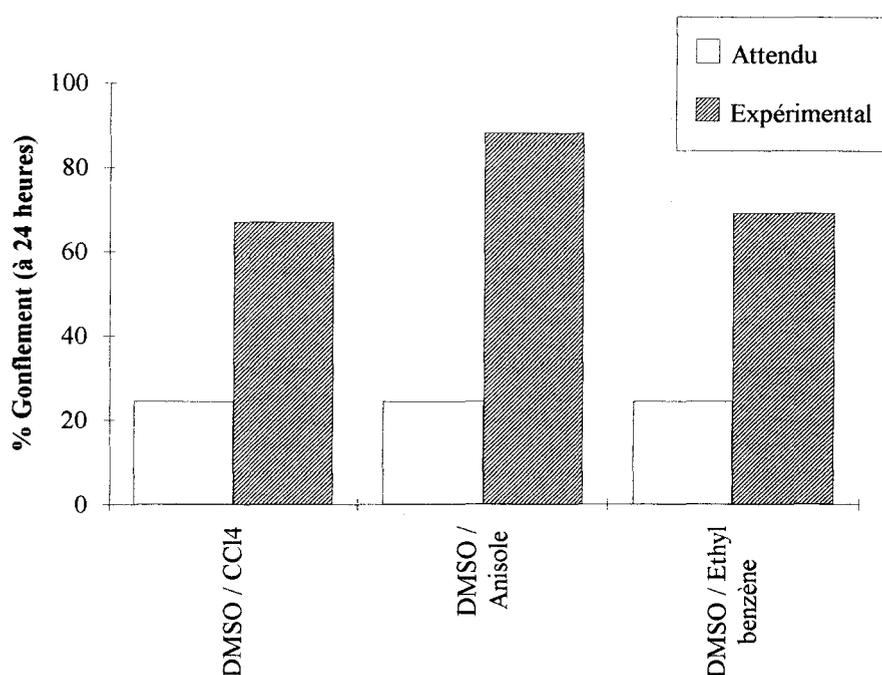


Figure 40 : Gonflement obtenu avec des mélanges DMSO 40 / anisole 60, DMSO 40 / éthyl benzène 60 et DMSO 40 / tétrachlorométhane 60 sur des films de peinture polyuréthane CA 4000.

Ainsi, cette figure montre clairement que le gonflement maximal (après 24 heures) induit par ces trois mélanges, est nettement supérieur aux valeurs attendues (+185% en moyenne). Ces résultats démontrent que les cosolvants employés (anisole, tétrachlorométhane, éthyl benzène) ont accru l'affinité du liquide pour le feuil de peinture et à un moindre degré la vitesse de pénétration. En parallèle, le pouvoir décapant de ces mélanges (tableau XVII) s'est révélé excellent (PD = 5 après 24 heures) et supérieur à celui des solvants purs (action décapante nulle pour les quatre solvants utilisés seuls).

### III.C - CONCLUSION

Cette étude nous a permis de faire ressortir quatre points essentiels :

- 1) Le phénomène de mouillage ne semble pas jouer un rôle prépondérant dans le processus de décapage.
- 2) Les solvants doivent se situer dans la zone de solubilité du liant de façon à favoriser son gonflement et à induire l'apparition de contraintes mécaniques au niveau de l'interface feuil gonflé/subjectile.
- 3) Le volume moléculaire des molécules de solvants doit être le plus faible possible ( $\leq 85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) afin de favoriser une diffusion rapide du mélange décapant à l'intérieur du réseau macromoléculaire du liant de la peinture.
- 4) L'acidité de certains composés tels que l'acide acétique joue le rôle d'activateur en clivant certaines liaisons covalentes du liant.

L'étude du gonflement peut donc être un guide utile pour le formateur qui doit mettre au point des décapants capables de décaper différents types de peintures possédant des liants de natures chimiques différentes. Il devra sélectionner de préférence des solvants ou mélanges de solvants induisant un gonflement rapide et important de façon à favoriser le décapage.

## **III.D - PARTIE EXPERIMENTALE**

### **III.D.1 - Obtention des films de peinture.**

La peinture glycérophtalique a été appliquée sur une feuille de polypropylène en quatre couches espacées de 24 heures à l'aide d'une cale de 200  $\mu\text{m}$ . Les films sont séchés pendant 7 jours à température ambiante puis pendant 4 heures dans une étuve à 50°C. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur moyenne de 180  $\mu\text{m}$ .

Les films de peinture polyuréthane aéronautique ont été préparés par la société International Celomer selon le protocole suivant. Ces peintures (CA40000 et PU66) ont été appliquées sur des supports enduits de cires et séchées dans une enceinte climatique pendant 7 jours à température ambiante puis pendant 4 heures à 50°C. Les films obtenus ont une épaisseur de 57  $\mu\text{m}$  pour la PU66 et de 58  $\mu\text{m}$  pour la CA40000.

### **III.D.2 - Mouillabilité**

Ces essais ont été réalisés sur des plaques recouvertes de peinture époxy (commercialisées par la société Etalon sous la référence 603) et sur divers films libres de peintures (glycérophtalique, polyuréthane CA40000 et PU66). Ces mesures ont été effectuées avec un goniomètre de marque Krüss. Une goutte de solvant est déposée sur la surface du solide à caractériser à l'aide d'une seringue. L'angle de contact est mesuré immédiatement. Une trentaine de mesures sont effectuées pour un même solvant afin de minimiser les erreurs.

### **III.D.3 - Mesures de gonflement des feuil de peintures par des solvants.**

Ces expériences ont été réalisées sur trois films de peinture de nature différente : un film de peinture glycérophtalique (marque Corona) et deux films polyuréthannes aéronautiques fournis par International Celomer (CA 40000 et PU 66).

Des disques d'un diamètre de 2,6 cm de films libres sont placés dans des boîtes de Pétri contenant 5 ml du solvant testé, à température ambiante. Les échantillons sont sortis à intervalles réguliers, essuyés avec du papier absorbant, pesés puis immédiatement réimmergés dans le solvant. Les expériences sont poursuivies jusqu'à l'obtention de l'équilibre (au bout de 24 ou 48 heures).



**ANNEXE II : MOUILLAGE ET GONFLEMENT DE FILMS DE  
PEINTURE PAR DES SOLVANTS ORGANIQUES.**

Tableau XVIII : Détermination des composantes dispersives et polaires des feuillets de peintures par des mesures d'angles de contact. (Ces valeurs sont des valeurs moyennes obtenues à partir d'une trentaine de mesures).

Solvants	Angles de contact (degré)			
	Glycérophthalique	Epoxy	Polyuréthane CA40000	Polyuréthane PU66
Mercure	128,83	128,32	128,39	128,81
Eau	59,69	65,03	66,91	72,21
Glycérol	54,75	63,74	62,19	68,24
Formamide	50,34	46,4	65,55	61,68
Ethylène glycol	44,46	51,07	50,54	57,57
Diiodométhane	44,46	38,05	37,7	38,15
Tricrésyl phosphate	21,69	18,71	20,69	26,08
$\alpha$ -Bromonaphtalène	19,72	15,29	17,73	27,79

Tableau XIX : Gonflement mesuré en soumettant des films libres de peinture polyuréthane PU66 à un solvant pur ou en mélanges.

N°	Solvants	V initiale de gflmt ( $\leq 15$ min)	% Gflmt à 5 min	% Gflmt à 24 h
1	Acétate d'éthyle	8,1	30	30
2	Acide acétique	9,6	48	51
3	Alcool benzylique	8,2	27	93
4	Anisole	16,1	55	60
5	Benzaldéhyde	19,9	75	99
6	Cyclohexane	0	0	0
7	Dichlorométhane	23,4	83	89
8	DMF	9,7	49	52
9	DMSO	5,5	25	54
10	Ethyl amyl cétone	1,5	6	25
11	Ethyl benzène	3,6	15	20
12	HMPT	0,7	5	104
13	Méthanol	8,7	20	20
14	NMP	18	90	107
15	Morpholine	5,5	34	58
16	Pyridine	14,1	71	72
17	Quinoléine	1,3	15	93
18	Tétrachlorométhane	0,4	3	33
19	Tétrahydrofurane	10,5	35	48
20	Tétraméthylurée	12	40	85
21	DMSO 40/CCl <sub>4</sub> 60	9	39	78
22	DMSO 40/anisole 60	17,5	88	93
23	DMSO 40/éthyl benzène 60	22	79	90

**CHAPITRE IV :  
DIFFUSION DES SOLVANTS ORGANIQUES A  
TRAVERS UN FEUIL DE PEINTURE.**

L'un des objectifs de cette étude était d'étudier séparément chacun des processus élémentaires intervenant dans le déroulement d'une opération de décapage : mouillage du feuil, diffusion des solvants, gonflement du feuil et rupture des liaisons adhésives feuil-substrat. Ce chapitre est consacré à la recherche de techniques d'investigations capables d'étudier la diffusion des solvants à travers un film libre de peinture.

#### IV.A - GENERALITES SUR LA DIFFUSION.

Alors que la sorption (gonflement des films) correspond à un aspect thermodynamique du phénomène de transport de matière à travers un polymère, la diffusion correspond à un aspect cinétique.

La diffusion de molécules étrangères dans un polymère provoque à chaque déplacement unitaire, des réarrangements coopératifs des molécules migrantes et des segments de chaînes polymériques voisines. Les caractéristiques du mode de transport diffusif dépendent des mobilités relatives des molécules migrantes et des segments du polymère. La diffusion des molécules au sein d'un polymère a été décrite dans de nombreux cas par les lois de Fick. Les coefficients de diffusion dans les polymères dépendent de nombreux facteurs tels que :

- la taille des molécules, les petites molécules diffusent plus rapidement sauf s'il y a auto-association des molécules et formation de "clusters" (68).
- la nature du matériau qui joue sur le volume libre du polymère et la possibilité qu'il y ait de fortes interactions avec le soluté.
- l'état physique du polymère, les régions cristallines sont peu perméables aux grosses et aux petites molécules, du fait de la faible mobilité des segments de polymère.
- l'existence de phénomènes d'interactions, l'espèce migrante peut jouer vis à vis du polymère un rôle de plastifiant en entraînant des mouvements de déformations internes des chaînes macromoléculaires, ce qui favorise son passage.

##### IV.A. 1 - Modélisation mathématique de la diffusion.

La loi de Fick est l'équation fondamentale de la diffusion (57,58). Elle relie la variation en fonction du temps, de la concentration en un point avec le gradient de concentration et le coefficient de diffusion D (relation (28)).

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( D * \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (28)$$

où c : concentration  
 t : temps  
 x : distance par rapport à la surface  
 D : coefficient de diffusion

Lorsque D est indépendant de x, on trouve la 2ème équation de Fick (29) :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \quad (29)$$

J. Crank, dans "Mathematics of diffusion" (57) donne les solutions à la seconde équation de Fick dans le cas de géométries simples (diffusion à travers un cylindre, une sphère, un film plat), permettant de déterminer le coefficient de diffusion D.

#### IV.A.2 - Méthodes expérimentales.

Selon les phénomènes et les molécules que l'on souhaite étudier, on peut utiliser un grand nombre de techniques expérimentales : méthode gravimétrique, IRTF et pervaporation.

##### IV.A.2.a - Méthode gravimétrique : mesures de sorption (59-61).

Les courbes gravimétriques d'absorption ou de désorption d'un polymère nous donnent accès à la solubilité (quantité de soluté adsorbé à l'équilibre) et du coefficient de diffusion D. Avec cette méthode, nous étudions la diffusion d'un liquide à travers un film mince d'épaisseur h. Nous considérons que la diffusion du liquide s'effectue par les deux faces planes du film et que la diffusion par les cotés est négligeable (figure 41).

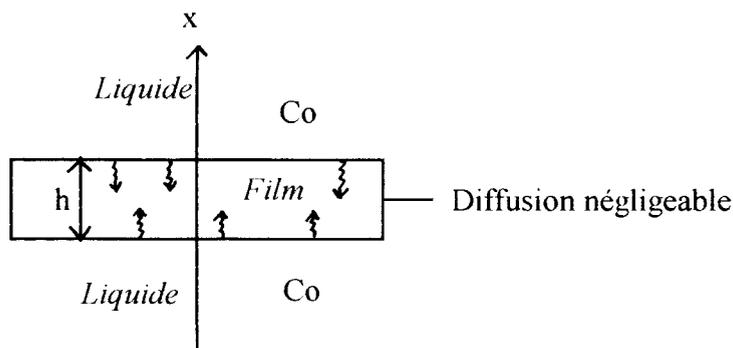


Figure 41 : Diffusion d'un liquide à travers un film.

En intégrant la seconde équation de Fick (29) et en supposant que le coefficient de diffusion D est constant, on aboutit à l'équation (30) :

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{h^2}\right) \right] \quad (30)$$

avec  $M(t)$  : quantité de diffusant adsorbé

$M(\infty)$  : quantité limitante pour  $t$  tendant vers l'infini et liée directement à la solubilité à l'équilibre.

$h$  : épaisseur du film de polymère en cm.

$t$  : temps en seconde.

On représente graphiquement la variation du nombre de mole de solvant adsorbé pour 100 grammes de polymère,  $Q(t)$ , en fonction de la racine carrée du temps (figure 42).

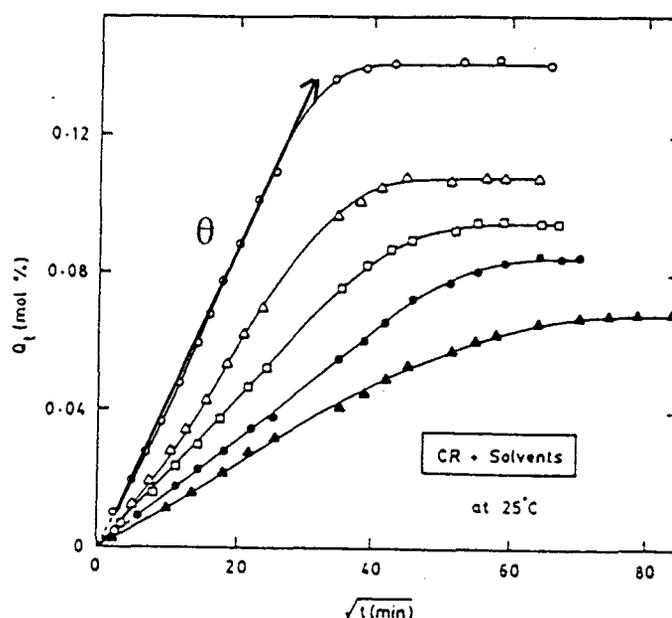


Figure 42 : Evolution de la quantité de solvant adsorbé en fonction du temps (61).

La pente ( $\theta$ ) de la droite nous permet de calculer  $D$  (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) en appliquant la relation 31.

$$D = \pi * \left( \frac{h * \theta}{4 * M_{\infty}} \right)^2 \quad (31)$$

avec  $\theta$  : pente de la droite  $Q(t)$  gain de masse =  $f(\text{temps})^{1/2}$

$h$  : épaisseur de l'échantillon

$M_{\infty}$  : quantité limitante pour  $t$  tendant vers l'infini et liée directement à la solubilité à l'équilibre.

#### IV.A.2.b - Méthode spectroscopique : IRTF.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) couplée à la réflexion totale atténuée (ATR) est une technique physique permettant entre autre de mettre en

évidence la diffusion d'un composé au sein d'un film (62-65). Le principe est très succinctement rappelé ci dessous (il sera détaillé ultérieurement). Une face d'un film de polymère est en contact avec un matériau diffusant, l'autre face avec un détecteur. On mesure l'évolution, en fonction du temps, du signal du diffusant ayant traversé le polymère et parvenu au contact du détecteur.

La diffusion peut être décrite par la seconde loi de Fick (29) dans le cas où les hypothèses suivantes sont respectées (66) :

- seule la surface du film est prise en compte par le spectromètre,
- initialement, il n'y a pas de diffusant dans le film,
- la solubilité est atteinte immédiatement à l'interface diffusant/film et reste constante pendant toute la durée de l'expérience,
- aucune réaction ne se produit dans le film,
- la diffusion s'arrête au cristal,
- le coefficient de diffusion,  $D$ , est constant,
- l'épaisseur du film est constante,
- le film doit rester en contact avec le cristal pendant toute la durée de l'expérience,
- le polymère est supposé non cristallin.

En supposant que la diffusion observée suit les lois de Fick et les hypothèses fixées, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion selon deux méthodes.

La première méthode, appelée méthode du **lag-time** (temps de latence), consiste à ajuster les points expérimentaux au voisinage du point d'inflexion à l'aide d'une droite d'ajustement avec l'axe du temps. L'intersection de la tangente à la partie linéaire AB de la courbe avec l'axe des temps détermine donc un temps  $t_l$  dit lag-time (figure 43).

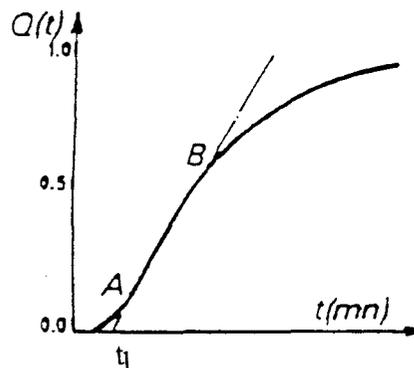


Figure 43 : Profil de la quantité de substance ayant diffusée au sein d'un polymère au cours du temps et détermination du "lag-time" (66).

La valeur  $t_l$  (en seconde) est reliée au coefficient de diffusion  $D$  (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) et à l'épaisseur de la membrane  $h$  (en cm) par l'équation (33).

$$t_1 = \frac{h^2}{6D} \quad (33)$$

La seconde méthode consiste à résoudre l'équation (34), solution de la deuxième équation de Fick (62,63,66).

$$\frac{C(x,t)}{C(x,\infty)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right] \sin\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2h}\right] \quad (34)$$

A l'interface cristal/film ( $x = d$ ), le terme en sin peut être éliminé :

$$\frac{C(d,t)}{C(d,\infty)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right] \quad (35)$$

A partir des concentrations détectées expérimentalement, on trace la courbe  $C(d,t)/C(d,\infty)$  en fonction du temps. Une régression non linéaire de la courbe obtenue permet par le calcul d'obtenir le coefficient de diffusion  $D$ .

#### IV.A.2.c - La pervaporation (50,67,68).

Cette méthode consiste à faire circuler le mélange à séparer d'un côté d'une membrane sélective non poreuse tandis que l'autre face est maintenue sous vide de façon à évaporer le perméat (figure 44).

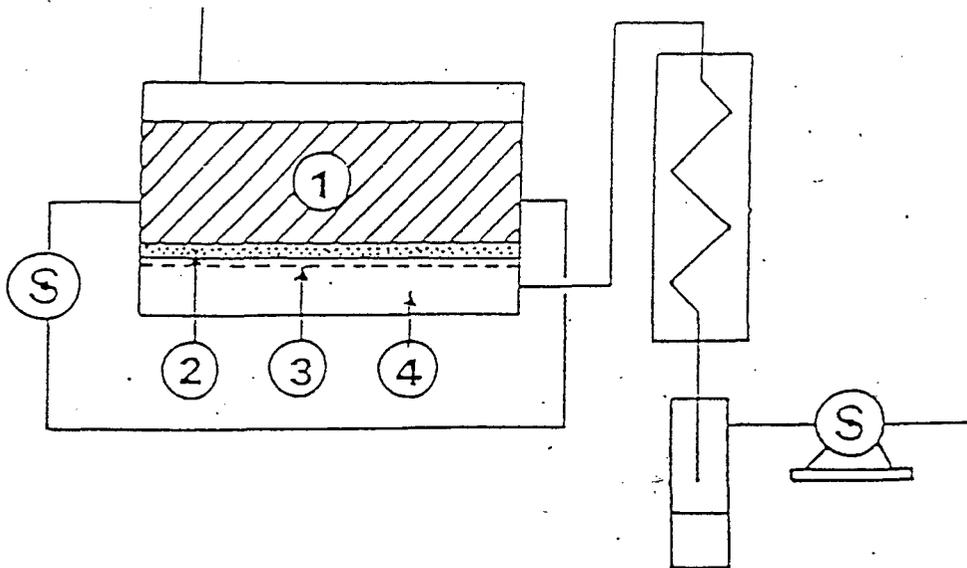


Figure 44 : Montage de pervaporation. (1) mélange de solvants à séparer, (2) membrane non poreuse supportée par un fritté métallique (3), (4) compartiment (68).

Les théories développées pour décrire la pervaporation permettent de modéliser la cinétique de diffusion des solvants à travers une membrane.

Afin de suivre la diffusion des solvants au travers d'un film libre de peinture, nous avons, au départ, utilisé des techniques existantes dans notre laboratoire ou dans les unités voisines. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons parallèlement mis en oeuvre deux méthodes :

- une méthode simple à mettre en oeuvre et nécessitant un matériel restreint : les mesures de sorption par gravimétrie.
- une technique traditionnellement employée en biochimie (appareil de Dibbern), que nous avons adaptée à notre problème.

En raison de problèmes pratiques importants (déchirement du film) rencontrés avec cette dernière méthode, nous nous sommes orientés vers une technique plus adéquate et déjà utilisée pour suivre la diffusion de liquides à travers des films de polymères fondus : l'IRTF couplé à la réflexion totale atténuée (ATR).

#### **IV.B - ETUDE DE LA DIFFUSION AU MOYEN DU "RESOMAT" OU APPAREIL DE DIBBERN.**

Le résomat II ou appareil de Dibbern est conçu et utilisé pour simuler "*in vitro*" la pénétration de composés actifs tels que les médicaments au travers d'une membrane lipidique artificielle. Cette membrane a été remplacée par un feuil de peinture libre.

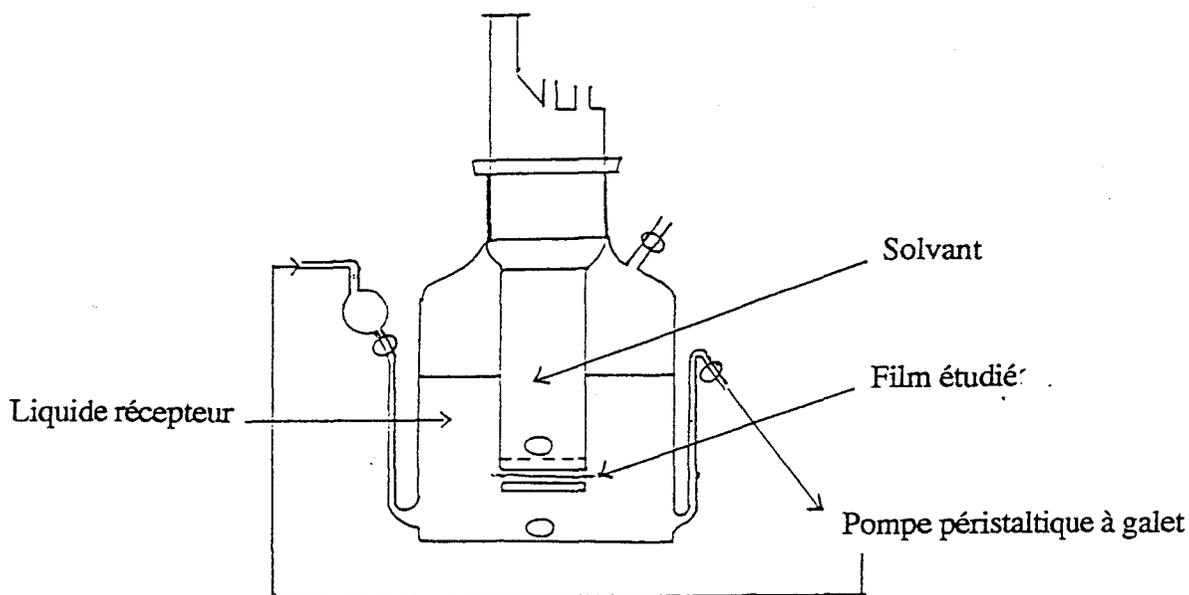
##### **IV.B.1 - Instrumentation.**

Cet appareil (figure 45) est constitué de deux compartiments séparés par une membrane (film de polymère, de peinture...) :

- le compartiment supérieur contient le solvant.
- le compartiment inférieur contient le liquide récepteur. Une tubulure de sortie permet les échanges avec l'extérieur et évite ainsi les surpressions éventuelles qui pourraient léser le film. Le liquide est homogénéisé grâce à un barreau aimanté. Ce compartiment est muni de deux autres tubulures permettant le prélèvement d'échantillons et la circulation du liquide récepteur dans un tuyau souple en silicone grâce à une pompe péristaltique.

Cependant, en raison de problèmes expérimentaux, les mesures effectuées avec cet appareil sont peu reproductibles et difficilement exploitables. Ces problèmes étaient en partie dus au fait que :

- le système de fermeture et d'étanchéité était imparfait.
- la surface de diffusion était trop importante ( $\varnothing \cong 6$  cm), ce qui provoquait une déformation rapide et importante du film suivie d'un déchirement de ce dernier.
- le volume du compartiment supérieur était trop élevé (60 ml).



*Figure 45 : Résomat II ou appareil de Dibbern.*

Pour ces raisons, nous avons conçu un nouveau dispositif, plus adapté à nos exigences (figure 46). Il se compose (i) d'un réceptacle en verre possédant une tubulure latérale pour les prélèvements et un rodage central destiné au cylindre de diffusion, (ii) d'un tube cylindrique en verre, (iii) d'un bouchon en téflon vissé sur le tube cylindrique et (iiii) d'un joint en téflon qui assure le maintien du film de peinture et l'étanchéité du système.

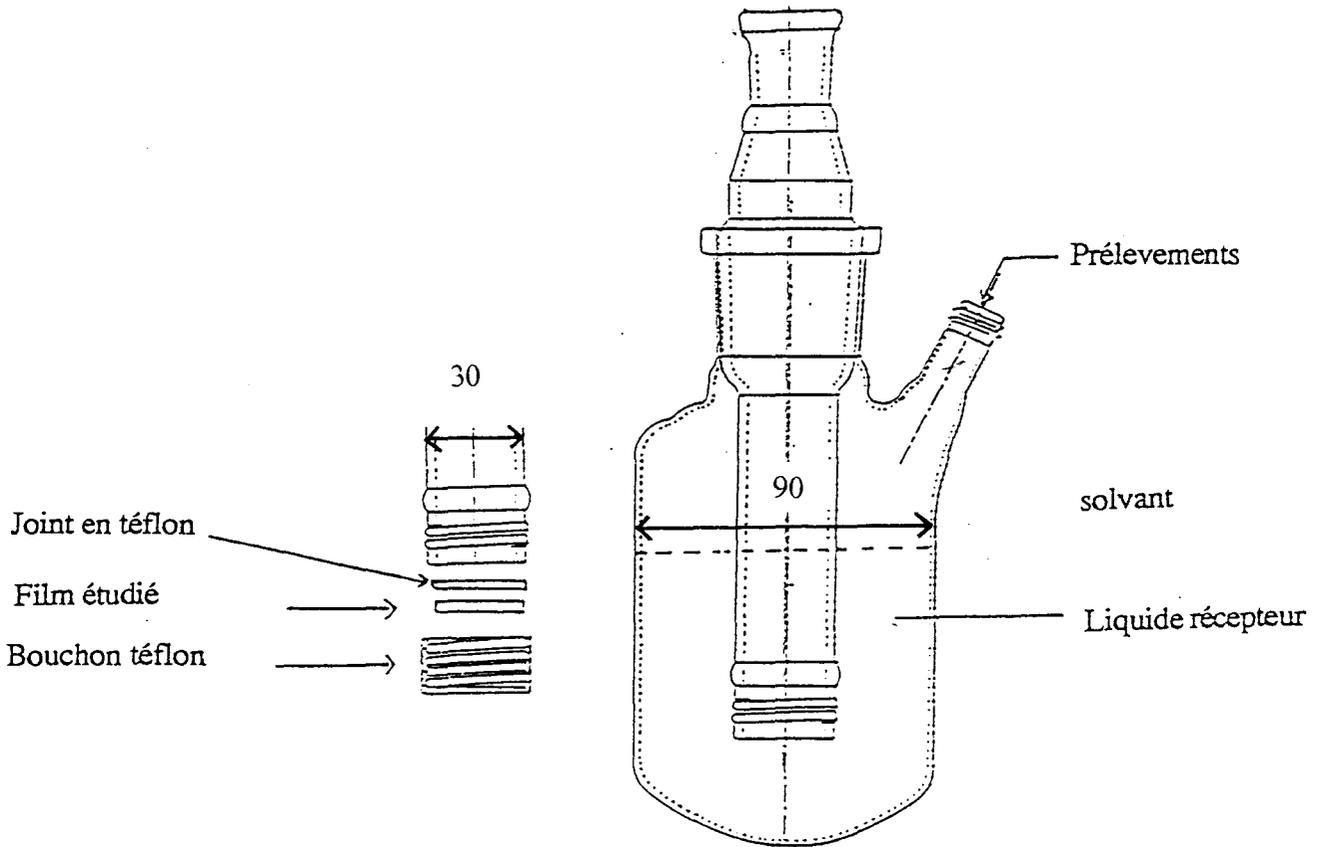


Figure 46 : Dispositif conçu pour étudier la diffusion des solvants.

#### IV.B.2 - Diffusion des solvants purs.

##### IV.B.2.a - Choix des solvants diffusants et des liquides récepteurs.

Le choix des solvants diffusants s'est effectué selon deux critères. En premier lieu, les solvants doivent présenter une bande d'absorption caractéristique en spectroscopie ultraviolette afin d'être aisément détectable. D'autre part, ils ne doivent pas présenter d'interactions trop importantes avec les films de peinture utilisés de façon à limiter les risques de déchirement du film. En tenant compte de ces exigences, nous avons choisi l'anisole et l'alcool benzylique.

Les liquides récepteurs ont été choisis en tenant compte des conditions suivantes :

- ils doivent avoir une faible affinité pour le film afin de ne pas diffuser à travers ce dernier et d'éviter ainsi les phénomènes de rétrodiffusion,
- ils ne doivent pas absorber en UV,

- le liquide diffusant doit être soluble totalement ou partiellement dans le liquide récepteur.

En tenant compte de ces critères, nous avons sélectionné l'eau et le cyclohexane.

#### IV.B.2.b - Expression des résultats.

Les solvants diffusants recueillis dans le compartiment inférieur contenant le liquide récepteur sont détectés par spectrophotométrie ultraviolette à une longueur d'onde de 258 nm pour l'alcool benzylique et de 269 nm pour l'anisole (paragraphe IV.F.2, figure 57). A partir des densités optiques de solutions dont les concentrations en diffusant nous sont connues et en appliquant la loi de Beer-Lambert (formule 36), nous obtenons les coefficients d'extinction suivants :

$$\epsilon_{\text{alcool}} = 171 \text{ et } \epsilon_{\text{anisole}} = 1397 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.$$

$$DO = \epsilon * l * c \quad (36)$$

avec  $l$  : épaisseur de la cuve en cm

Des prises d'échantillons effectuées environ toutes les deux minutes dans le compartiment inférieur nous permettent de déterminer la concentration des solvants diffusants et de tracer l'évolution de la concentration en fonction du temps. La pente de cette droite correspond à la vitesse apparente de passage ( $V_p$ ) du solvant au travers du film (figure 47). Les résultats sont rassemblés dans le tableau XX.

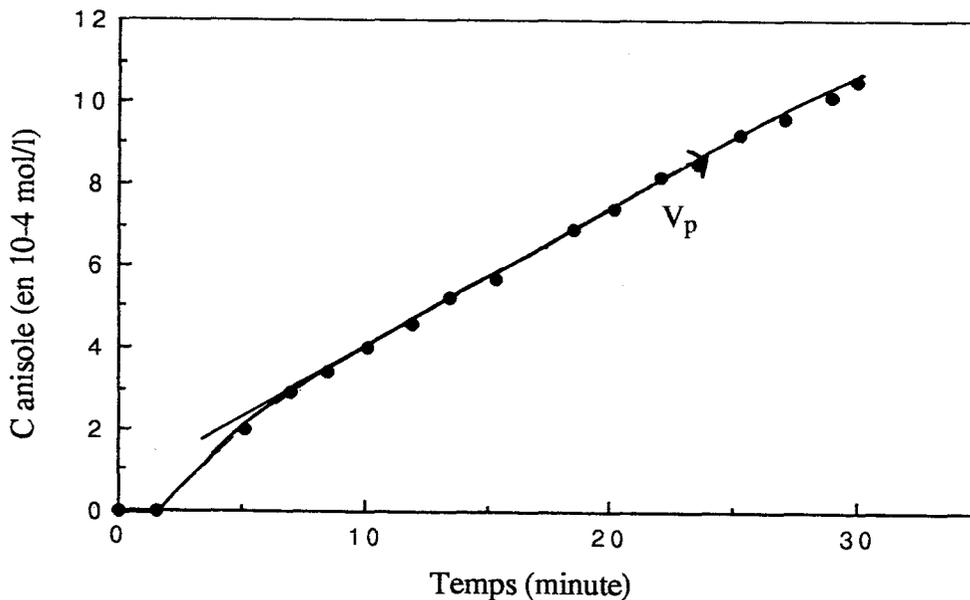


Figure 47 : Diffusion de l'anisole à travers un film glycérophthalique.

Liquide récepteur	Eau		Cyclohexane	
Solvants	Vp moyenne (en $10^{-5}$ mol/l.min)		Vp moyenne (en $10^{-5}$ (mol/l.min)	
	Acrylique	Glycérophtalique	Acrylique	Glycérophtalique
Anisole	4,7	4,3	370	65
Alcool benzylique	30,6	19,1	50	35

Tableau XX : Vitesse de passage moyenne de l'anisole et de l'alcool benzylique à travers des films acrylique et glycérophtalique d'une épaisseur d'environ 60  $\mu\text{m}$ .

Ces résultats doivent être interprétés avec précaution car le système utilisé est complexe du point de vue cinétique. En effet, on n'accède pas réellement au flux de solvant arrivant à la surface inférieure du film de peinture mais au flux de solvant passant de cette surface au liquide récepteur. Or, suivant les affinités relatives du solvant pour le feuil de peinture ou pour le liquide récepteur, le flux mesuré dans la solution sera ou non représentatif du flux dans la membrane (figure 48).

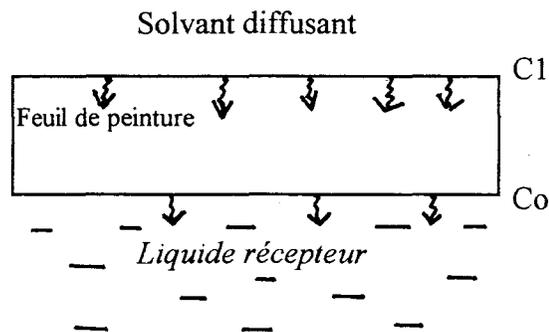


Figure 48 : Diffusion d'un liquide à travers un feuil de peinture.

Imaginons le cas extrême d'un solvant diffusant efficacement dans le feuil mais complètement insoluble dans le liquide récepteur. L'analyse du liquide récepteur au cours du temps semblerait montrer, à tort, qu'il n'intervient aucune diffusion. Un exemple approchant cette situation est rencontrée lorsqu'un solvant peu hydrophile tel que l'anisole est le diffusant et que l'eau est utilisée comme liquide récepteur. Quelle que soit la nature de la peinture, acrylique ou glycérophtalique, la vitesse de diffusion apparente est très faible ( $\approx 4,5 \cdot 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) et probablement très inférieure à la réalité. Il suffit de remplacer l'eau par le cyclohexane pour voir cette vitesse multipliée d'un facteur 10 ou 100.

Le solvant récepteur idéal devrait donc présenter une affinité très élevée pour le diffusant pour qu'il soit capable d'extraire complètement le solvant parvenant à l'interface. Dans ces conditions, les concentrations en diffusant seraient maintenues constantes sur les

faces supérieure ( $C_1$ ) et inférieure ( $C_0 = 0$ ) du film. Le système peut être modélisé par des équations simples et la vitesse mesurée est égale à la véritable vitesse de diffusion. Malheureusement, il est impossible de recourir à de très bons solvants tels que le dichlorométhane ou le THF, car ceux-ci diffuseraient à leur tour dans le film du bas vers le haut et perturberaient irrémédiablement toutes les mesures.

Cependant, les mesures effectuées peuvent fournir des informations utiles si l'on opère par comparaison des diffusants purs et de leurs mélanges pour mettre en évidence les éventuels effets de synergie. De même, il est possible de comparer deux peintures de natures différentes en maintenant tous les autres paramètres constants. En première approximation, on peut considérer que la vitesse de diffusion apparente est égale au produit  $\alpha v$ , où  $v$  est la vitesse réelle de diffusion et  $\alpha$  est un facteur compris entre 0 et 1, qui s'approche d'autant plus de 1 que le solvant récepteur a plus d'affinité pour le solvant diffusant. Si cette hypothèse est exacte le rapport  $v$  (acrylique) /  $v$  (glycérophtalique) devrait être indépendant du solvant récepteur pour un diffusant donné. Ceci est vérifié avec l'alcool benzylique mais pas avec l'anisole dont la faible solubilité ( $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) dans l'eau fausse les résultats

#### IV.B.3 - Diffusion de mélanges alcool benzylique / anisole.

Nous avons étudié la diffusion de différents mélanges alcool benzylique / anisole, dans le but de confirmer et de mieux mettre en évidence les effets de synergie observés lors du décapage d'une peinture glycérophtalique (tableau XXI).

Solvants	PD initial	PD $\infty$
Alcool benzylique	0,7	4
Anisole	0,2	4
Alcool 25 / Anisole 75	2,8	4
Alcool 40 / Anisole 60	2,8	4
Alcool 50 / Anisole 50	3,3	4,5
Alcool 60 / Anisole 40	3,4	4
Alcool 75 / Anisole 25	3	4

Tableau XXI : Pouvoir décapant de mélanges alcool benzylique / anisole sur une peinture glycérophtalique.

En effet, nous constatons que le pouvoir décapant initial des mélanges est nettement plus élevé que le pouvoir décapant initial des solvants purs.

Les solvants en mélange ont été détectés à 248 nm pour l'alcool benzylique et à 276 nm pour l'anisole. L'absorbance de l'alcool benzylique est négligeable à la longueur d'onde de 276 nm, on détermine uniquement la concentration en anisole. A 248 nm, on détecte les deux solvants, mais connaissant la concentration en anisole, il est aisé de remonter à la concentration en alcool benzylique. Les coefficients d'extinction sont de 1187 pour l'anisole et de 106 pour l'alcool benzylique. Les essais ont été réalisés sur une peinture acrylique et non glycérophtalique afin d'éviter une rupture trop rapide du feuil.

Les résultats relatifs à la diffusion de tels mélanges sont rassemblés dans le tableau XXII.

Liquide récepteur	Eau		Cyclohexane	
	Vp alcool (en $10^{-5}$ mol/L.min)	Vp anisole (en $10^{-5}$ mol/L.min)	Vp alcool (en $10^{-5}$ mol/L.min)	Vp anisole (en $10^{-5}$ mol/L.min)
Mélanges de solvants				
Anisole 100%	-	4,7	-	370
Anisole 90%/Alcool 10%	36,2	3	-	-
Anisole 75%/Alcool 25%	68,5	2,8	-	-
Anisole 50%/Alcool 50%	98,9	2,7	-	-
Anisole 25%/Alcool 75%	92,8	1,6	143	41
Anisole 10%/Alcool 90%	88,6	1,1	-	-
Alcool 100%	30,6	-	50	-

Tableau XXII : Vitesse de passage de différents mélanges alcool benzylique/anisole à travers un film acrylique d'une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ .

Afin de mettre en évidence l'effet de synergie entre ces deux solvants, nous avons représenté sur la figure 49, la vitesse de passage des solvants en fonction du pourcentage d'alcool benzylique dans les mélanges.

Nous observons, sur la figure 49, que la vitesse de passage de l'anisole décroît de façon monotone au fur à mesure que le pourcentage d'anisole diminue. En revanche, la vitesse de passage de l'alcool benzylique passe par un maximum pour le mélange anisole 50% / Alcool benzylique 50%, puis décroît au fur à mesure que la quantité d'alcool augmente. L'anisole permettrait, par effet de dilution, de rompre les liaisons hydrogène reliant les molécules d'alcool benzylique et d'augmenter ainsi la mobilité des molécules et donc de faciliter la diffusion.

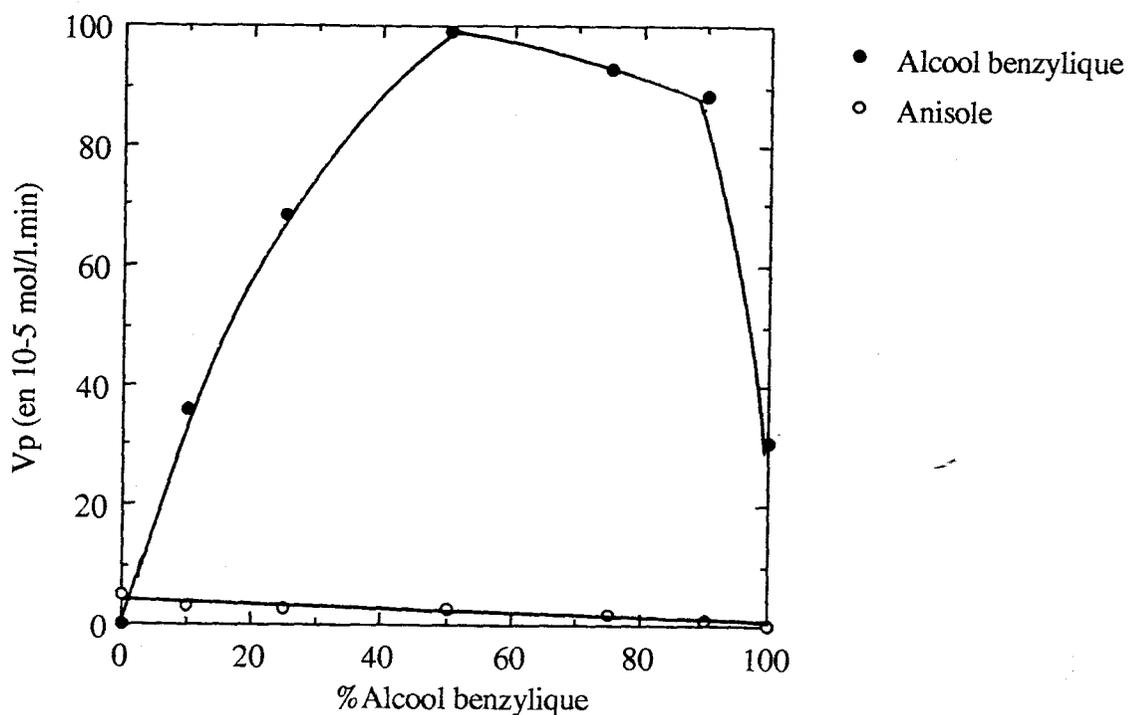


Figure 49 : Evolution de la vitesse de passage de mélanges anisole/alcool benzylique en fonction du pourcentage d'alcool (liquide récepteur : eau).

#### IV.B.4 - Conclusion.

L'étude de la diffusion des solvants permet de mettre en évidence sans ambiguïté les effets de synergie entre solvants. Cependant, la méthode utilisée présente plusieurs inconvénients :

- on se heurte à des problèmes de résistance mécanique (rupture du film due à la pression exercée par les solvants et aux interactions film-solvant).
- le choix du liquide récepteur conditionne en partie la diffusion des solvants.
- il existe un risque de diffusion du liquide récepteur dans le film.
- on n'accède pas à la concentration absolue dans le film.

De plus, cette méthode restrictive ne permet pas l'étude de la diffusion du dichlorométhane ou du DMSO, solvant présentant un comportement particulier. En effet, ces solvants n'ont pas de bande d'absorption caractéristique en UV. Pour ces raisons, nous avons envisagé de développer une autre technique, mieux adaptée à notre problème : l'IRTF couplé à la réflexion totale atténuée (ATR).

#### IV.C - DIFFUSION SUIVIE PAR IRTF-ATR.

La spectroscopie IR à transformée de Fourier couplée à la réflexion totale atténuée (ATR) est une technique physique qui offre de larges possibilités. Les analyses généralement réalisées par cette méthode concernent des échantillons souples, permettant un bon contact produit-cristal. Compte tenu de cette restriction, les principales applications rencontrées sont l'étude des films multicouches <sup>(69)</sup>, l'étude des réactions de surface <sup>(70,71)</sup>, la mise en évidence de migration chimique à l'intérieur d'un film <sup>(66)</sup>, le suivi de la diffusion dans un film <sup>(62-65)</sup>.

L'application de cette technique à notre étude paraît donc très intéressante. Elle présente l'avantage de permettre de suivre la cinétique de diffusion des solvants sans faire intervenir de milieux récepteurs susceptibles d'interférer avec les processus de diffusion. Ainsi, cette méthode nous permet d'effectuer des essais, en nous rapprochant le plus possible des conditions réelles de décapage.

##### IV.C.1 - Principe de la méthode.

###### IV.C.1.a - Théorie de l'ATR <sup>(66,72)</sup>.

Lorsqu'un rayon lumineux se propage dans un milieu d'indice faible ( $n_1$ ), il s'opère une réflexion totale (figure 50) pour peu que l'angle d'incidence soit supérieur à un angle critique  $\alpha_c$  défini par la relation 37.

$$\sin \alpha_c = \frac{n_1}{n_2} \quad (37)$$

avec  $n_1$  : indice de réfraction de l'échantillon  
 $n_2$  : indice de réfraction du cristal

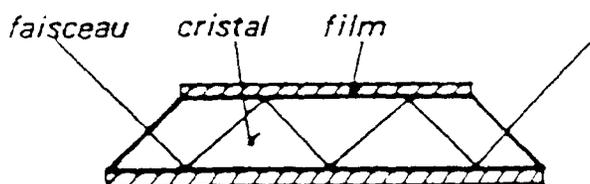


Figure 50 : Schéma de principe de l'ATR.

On a alors, du fait de la recombinaison des ondes incidente et réfléchie, création d'une onde stationnaire qui s'atténue exponentiellement dans le milieu de faible indice suivant la normale à l'interface. Si le matériau de faible indice est absorbant, l'onde évanescente interagit avec un groupement et la réflexion n'est plus complète, d'où la dénomination de réflexion totale atténuée.

La profondeur de pénétration de l'onde peut être contrôlée à partir de la relation suivante (38) :

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (38)$$

avec  $dp$  : distance de pénétration de l'onde  
 $\lambda$  : longueur d'onde  
 $\alpha$  : angle d'incidence  
 $n_2$  : indice de réfraction du cristal  
 $n_1$  : indice de réfraction du polymère.

Cette relation montre que en jouant sur la nature du cristal (donc sur le rapport  $n_2/n_1$ ) et sur l'angle d'incidence, on peut faire varier l'épaisseur du produit analysé. On remarque, d'autre part, que la profondeur de pénétration augmente avec la longueur d'onde. Les spectres des produits étudiés présentent par conséquent des absorptions plus fortes aux faibles nombres d'ondes. En général, la profondeur de pénétration pour un polymère est de  $0,2\lambda$  soit  $1 \mu\text{m}$ , d'où la nécessité d'un excellent contact film-cristal.

#### *IV.C.1.b - Les différents cristaux réflecteurs (72).*

Les caractéristiques souhaitables du matériau constituant le cristal sont les suivantes :

- 1) Un haut indice de réfraction, puisque c'est de cet indice que dépend l'angle critique.
- 2) Une grande transparence (ce qui implique une grande pureté).
- 3) Une bonne aptitude au polissage, un mauvais polissage entraîne un mauvais contact optique et, de ce fait, une perte importante d'énergie après plusieurs réflexions ainsi qu'une faible sensibilité.
- 4) Une dureté suffisamment élevée qui autorise une pression importante lors du serrage de l'échantillon.
- 5) Une inertie chimique satisfaisante.

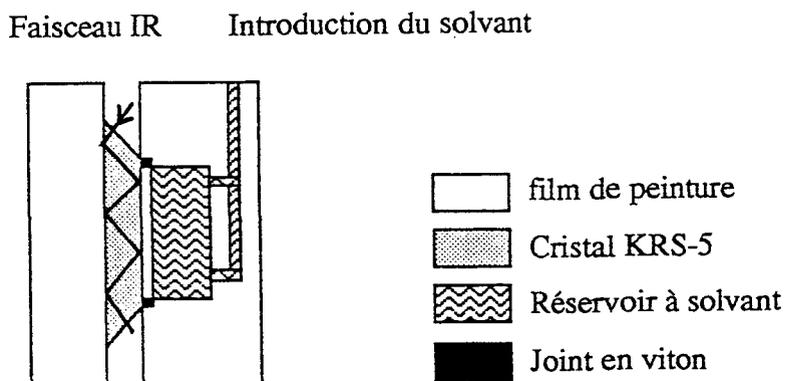
Comme on peut le voir, certaines de ces propriétés sont antagonistes et le matériau parfait n'existe pas. Quelques matériaux présentent toutefois un bon compromis, en particulier:

- le KRS-5, mélange eutectique de bromure et iodure de thallium. Complètement transparent dans la gamme 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , il a un indice de réfraction de 2,4. Il est suffisamment résistant pour éviter tout risque de fracture. Par contre, sa résistance chimique est très faible et il se pollue facilement et irrémédiablement.
- le Germanium est très intéressant à cause de son très haut indice de réfraction 4, ce qui permet l'étude de matériaux d'indice élevé ou de travailler à un angle d'incidence faible (meilleure sensibilité). Cependant, il est très fragile.
- le ZnSe a un indice de réfraction de 2,4 et présente une bonne résistance aux attaques chimiques. Les solvants organiques, les acides et les bases dilués n'ont aucun effet sur ce cristal.

#### *IV.C.1.c - Les cellules de mesure.*

Pour cette étude, deux cellules de mesure ont été utilisées : une cellule verticale adaptée à un spectrophotomètre Nicolet SX 60 et une cellule horizontale équipée d'un dispositif de mise sous pression adaptée à un spectrophotomètre Nicolet Impact 400.

La cellule verticale (figure 51) est composée de deux parties métalliques : une partie plate servant de support au cristal et une partie creuse munie de deux ouvertures, qui permet de maintenir le film en contact avec le cristal et qui contient le solvant. Une fois le film de peinture placé sur le cristal, on dispose un joint en viton chargé d'assurer l'étanchéité du système.



*Figure 51 : Cellule de diffusion verticale.*

Cependant, des essais préliminaires effectués avec cette cellule ont mis en évidence des problèmes de contact entre le feuillet et le cristal. Afin de pallier ce problème et pour pouvoir

utiliser le spectrophotomètre de notre laboratoire, nous avons conçu une cellule horizontale équipée d'un dispositif de mise sous pression.

Cette cellule se compose de deux parties métalliques : une partie plate dans laquelle est insérée le cristal et une partie réservoir de six millilitres qui contient le solvant (figure 52).

La partie réservoir est munie de deux ouvertures :

- l'une, munie d'une microvanne trois voies, permet, soit d'introduire le solvant au moyen d'une seringue au contact du film, soit d'appliquer une pression.
- l'autre permet d'évacuer l'excès de solvant introduit et de vérifier ainsi le remplissage du réservoir.

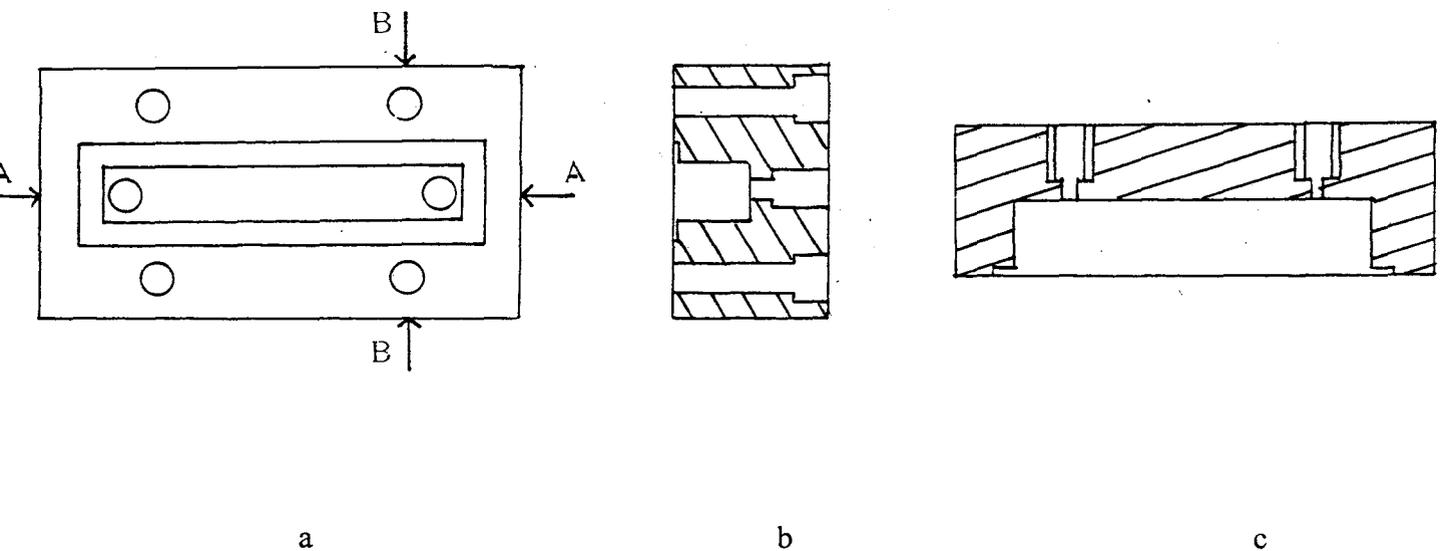


Figure 52 : Cellule de diffusion horizontale (a : vue de dessus, b : vue en coupe BB et c : vue en coupe AA).

Cette cellule est reliée à un dispositif de mise sous pression (0 à 1 atmosphère), pression mesurée par une colonne de mercure (figure 53).

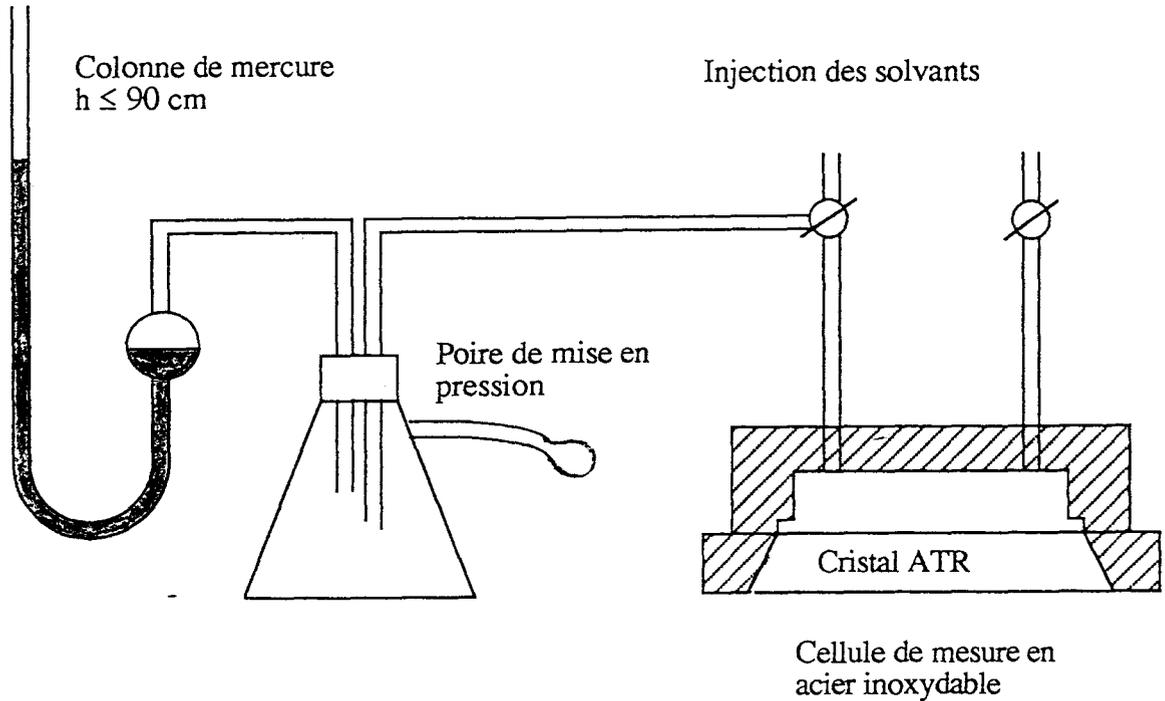


Figure 53 : Cellule de mesure horizontale équipée d'un dispositif de mise sous pression.

#### IV.C.2 - Diffusion des solvants.

Les solvants sont mis au contact d'une des faces du film et l'arrivée des solvants au niveau de l'autre face est détectée par infrarouge. Un faisceau IR traverse le cristal subissant des réflexions totales sur chacune de ses faces. L'onde évanescente, qui pénètre dans le film, modifie la répartition spectrale du faisceau. On obtient le spectre IR de la surface du film plus ou moins gonflée. La transformée de Fourier permet d'accumuler ces spectres et de suivre ainsi la diffusion du produit pendant des intervalles de temps très rapprochés (figure 54).

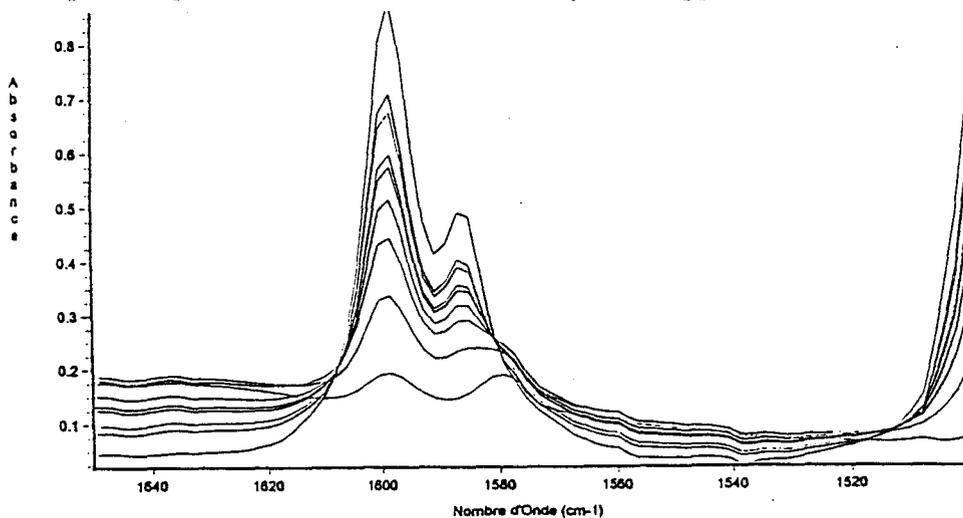


Figure 54 : Spectres IR de l'anisole diffusant à travers un film glycérophthalique.

A partir des spectres IR, nous pouvons tracer l'évolution de l'absorbance en fonction du temps à une longueur d'onde caractéristique des solvants :  $\lambda = 952 \text{ cm}^{-1}$  pour le DMSO et  $\lambda = 1496 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anisole (IV.F.3, figures 59 et 60). En comparant les absorbances des solvants purs enregistrés avec le même dispositif mais en l'absence de film de peinture et en supposant que la loi de Beer-Lambert est vérifiée, l'absorbance peut être corrélée aux concentrations. On peut donc représenter l'évolution de la concentration en solvant en fonction du temps (figure 55).

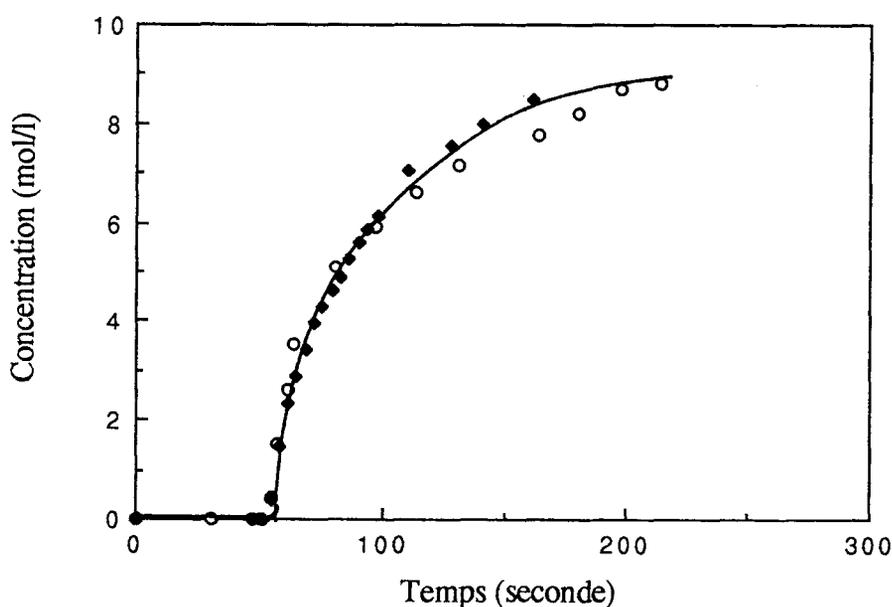


Figure 55 : Quantité de DMSO ayant diffusé à travers un film acrylique.

Ces courbes nous permettent de mettre en évidence un temps de latence,  $\delta_t$ , correspondant au temps nécessaire pour que les premières molécules apparaissent à l'interface et la vitesse de diffusion ( $v_d$ ) mesurée à partir de cet instant, représentée par la pente de la courbe (figure 55).

#### IV.C.2.a - Film acrylique.

Dans le tableau XXIII, nous avons rassemblé les valeurs obtenues pour le temps de latence  $\delta_t$  et les vitesses moyennes de diffusion de l'anisole et du DMSO (calculées à partir de deux essais). Les proportions ont été choisies de manière à éviter une rupture trop rapide du film acrylique.

Solvants		$\delta_t$ (s)	Vitesse de diffusion moyenne mesurée (mol/l.min)	Vitesse de diffusion attendue (mol/l.min)
DMSO		50	10	-
Anisole		31	3	-
Mélange	DMSO 10%	31	20	1
	Anisole 90%	30	25	3

Tableau XXIII : Diffusion du DMSO, de l'anisole et d'un mélange DMSO 10/Anisole 90 à travers un film acrylique d'une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ .

Les valeurs des vitesses de diffusion mettent clairement en évidence l'effet de synergie entre le DMSO et l'anisole quant à leur aptitude à diffuser au travers d'un film acrylique. Les molécules de DMSO pénètrent plus rapidement à l'intérieur du film lorsqu'il est dilué dans l'anisole : le temps de latence diminue de 40% et sa vitesse de diffusion a doublé comparativement au DMSO pur. Elle est donc 20 fois plus élevée que la valeur attendue (1 mol/l.min) en tenant compte de sa proportion (10%) et en supposant un comportement fickéen. La vitesse de diffusion de l'anisole, quant-à elle, est multipliée par huit lorsqu'il se trouve combiné au DMSO.

#### IV.C.2.b - Film glycérophtalique.

Dans le tableau XXIV, nous avons rassemblé les temps de latence et les vitesses de diffusion de divers solvants.

Solvants	Temps de latence (minute)	Vitesse de diffusion (mol/l.min)	Vitesse de diffusion attendue (mol/l.min)
DMSO pur	18	0,27	-
	20	0,26	-
Anisole pur	22	1	-
	28	0,9	-
Mélange DMSO 40%	12	0,29	0,1
Anisole 60%	12	0,31	0,57

Tableau XXIV : Diffusion de l'anisole, du DMSO et d'un mélange DMSO 40%/Anisole 60% à travers un film glycérophtalique d'environ 210  $\mu\text{m}$ .

D'après le tableau XXIV, nous pouvons constater que les premières molécules de DMSO arrivent un peu plus rapidement à l'interface feuil-cristal que celles de l'anisole. Mais

le DMSO présente une vitesse de diffusion plus faible ( $V_{\text{anisole}} = 3,7 * V_{\text{DMSO}}$ ). Ce phénomène peut s'expliquer en tenant compte du volume moléculaire et des associations intermoléculaires. Le DMSO a un volume moléculaire plus faible que l'anisole (pour le DMSO  $V_M = 71 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$  et pour l'anisole  $V_M = 119,1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ). On s'attend donc à ce que le DMSO atteigne le premier l'interface feuil-cristal et diffuse plus rapidement que l'anisole. Or, le DMSO utilisé pur est auto associé par des liaisons de type dipôles-dipôles, ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la vitesse de diffusion est plus faible que celles des molécules isolées.

Les valeurs des vitesses de diffusion des mélanges DMSO/anisole traduisent un effet de synergie entre l'anisole et le DMSO, moins marqué qu'avec la peinture acrylique. Les molécules de DMSO et d'anisole parviennent à l'interface feuil/cristal après un délai deux fois plus court que pour les solvants purs. D'autre part, la vitesse de diffusion du DMSO est trois fois plus élevée que la valeur attendue en tenant compte de sa proportion (40%). La vitesse de diffusion de l'anisole, quant à elle, est deux fois plus faible que celle attendue.

La modélisation des cinétiques de diffusion et la détermination du coefficient de diffusion sont impossibles à effectuer en raison des ruptures du film qui interviennent en présence des solvants étudiés.

#### **IV.C.3 - Conclusion.**

Cette technique modélise bien le processus réel de décapage et peut permettre de démontrer, sans ambiguïté, les effets de synergie entre solvants. Cependant, son utilisation nécessite des conditions précises. En effet, sa mise en oeuvre s'est révélée délicate sur les films de peinture glycérophtalique et impossible sur des films de peinture aéronautique de type polyuréthane, en raison de leur rigidité, de l'inégalité de l'épaisseur (application manuelle pour les films glycérophtaliques) et surtout des ruptures de films qui interviennent avec les solvants les plus efficaces (DMSO et mélanges à base de DMSO). En revanche, cette technique serait parfaitement adaptée à l'étude de films souples, épais et faiblement réticulés (tels que les acryliques à base de latex).

#### **IV.D - MESURES DE SORPTION PAR GRAVIMETRIE.**

La détermination de la quantité de solvant absorbé par le film au cours du temps permet de recueillir deux types d'informations. La première est de nature thermodynamique, elle correspond à la quantité maximale de solvant susceptible de se "dissoudre" dans le feuil de peinture et apparaît sous forme d'un palier sur la figure 56. La deuxième est de nature cinétique et traduit la vitesse avec laquelle ce palier est atteint. Pour quantifier cette vitesse de pénétration, on exprime graphiquement la variation de  $Q(t)$  (nombre de mole de solvant

adsorbé pour 100 grammes de film) en fonction de la racine carrée du temps. Dans le cas simple d'un comportement fickéen, la variation de  $Q(t)$  devrait être linéaire après un temps de latence. La pente de la droite fournit la vitesse de diffusion et permet de calculer le coefficient de diffusion  $D$  en appliquant la relation 31. Dans le cas d'un comportement plus complexe tel que celui observé avec les feuillets de peinture, il n'apparaît pas de zone franchement linéaire et nous avons effectué nos calculs à partir de la tangente au point d'inflexion de la courbe (figure 56).

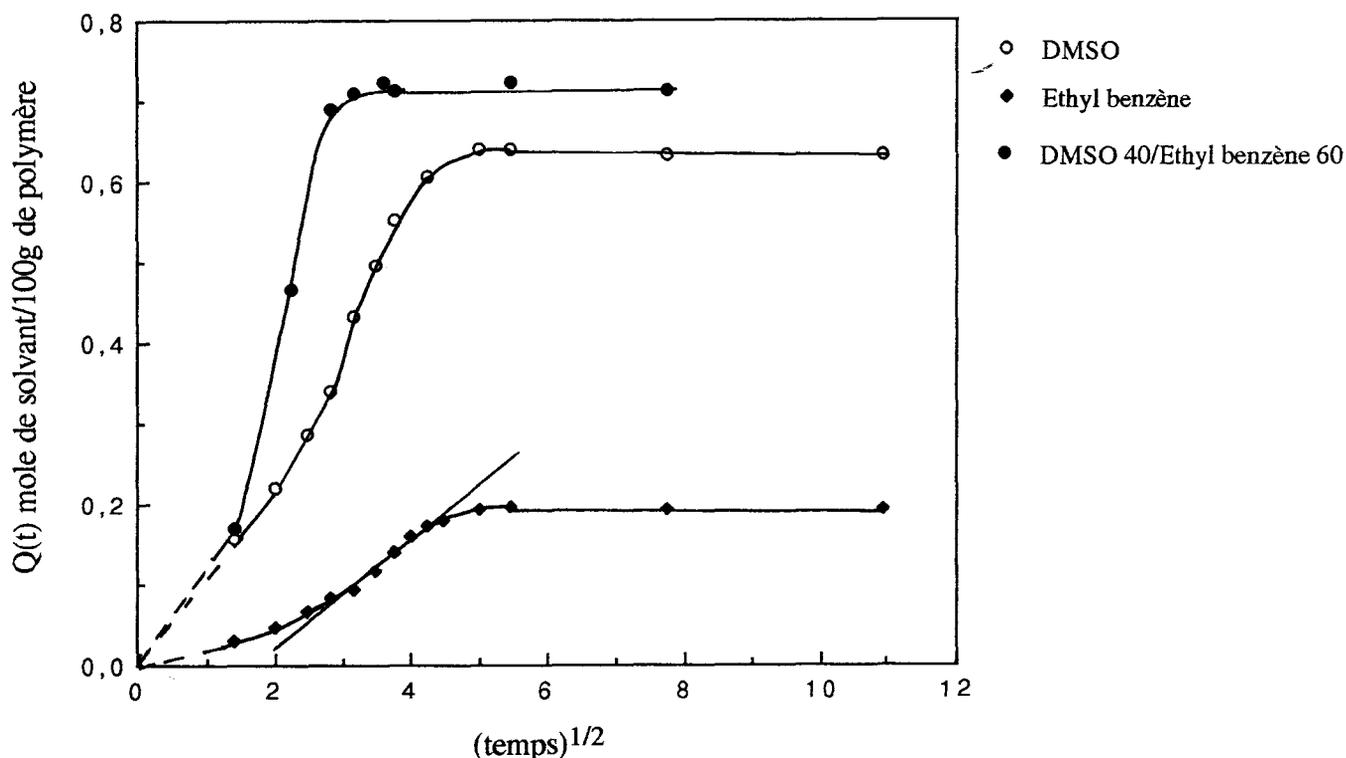


Figure 56 : Evolution de la quantité de solvant adsorbée par un film glycérophthalique d'une épaisseur de 180  $\mu\text{m}$ .

La figure 56 fait apparaître un effet de synergie important entre le DMSO et l'éthyl benzène au niveau de l'aspect thermodynamique mais surtout au niveau de l'aspect cinétique du processus de diffusion.

Ainsi, la quantité totale de mélange DMSO 40 / éthyl benzène 60 absorbée par un film libre glycérophthalique à l'équilibre atteint 0,73 mol/100g alors que la valeur attendue est égale à 0,37 mol/100g si l'on effectue le calcul à partir des valeurs mesurées avec les solvants purs et en tenant compte des proportions de chaque constituant dans le mélange. Ce doublement de la solubilité peut s'expliquer sur la base de la notion de paramètre de solubilité en remarquant que le DMSO et l'éthyl benzène sont plus éloignés du centre du domaine de solubilité du liant glycérophthalique que ne l'est le mélange DMSO 40/éthyl benzène 60.

L'effet de synergie est encore plus marqué en ce qui concerne la vitesse de diffusion puisque le coefficient de diffusion du mélange est 2,6 fois plus élevé que celui attendu. Là

encore, on peut supposer qu'un phénomène de dissociation des agrégats de DMSO en molécules individuelles se traduit par une accélération de la diffusion de cette molécule qui entraîne avec elle l'éthyl benzène.

Des effets de synergies sont également observés lorsque le DMSO est mélangé à d'autres cosolvants tels que l'anisole ou le tétrachlorure de carbone (tableau XXV). L'interprétation est analogue à celle avancée pour l'éthyl benzène.

Solvants	Q(t) maximale mesurée	Q(t) maximale attendue	Coefficient de diffusion mesuré (en $10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion attendu (en $10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s)
DMSO	0,63	-	7,8	-
Anisole	0,35	-	14	-
Ethyl benzène	0,19	-	8,1	-
Tétrachlorométhane	0,27	-	0,44	-
DMSO 40 / Anisole 60	0,72	0,46	19	11,5
DMSO 40 / Ethyl benzène 60	0,73	0,37	21	8
DMSO 40 / Tétrachlorométhane 60	0,64	0,41	8,1	3,4

Tableau XXV : Coefficients de diffusion de divers solvants et mélanges de solvants, obtenus à partir de mesures de sorption de films glycérophthaliques libres.

#### IV.E - CONCLUSION.

Trois techniques ont été utilisées pour évaluer la cinétique de diffusion des solvants à travers des films de peintures :

1. le Résomat II
2. l'IRTF couplé à l'ATR
3. les mesures de sorption par gravimétrie.

La première technique a été rapidement abandonnée en raison de l'utilisation de milieux récepteurs qui interfèrent avec les processus de diffusion.

Les deux autres techniques (IRTF-ATR et mesures de sorption) ont permis de démontrer, sans équivoque, les effets de synergies entre le DMSO et certains cosolvants (éthers, hydrocarbures aromatiques et chloroalcane). Ces deux techniques sont

complémentaires : l'IRTF-ATR est réservé à l'utilisation de films de peintures souples faiblement réticulés. Les mesures de sorption par gravimétrie requièrent, quant à elles, des films réticulés, l'absence de réticulation entraînant un ramollissement considérable, voire une dissolution du liant. L'IRTF-ATR est donc parfaitement adaptée à des feuillets de peinture de latex et les mesures de sorption à des feuillets de peinture glycérophtalique ou polyuréthane.

## IV.F - PARTIE EXPERIMENTALE.

### IV.F.1 - Préparation des films libres de peinture.

La peinture glycérophthalique a été appliquée sur une feuille de polypropylène en quatre couches espacées de 24 heures à l'aide d'une cale de 200  $\mu\text{m}$ . Les films sont séchés pendant 7 jours à température ambiante. Ils sont ensuite séparés du support puis séchés pendant 4 heures dans une étuve à 50°C. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur moyenne de 180  $\mu\text{m}$ .

La peinture acrylique a été appliquée sur une feuille de polypropylène en une couche à l'aide d'une cale de 200  $\mu\text{m}$ . Les films ont été séchés pendant 7 jours à température ambiante. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur moyenne de 60  $\mu\text{m}$ .

### IV.F.2 - Mesures de diffusion au moyen du Résomat II.

Cette étude a été effectuée sur des films libres de peintures acrylique (60  $\mu\text{m}$ ) et glycérophthalique (210  $\mu\text{m}$ ). Les solvants diffusent à travers le film, sont recueillis dans le liquide récepteur (eau ou cyclohexane) et sont détectés par spectrophotométrie ultraviolette à l'aide d'un spectrophotomètre Milton Roy 3000 array.

Le dispositif expérimental se compose de deux compartiments (figure 45) : le compartiment supérieur contient le solvant (45 ml) et le compartiment inférieur le liquide récepteur (150 ml). Une fois le film de peinture placé à la base du compartiment supérieur, le solvant est introduit dans ce dernier et simultanément, l'ensemble est glissé dans le compartiment inférieur. Les prélèvements débutent aussitôt et s'effectuent toutes les deux minutes. L'évolution en fonction du temps de la concentration en solvant dans le liquide récepteur est suivie à une longueur d'onde caractéristique des solvants étudiés : 258 nm pour l'alcool benzylique, 269 nm pour l'anisole et pour les mélanges alcool/anisole 248 nm pour l'alcool et 276 nm pour l'anisole (figures 57 et 58). Les absorbances mesurées sont ensuite converties en concentration au moyen de la loi de Beer-Lambert et des relations suivantes :

$$\begin{array}{ll}
 A_{248 \text{ nm}} & DO = \varepsilon * l * C_{\text{alcool}} = 170,7 * C_{\text{alcool}} \\
 A_{269 \text{ nm}} & DO = \varepsilon * l * C_{\text{anisole}} = 1396,7 * C_{\text{anisole}} \\
 A_{276 \text{ nm}} & DO = \varepsilon * l * C_{\text{anisole}} = 1186,7 * C_{\text{anisole}} \\
 A_{248 \text{ nm}} & DO = \varepsilon_{\text{alcool}} * l * C_{\text{alcool}} + \varepsilon_{\text{anisole}} * l * C_{\text{anisole}} \\
 & DO = 105,5 * C_{\text{alcool}} + 191,7 * C_{\text{anisole}}
 \end{array}$$

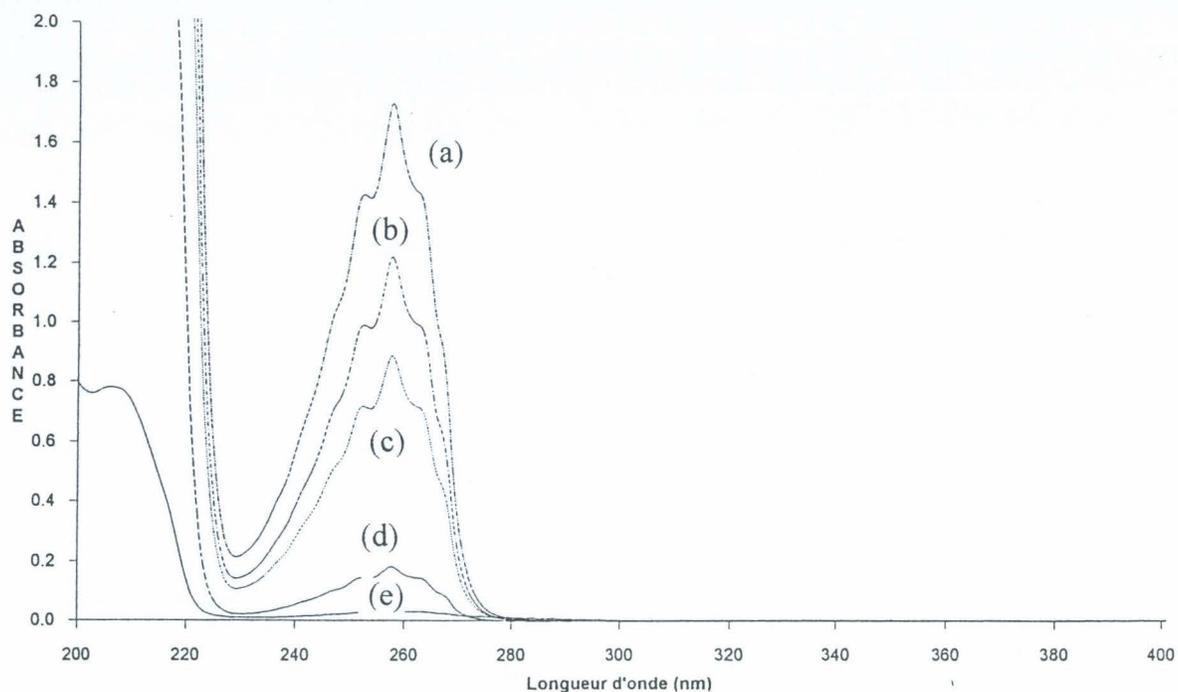


Figure 57 : Spectre UV de l'alcool benzylique. (a) :  $1.10^{-3} M$ , (b)  $7.10^{-3} M$ , (c)  $5.10^{-3} M$ , (d)  $1.10^{-3} M$ , (e)  $1.10^{-4} M$ .

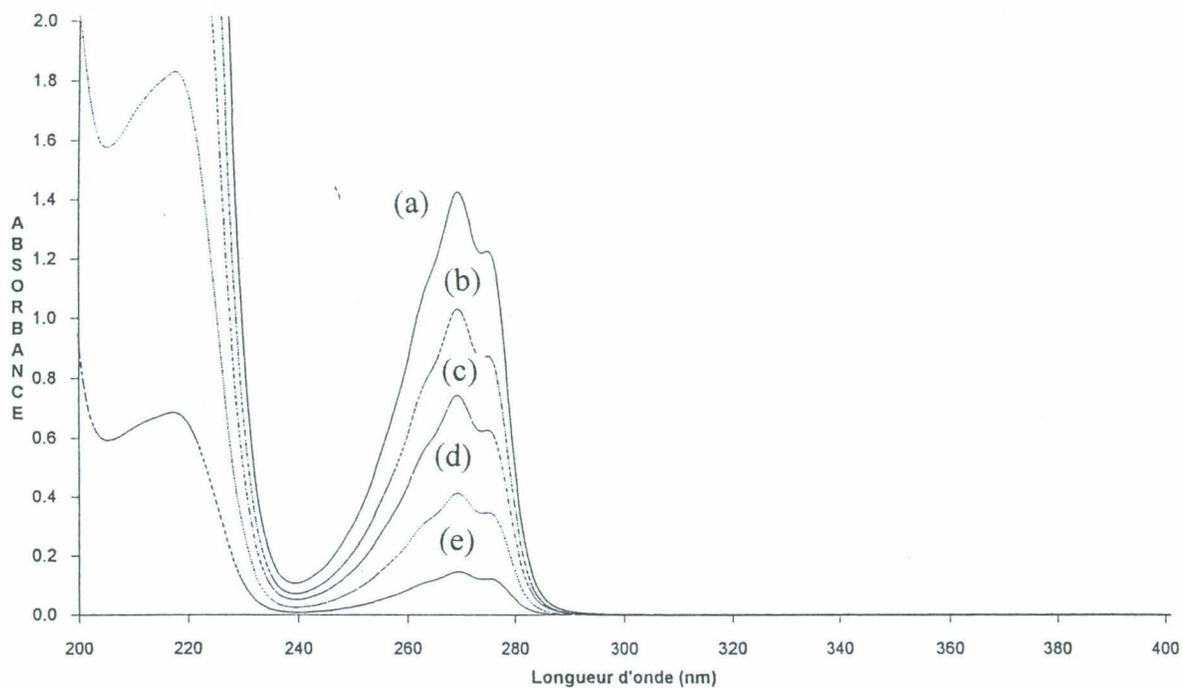


Figure 58 : Spectre UV de l'anisole. (a) :  $1.10^{-3} M$ , (b)  $7.10^{-3} M$ , (c)  $5.10^{-3} M$ , (d)  $1.10^{-3} M$ , (e)  $1.10^{-4} M$ .

### IV.F.3 - Mesures de diffusion par IRTF-ATR.

Ces mesures sont effectuées sur des films libres de peinture acrylique ( $e = 60 \mu\text{m}$ ) à l'aide d'un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier Nicolet SX60 pour les films acryliques et Nicolet Impact 400 pour les films glycérophtaliques, équipé d'un montage pour la réflexion totale atténuée (ATR) de chez Specac. Le dispositif expérimental se compose d'une cellule de mesure (figures 51 et 52) et d'un cristal soit de KRS-5 (mélange de iodure et bromure de thallium), soit de ZnSe. Les cellules sont constituées de deux parties : une partie plate servant de support au cristal et une partie métallique creuse munie de deux ouvertures, qui permet de maintenir le film en contact avec le cristal et qui contient le solvant. L'étanchéité du système est assurée par un joint en viton. L'ensemble est ensuite fixé dans le spectrophotomètre IR et le solvant (environ 6 ml) est introduit dans le compartiment réservoir à l'aide d'une seringue. Le dispositif est alors mis sous pression (figures 53 et 59).



Figure 59 : Dispositif de mesure de diffusion par IRTF-ATR.

L'enregistrement des spectres débute aussitôt et s'effectue à intervalles réguliers. L'évolution en fonction du temps de la concentration en solvant au niveau de la surface du film de peinture au contact avec le cristal est suivie à des nombres d'ondes caractéristiques de chacun des solvants étudiés :  $952 \text{ cm}^{-1}$  pour le DMSO et  $1496 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anisole (figure 60 et 61). Les absorbances mesurées sont ensuite converties en concentration par comparaison

avec les spectres IR des solvants purs enregistrés avec le même dispositif mais en l'absence de film de peinture.

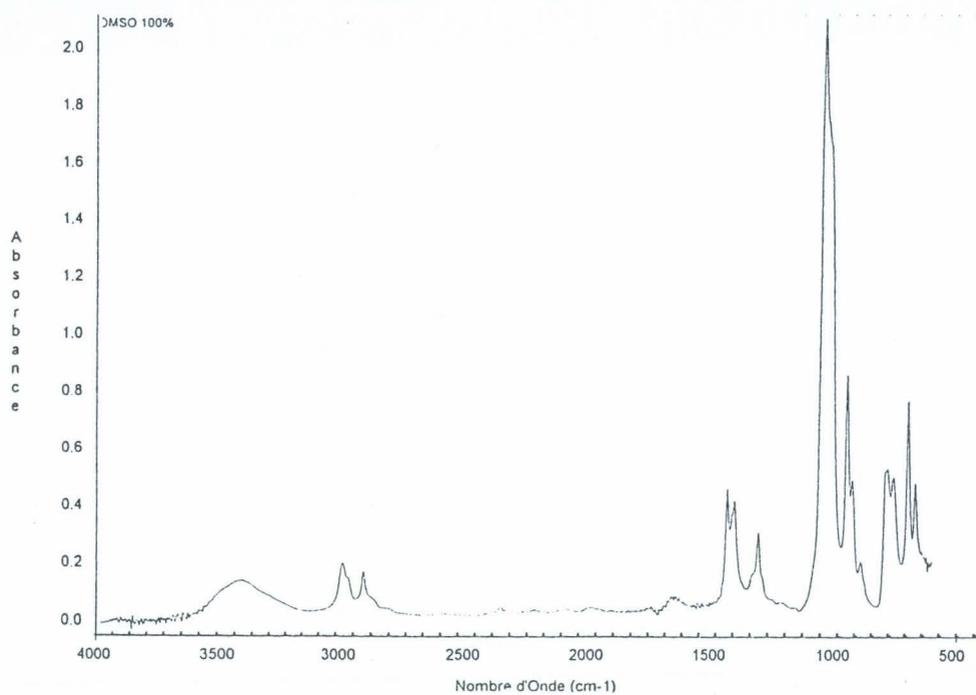


Figure 60 : Spectre IR-ATR du DMSO

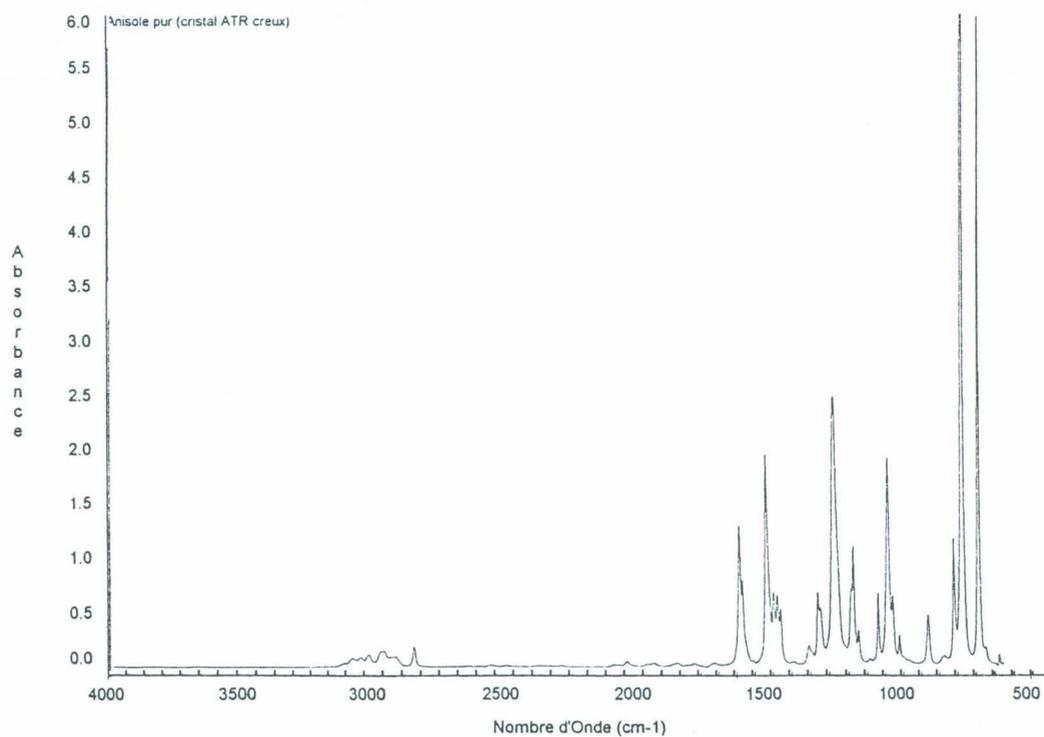


Figure 61 : Spectre IR-ATR de l'anisole.

#### IV.F.4 - Mesures de sorption.

Voir partie expérimentale du chapitre III. Ces mesures nous permettent d'accéder à la masse de solvant adsorbé par le film. La quantité de solvant absorbé pour 100 grammes  $Q(t)$  de film est obtenue en appliquant la relation suivante (39) :

$$Q(t) = \frac{(m_{\text{film + solvant}} - m_i) * 100}{m_i} \quad (39)$$

**CHAPITRE V :  
SOLVANTS AGISSANT SELON UN  
MECANISME CHIMIQUE.**

Lors de l'étude du pouvoir décapant des solvants et du gonflement de films de peinture par différents solvants, nous avons constaté que le benzaldéhyde et l'acide acétique avaient un comportement particulier. Ils présentent des anomalies (formation de cristaux avec le benzaldéhyde) ou des vitesses de gonflement faibles en regard de certaines de leurs caractéristiques physico-chimiques (acide acétique). Ils agissent donc probablement par un processus chimique plutôt que par l'intermédiaire de processus purement physiques (diffusion, gonflement) rencontrés habituellement avec les autres solvants organiques..

#### **V.A - SOLVANTS DE TYPE ACIDE.**

De nos jours, les solvants acides sont rarement utilisés purs dans les formulations de décapants, mais sont plutôt incorporés en faible proportion en temps qu'activateur dans le but d'accroître les propriétés décapantes de la formulation. Il nous a paru intéressant d'étudier ce type de solvant en raison de leur efficacité particulière. Ainsi, l'acide acétique et surtout l'acide formique présentent, sur une peinture époxy cataphorèse, des cinétiques de décapage rapide comparées à celles observées avec les autres solvants : le pouvoir décapant à 30 min atteint la valeur maximale, 5 pour l'acide formique et 1 pour l'acide acétique alors que les autres solvants ne commencent à être actifs qu'après un minimum de six heures de contact (tableaux VII et X).

En outre, l'acide acétique a une vitesse de gonflement anormalement faible au regard de son faible volume moléculaire ( $V_M = 57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Aucun des paramètres physico-chimiques employés (paramètres de Hildebrand, de Hansen et de Dimroth) ne permet d'expliquer son comportement. Une explication plausible réside dans l'acidité de ces composés. Ils n'agiraient pas uniquement par des processus physiques (diffusion et solvation), mais également par des réactions chimiques en hydrolysant certaines fonctions chimiques présentes dans le liant de la peinture (4,8).

Ainsi, les fonctions esters (phtalates) présentes dans les résines glycérophtaliques peuvent se protoner sur l'oxygène du carbonyle en présence d'un acide, puis subir une attaque nucléophile au niveau du carbone  $\text{sp}^2$  par l'eau toujours présente en faible quantité ou parfois même incorporée intentionnellement dans le décapant. La suite du processus d'hydrolyse conduit à la formation d'alcool et de l'acide carboxylique avec régénération du proton (figure 62).

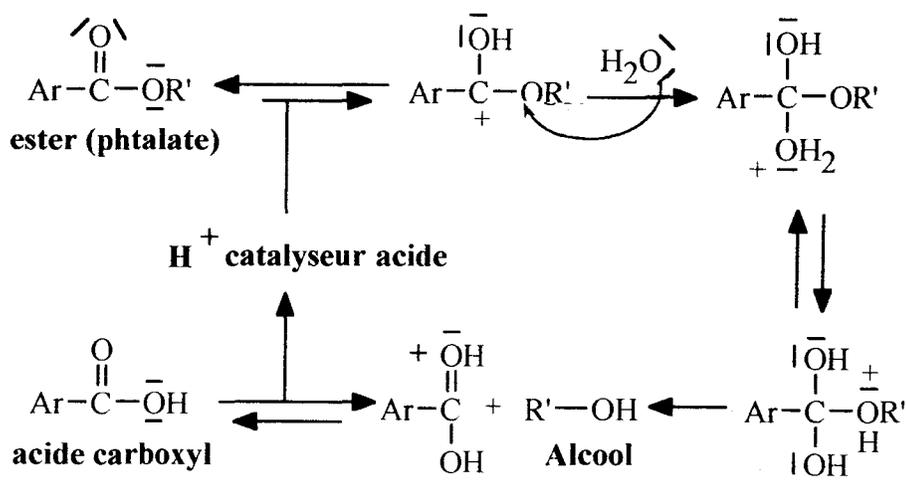


Figure 62 : Mécanisme de l'hydrolyse acido-catalysée des fonctions esters présentes dans les liants de peintures glycérophtaliques.

Dans ces conditions, on comprend que l'acide formique qui possède à la fois une acidité relativement élevée ( $\text{pK}_a = 3,8$ ) et un volume moléculaire très faible ( $V_M = 38 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) se révèle plus efficace que l'acide acétique, moins acide ( $\text{pK}_a = 4,8$ ) et plus volumineux ( $V_M = 57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). D'autres composés acides utilisés comme activateurs tels que le phénol agissent, au moins partiellement, par un processus de ce type (tableau XXVI).

Acide	Formique 	Acétique 	Phénol 	Benzoïque 	EMP 
pKa	3,8	4,8	9,95	4,2	-
$V_M$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	38	57	88	-	-
Glycérophtalique					
PD <sub>30min</sub>	5	3	5*	5**	0
PD <sub>24h</sub>	5	5	5*	5**	0
Epoxy					
PD <sub>30min</sub>	5	1	5*	0**	0
PD <sub>24h</sub>	5	5	5*	5**	0

Tableau XXVI : Acidité, volume molaire et pouvoir décapant des composés organiques acides. \* Pouvoir décapant d'un décapant à base de phénol. \*\* Pouvoir décapant d'un mélange DMSO 80. Acide benzoïque 20.

En fait, on constate que ces trois composés acides sont également très efficaces sur les peintures époxy et polyuréthanes. Or, les liaisons chimiques éthers et uréthanes sont beaucoup plus résistantes à l'hydrolyse. En effet, bien qu'elles se protonent plus facilement (pKa plus élevé) que les esters, l'attaque du groupe R' de l'éther ou du carbone sp<sup>2</sup> de l'uréthane, moins électrophile que celui des esters, nécessite un nucléophile puissant (I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) et une température élevée pour conduire au clivage (figure 63). Nos conditions expérimentales (température modérée, absence de nucléophile puissant) semblent peu favorables à une rupture importante des liaisons éthers et uréthanes des peintures.

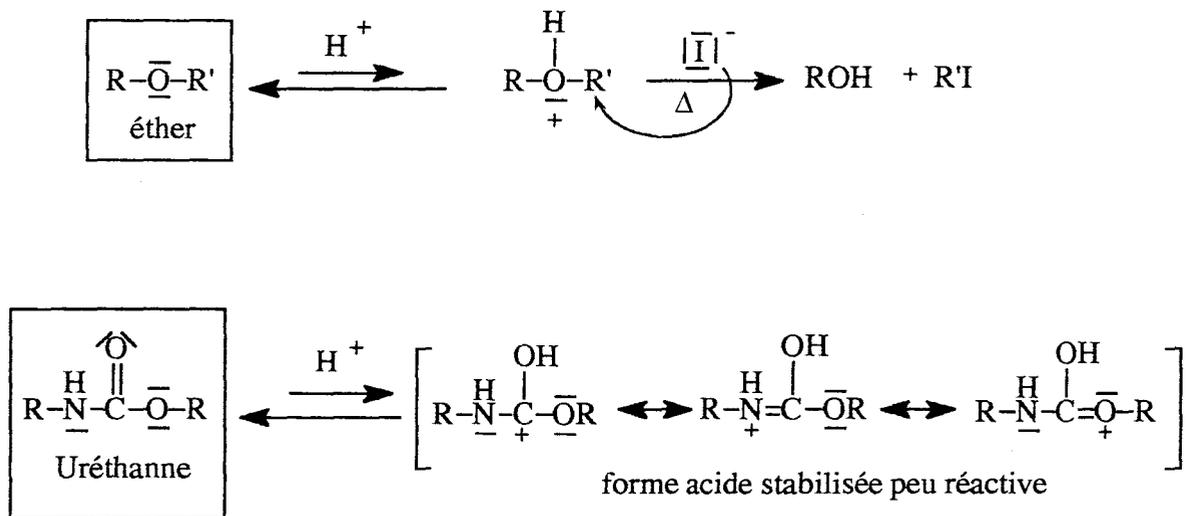


Figure 63 : Protonation des éthers et des uréthanes.

Avec ce type de peintures, les composés acides agiraient donc plutôt par un mécanisme de rupture des liaisons hydrogène et plus généralement des liaisons acides-bases qui peuvent exister entre les chaînes macromoléculaires du liant au niveau des liaisons adhésives feuille-subjectile. Ce phénomène correspondrait à une solvataion, par interaction acide-base, du polymère dont la théorie de Hansen ne peut pas rendre compte puisqu'elle ne prend pas en compte l'acidité et la basicité des deux constituants d'un mélange contrairement à la théorie plus évoluée proposée par Beerbower, Martin et Wu (46).

Les acides sont donc très efficaces mais ils présentent plusieurs inconvénients majeurs : ils corrodent le métal et sont désagréables et dangereux à manipuler. Pour pallier ces problèmes, nous avons essayé de remplacer l'acide formique par un de ses sels. Cette approche a déjà été utilisée auparavant puisque des sels de sodium des composés phénoliques sont parfois utilisés comme activateurs (1). Pour accroître l'efficacité du formiate, nous avons choisi l'ion pyridinium comme contre-ion et l'eau et le DMSO comme solvants. Nous espérons ainsi éviter les inconvénients de l'acide formique (vapeurs agressives, corrosion) et de la pyridine (odeur désagréable, vapeurs toxiques) tout en conservant l'efficacité décapante exceptionnelle de ces deux composés (tableaux VII, VIII et XXVI). En effet, on pouvait

penser que cet acide et cette base faible ( $pK_a = 3,8$  et  $5,2$  respectivement), se trouveraient principalement sous forme ionisés,  $HCOO^-$  et  $C_5H_5NH^+$ , en solution dans un solvant polaire (odeur faible) mais que les formes moléculaires,  $HCOOH$  et  $C_5H_5N$ , présentes minoritairement seraient capables de diffuser à l'intérieur du feuil pour y accomplir leur action décapante (figure 64).

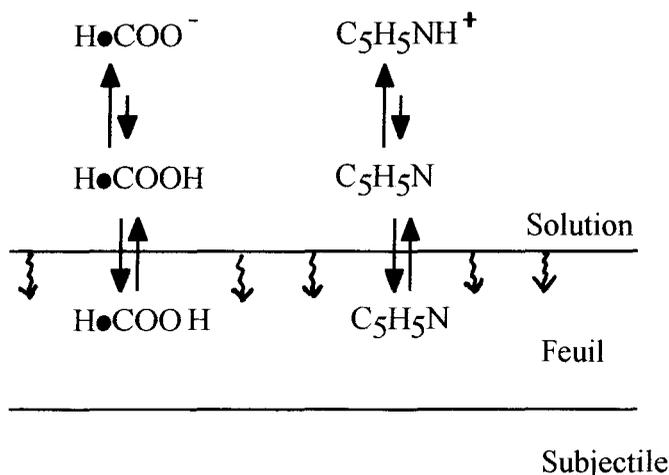


Figure 64 : Mécanisme de décapage par une solution de formiate de pyridinium.

Les essais de décapage ont été réalisés sur une peinture époxy cataphorèse qui est beaucoup plus difficile à décapier qu'une glycérophthalique (tableau XXVII). En solution aqueuse, le formiate de pyridinium, même très concentré (10M), n'a présenté qu'un pouvoir décapant limité ( $PD_{24h} = 2$ ). En revanche, dans le DMSO, les résultats sont bien meilleurs puisqu'une concentration aussi faible que 0,1M décape complètement cette peinture après 24 heures ( $PD_{24h} = 5$ ). Malheureusement, le phénomène de corrosion du support métallique subsiste. Il pourrait donc y avoir intérêt à poursuivre dans cette voie en remplaçant la pyridine par un autre composé non ionique plus basique et moins toxique.

Solution de formiate de pyridinium	Peinture époxy cataphorèse	
	PD 30 min	PD 24h
10 M dans l'eau	0	2
0,1 M dans le DMSO	0	5*
1 M dans le DMSO	2	5*
10 M dans le DMSO	5	5*
DMSO	0	1
Acide formique	5	5*

Tableau XXVII : Pouvoir décapant de solutions de formiate pyridinium dans l'eau et le DMSO sur un peinture époxy cataphorèse.\* Le support métallique est corrodé.

## V.B - MECANISME D'ACTION DU BENZALDEHYDE.

M. Sergent <sup>(45)</sup> a développé une méthode automatique de classification des solvants sur la base de la valeur des paramètres  $\pi^*$  (polarité et polarisabilité),  $\alpha$  (acidité) et  $\beta$  (basicité) qui les caractérisent. Elle a pu ainsi établir 12 groupes de solvants (Annexe III) qui comprennent chacun des solvants possédant des paramètres proches. Ainsi, lorsqu'on étudie un phénomène physico-chimique dépendant de ces paramètres, on observe généralement que l'ensemble des solvants appartenant à une classe donnée présente des comportements analogues.

Nous avons effectivement vérifié ce principe dans le cas du pouvoir décapant des solvants après 24 heures de contact. Pour des temps de contact plus brefs, les analogies entre les solvants d'une même classe s'avèrent moins bonnes car le volume moléculaire, qui n'a pas été pris en compte dans la méthode de classification, intervient dans la vitesse de diffusion.

Néanmoins, quelques anomalies ont été observées; ainsi, dans le groupe 45 comprenant des solvants tels que le nitrobenzène, le nitrométhane, le benzonitrile, le carbonate de propylène et le benzaldéhyde, il apparaît que le benzaldéhyde présente un pouvoir décapant bien supérieur à ses congénères vis à vis de la peinture époxy cataphorèse (tableau XXVIII).

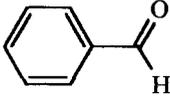
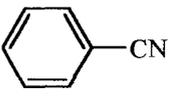
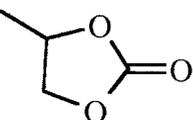
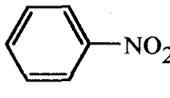
Solvant	Benzaldéhyde 	Benzonitrile 	Carbonate de propylène 	Nitrobenzène 	Nitrométhane <chem>CH3-NO2</chem>
Epoxy					
PD <sub>30min</sub>	0	0	0	0	0
PD <sub>24h</sub>	5	0	0	0	0

Tableau XXVIII : Pouvoir décapant des solvants appartenant à la classe 45 de la classification de M. Sergent.

D'autre part, la simple observation visuelle des feuil de peintures après décapage suffit à démontrer l'originalité de ce liquide. Avec les solvants usuels, le décapage se traduit par la formation d'écaillés plus ou moins grandes ou par un cloquage de toute la surface sans fragmentation du film. En revanche, la morphologie des films décapés avec le benzaldéhyde est toute différente. Avec les peintures glycérophtaliques, il se forme un anneau constitué d'un amas cristallin très friable et très volumineux dont la couleur varie entre le blanc et le brun clair (figure 65). Dans le cas d'une peinture époxy cataphorèse, l'aspect de la surface décapée est moins spectaculaire mais il apparaît des cristaux assez grands (quelques millimètres), rectangulaires et transparents (figure 65).

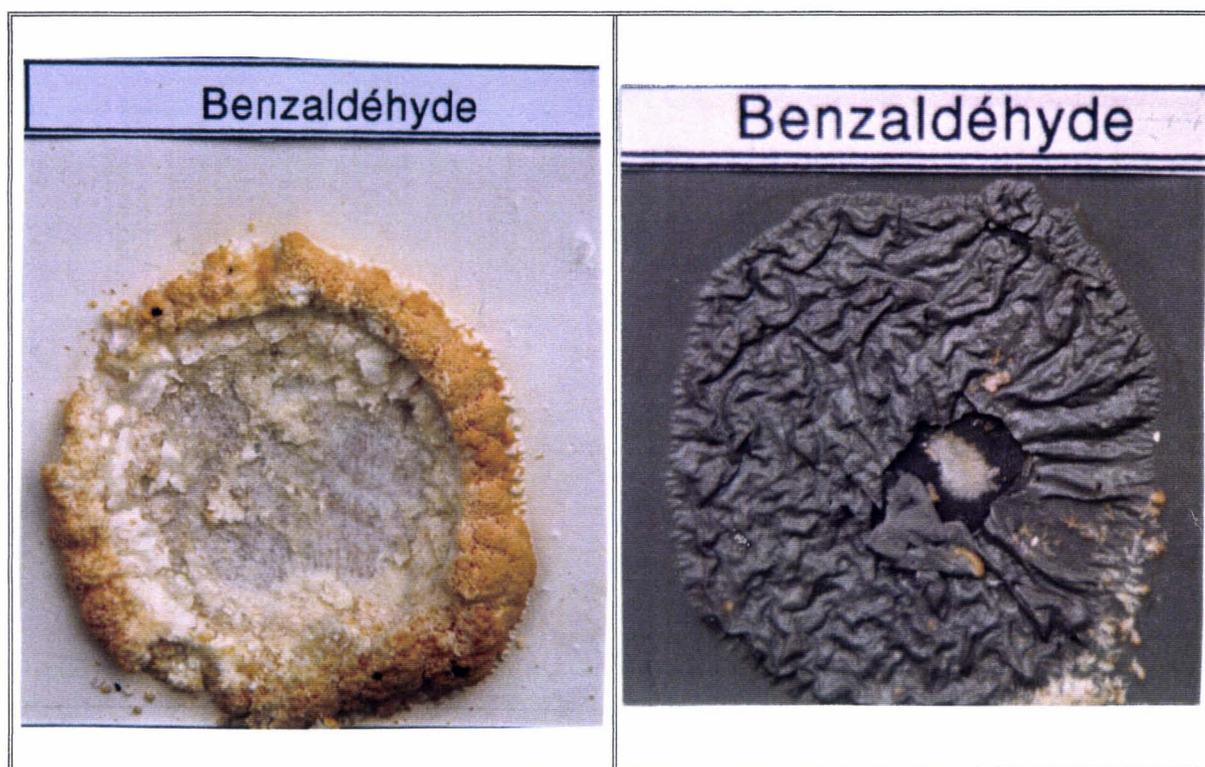


Figure 65 : Décapage d'une peinture glycérophthalique et époxy cataphorèse par le benzaldéhyde.

L'analyse structurale de l'amas cristallin et des cristaux rectangulaires a été réalisée par RMN du proton et du carbone 13. Elle a révélé qu'ils étaient essentiellement constitués d'acide benzoïque qui résulte de l'oxydation du benzaldéhyde de départ. L'action décapante ne proviendrait donc pas nécessairement du benzaldéhyde lui-même mais plutôt de ses produits d'oxydation ou des intermédiaires réactionnels formés au cours de la réaction du benzaldéhyde avec l'oxygène.

L'autoxydation du benzaldéhyde à l'air et à température ambiante est un processus bien connu des organiciens (figure 66). Elle est déclenchée, soit par un initiateur radicalaire, soit par la lumière ou soit par un oxydant monoélectronique tel que  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Co}^{3+}$ . Le radical benzoyle formé fixe rapidement une molécule d'oxygène fondamental en donnant un radical perbenzoate qui arrache un atome d'hydrogène à une deuxième molécule de benzaldéhyde pour conduire à l'acide perbenzoïque et régénérer un radical benzoyle. Ces deux étapes constituent la réaction en chaîne. Cependant, l'acide perbenzoïque n'est pas le produit final car il réagit rapidement avec le benzaldéhyde, selon une réaction non radicalaire pour donner l'acide benzoïque. Cette dernière réaction étant acido-catalysée, elle accélère la vitesse de production d'acide benzoïque et lui confère un caractère **autocatalytique**.

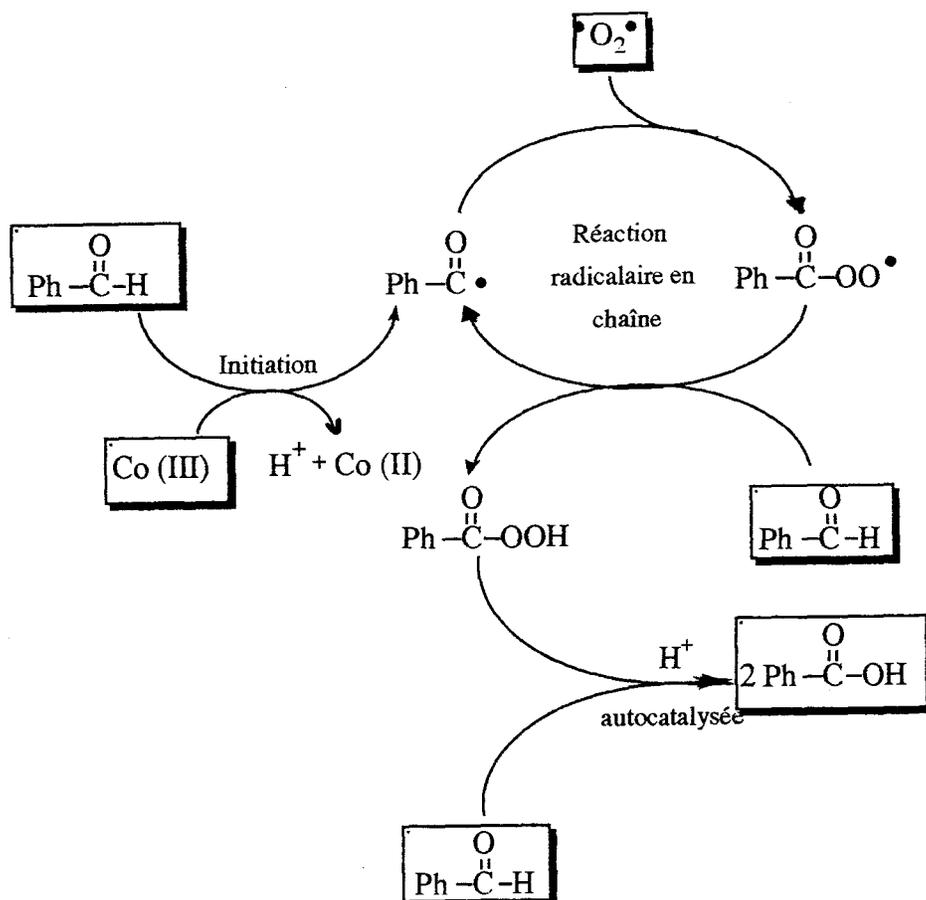


Figure 66 : Mécanisme de l'autoxydation du benzaldéhyde à l'air.

Cette oxydation interviendra d'autant plus facilement dans les peintures glycérophtaliques que celles-ci contiennent des agents siccatifs formés de carboxylates de manganèse, de cobalt et de calcium et dont le rôle est justement d'accélérer la réticulation de la résine par un processus oxydatif radicalaire.

Pour aborder l'étude du mécanisme de décapage par le benzaldéhyde, nous avons procédé en deux étapes. Tout d'abord, nous avons cherché à prouver que l'oxydation du benzaldéhyde était bien nécessaire au décapage, puis nous avons tenté de savoir si l'espèce active ultime était l'acide benzoïque ou plutôt l'un des intermédiaires réactionnels : le radical benzoyle  $\text{PhCO}\cdot$ , le radical perbenzoate  $\text{Ph}(\text{CO})\text{OO}\cdot$  et l'acide perbenzoïque  $\text{Ph}(\text{CO})\text{OOH}$ .

### V.B.1 - Inhibition de l'oxydation du benzaldéhyde.

#### V.B.1.a - Elimination de l'air.

Pour vérifier la nécessité de la présence d'oxygène, nous avons comparé le pouvoir décapant d'un mélange benzaldéhyde 20 / DMSO 80 vis à vis d'une peinture époxy

cataphorèse placée à l'air libre ou à l'intérieur d'un dessiccateur vidé partiellement de son air, à l'aide d'une trompe à eau. Nous avons préféré opérer avec une solution dans le DMSO plutôt qu'avec le benzaldéhyde pur de façon à permettre la comparaison ultérieure avec l'acide benzoïque qui ne peut être utilisé pur car il est solide à température ambiante. L'évolution du pouvoir décapant au cours du temps est représentée sur la figure 67.

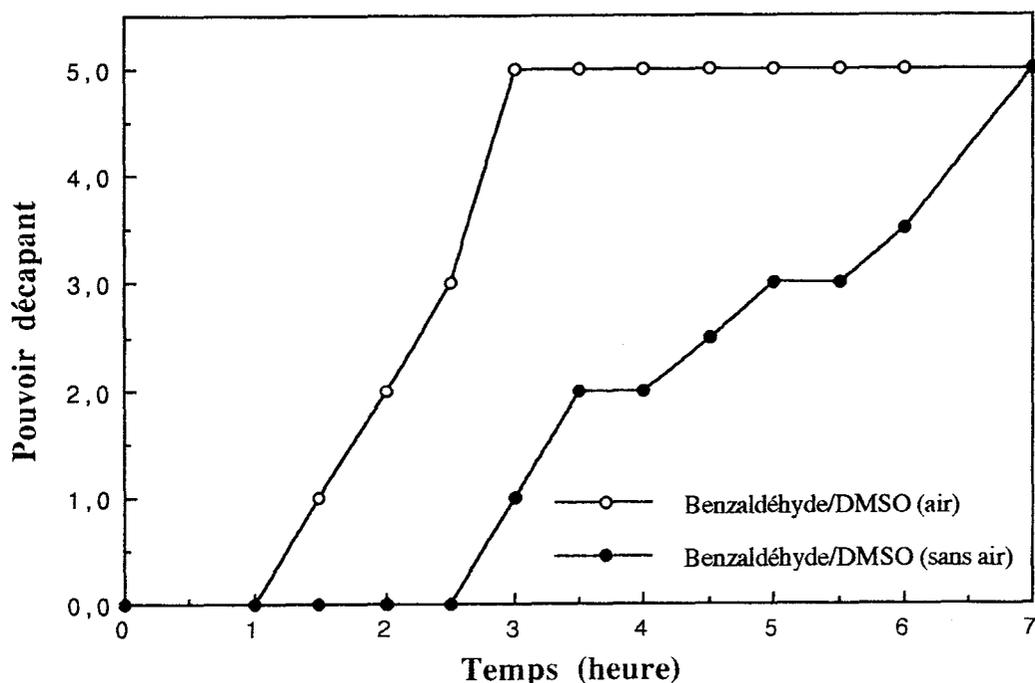


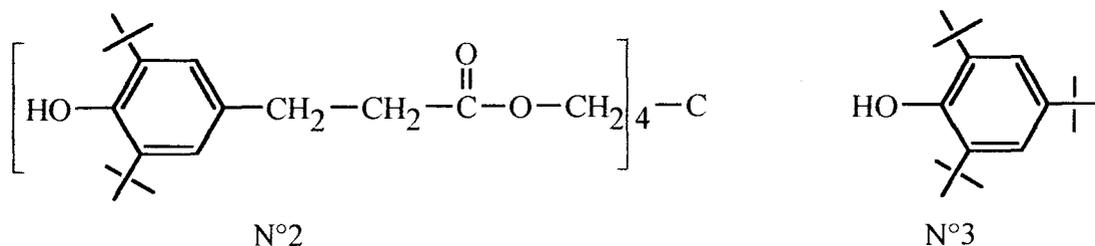
Figure 67 : Comparaison du pouvoir décapant de mélanges DMSO 80/benzaldéhyde 20 et évalué sous vide et à l'air.

La comparaison des deux courbes confirme l'utilité de l'oxygène puisque le décapage en l'absence d'air ne débute qu'après 2h30 au lieu d'une heure et que le décapage total n'est obtenu qu'après sept heures de contact au lieu de trois heures. Néanmoins, le décapage n'est pas complètement inhibé en opérant sous vide. Ceci peut résulter, soit des propriétés décapantes du mélange DMSO/benzaldéhyde par le processus physique habituel, soit parce que notre protocole expérimental nous obligeait à ouvrir régulièrement le dessiccateur et permettait ainsi la présence d'air pendant la phase d'observation.

#### V.B.1.b - Ajout d'un antioxydant.

Une autre façon d'empêcher l'oxydation radicalaire du benzaldéhyde consiste à ajouter un phénol encombré qui réagit rapidement avec les radicaux en cédant un atome d'hydrogène pour donner un radical phénoxy peu réactif en raison de sa stabilisation par mésomérie et de son encombrement stérique.

Nous avons donc comparé le pouvoir décapant du benzaldéhyde pur avec celui de mélanges benzaldéhyde + phénol 2,5%. Deux phénols ont été essayés : le pentaérythryl-tétrakis [3-(3,5-ditertbutyl-4-hydroxyphényl)-propionate] (N° 2) et le 2,4,6-tritertbutylphénol (N°3).



Le premier possède un volume moléculaire élevé et est un additif antioxydant utilisé en plasturgie. Le second présente un volume moléculaire beaucoup plus faible et est fréquemment employé comme antioxydant en chimie organique. Les courbes de décapage rassemblées dans la figure 68 montrent que le phénol N°2 ralentit notablement le décapage alors que le phénol N°3 inhibe complètement le décapage.

Ces résultats sont en accord avec notre hypothèse de départ concernant le mécanisme d'action du benzaldéhyde. La différence entre le pouvoir inhibiteur des deux phénols provient probablement d'une vitesse de diffusion beaucoup plus élevée du N°2 comparé à celle du N°3 qui lui permet d'inhiber le processus d'autoxydation au sein même du feuil de peinture et non pas seulement en surface.

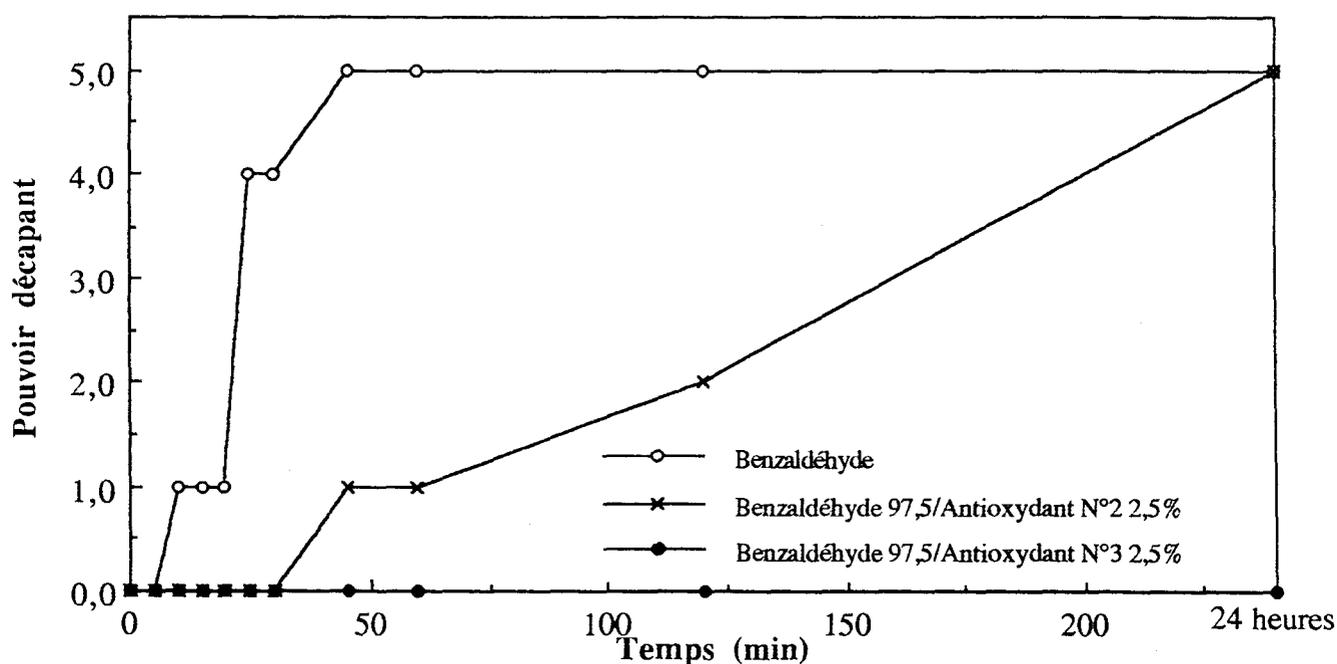


Figure 68 : Comparaison du pouvoir décapant du benzaldéhyde pur et du benzaldéhyde additionné d'un antioxydant.

### V.B.2 - Accélération du processus d'autoxydation du benzaldéhyde

Pour accélérer l'oxydation du benzaldéhyde et augmenter ainsi la concentration des radicaux intermédiaires, nous avons comparé le pouvoir décapant du benzaldéhyde pur avec celui de mélanges benzaldéhyde / siccatif en proportion variable. Le pouvoir décapant des différents mélanges en fonction du temps est représenté sur la figure 69. Ces essais ont été réalisés sur la peinture glycérophthalique. En effet, le benzaldéhyde agit sur cette peinture en trente minutes alors qu'il ne commence à décaper la peinture époxy cataphorèse qu'au bout de sept heures de contact.

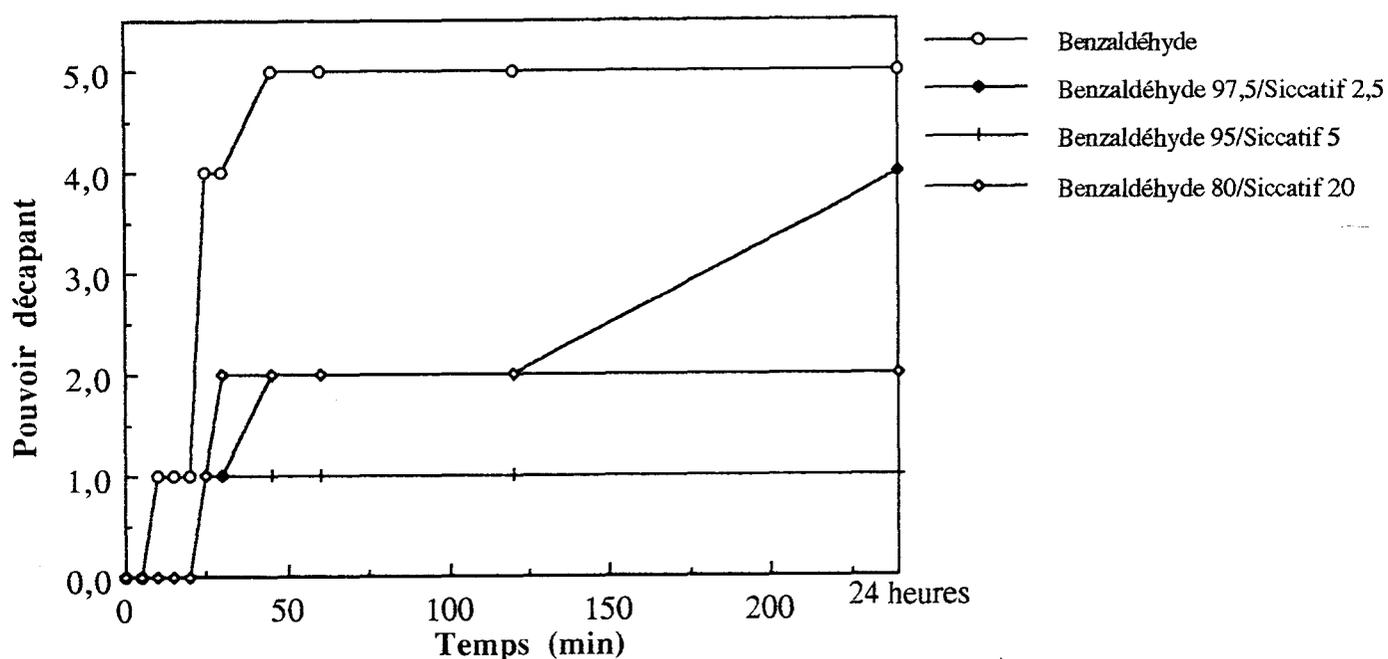


Figure 69 : Comparaison du pouvoir décapant du benzaldéhyde pur et de mélanges benzaldéhyde/siccatif.

Le siccatif provoque bien l'accélération de l'oxydation escomptée comme en témoigne la chaleur dégagée par le mélange décapant et par l'émission de fumées blanches. Cependant, il ralentit fortement la vitesse de décapage contrairement à l'effet attendu. On peut penser que, dans ces conditions, l'oxydation du benzaldéhyde s'effectue très rapidement avant même sa diffusion à l'intérieur du feuil de peinture et que les radicaux intermédiaires et l'acide benzoïque sont uniquement produits en surface et ne peuvent accomplir leur action décapante.

### V.B.3- Identification de l'espèce responsable du décapage par le benzaldéhyde.

Les expériences rapportées ci-dessus démontrent sans ambiguïté que l'oxydation du benzaldéhyde est nécessaire au déclenchement de son action décapante. Cependant, la question de la nature exacte de l'espèce active reste posée; est-ce l'un des intermédiaires réactionnel de la figure ou l'acide benzoïque final ?

Les radicaux présents sont en effet capables d'induire la dégradation oxydative des liaisons chimiques extrêmement résistantes telles que les fonctions éthers (figure 70).

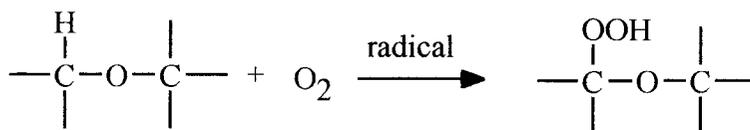


Figure 70 : Dégradation oxydative des fonctions éthers

Une stratégie de décapage basée sur la formation de radicaux oxygénés a d'ailleurs déjà été utilisée implicitement dans un brevet, décrivant le décapage de vernis par un mélange de peroxydes, de solvants et d'un catalyseur (di-[tertio-butyl] peroxyde 30%, kérosène 60% et naphténaate de cobalt 10%) (73).

Cependant, un mécanisme plus simple et basé sur l'acidité de l'acide benzoïque peut être également envisagé (cf. VA). Pour distinguer l'hypothèse la plus vraisemblable, nous avons évalué le pouvoir décapant de l'acide benzoïque dissout dans le DMSO vis à vis d'une peinture époxy cataphorèse sur laquelle le DMSO seul est inefficace. Les résultats sont regroupés dans le tableau XXIX.

Temps (h)	POUVOIR DECAPANT			
	Benzaldéhyde	DMSO	DMSO 80 / Benzaldéhyde 20	DMSO 80 / Acide benzoïque 20
1h00	0	0	0	0
1h30	0	0	1	1
2h00	0	0	2	2
2h30	0	0	3	5
3h00	0	0	5	5
24h	5	0	5	5

Tableau XXIX : Comparaison du pouvoir décapant de mélanges DMSO 80/Benzaldéhyde 20 et DMSO 80/Acide benzoïque 20.

La première remarque à formuler à propos de ce tableau concerne l'existence d'un effet de synergie considérable entre le benzaldéhyde et le DMSO. En effet, alors que le DMSO seul est totalement inefficace et que le benzaldéhyde pur n'agit qu'après environ sept heures de contact, le mélange DMSO 80 / Benzaldéhyde 20 commence à agir après une heure trente et provoque un décapage total en trois heures. Cependant, si l'on remplace le benzaldéhyde par l'acide benzoïque le décapage est encore un peu plus rapide. Il semble donc que l'acide benzoïque joue un rôle prépondérant dans les propriétés décapantes du benzaldéhyde.

#### **V.B.4 - Synergies benzaldéhyde / cosolvant.**

Le benzaldéhyde présente des propriétés décapantes intéressantes sur de nombreuses peintures (glycérophtalique, époxy cataphorèse, polyuréthane). Une recherche bibliographique approfondie nous a confirmé qu'aucun brevet, ni publication antérieure ne faisait état de son action décapante originale. C'est donc un nouveau constituant disponible pour le développement de décapants plus efficaces. Cependant, le benzaldéhyde pur présente un certain nombre d'inconvénients dont il faut tenter de s'affranchir si l'on veut l'incorporer dans les décapants commerciaux :

- \* Sa vitesse de décapage est lente (figure 16 page 35) comparée aux solvants usuels.
- \* Il est étiqueté Xn (solvant nocif).
- \* Il est relativement coûteux.

D'autre part, nous avons noté un effet de synergie très important lorsque le benzaldéhyde est associé au DMSO dans un rapport 20/80. Il y a donc tout intérêt à introduire le benzaldéhyde en quantité minoritaire dans les formules de décapants. En particulier, si le pourcentage de benzaldéhyde ajouté est inférieure ou égale à 25%, la formule n'aura plus besoin d'être étiquetée dans la mesure où les autres constituants de la formule sont eux même sans danger.

Nous avons donc évalué le pouvoir décapant d'un certain nombre de mélanges binaires benzaldéhyde 20 / Cosolvant 80 vis à vis d'une peinture glycérophtalique pour tenter d'accroître sa vitesse d'action (tableau XXX)

La comparaison des notes de décapage attribuées aux mélanges et celle du benzaldéhyde pur (deuxième colonne) ou du cosolvant pur (notes entre parenthèse) fait apparaître un effet de synergie important avec un éther (THF), une cétone (acétone) et le DMSO.

Temps (min)	Benzal- déhyde	Benzaldéhyde 20% + Cosolvant 80%													
		Alcool benzylique		THF		CCl4		Acétone		DMSO		Tétramé- thylurée		Cyclohexane	
0	0	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)
5	0	0	(0)	4	(4)	0	(0)	0	(1)	1	(0)	0	(0)	0	(0)
10	0	0	(0)	5	(4)	1	(0)	3	(1)	2	(1)	0	(1)	0	(0)
15	1	0	(0)	5	(4)	1	(0)	4	(2)	3	(2)	0	(2)	0	(0)
20	3	0	-	5	-	1	-	4	-	4	-	1	-	0	-
25	4	0	-	5	-	1	-	5	-	4	-	1	-	0	-
30	4	0	(3)	5	(4)	2	(0)	5	(5)	5	(4)	2	(4)	0	(0)
45	5	1	-	5	-	3	-	5	-	5	-	2	-	0	-
60	5	1	(4)	5	(4)	3	(0)	5	(5)	5	(5)	3	(5)	1	(0)
120	5	1	(4)	5	(5)	3	(0)	5	(5)	5	(5)	5	(5)	1	(0)
24h	5	4	(4)	5	(5)	4	(1)	5	(5)	5	(5)	5	(5)	3	(0)

Tableau XXX : Pouvoir décapant de mélanges benzaldéhyde 20% - cosolvant 80% sur une peinture glycérophthalique. Les notes entre parenthèse correspondent au pouvoir décapant des solvants purs.

Comme le mécanisme d'action du benzaldéhyde est fondé sur un principe différent de celui des mélanges DMSO/éther (cf. chapitre II), on était en droit de se demander si un mélange ternaire DMSO/éther/benzaldéhyde ne pouvait pas se révéler encore plus efficace que chacun des mélanges binaires. Nous avons testé cette hypothèse en confrontant une série de mélanges ternaires DMSO/anisole/benzaldéhyde, choisis selon un plan d'expériences de Scheffé, vis à vis d'une peinture époxy cataphorèse plus résistante que la glycérophthalique précédente. Les notes obtenues pour chaque mélange sont reportées dans le tableau XXXI. Pour que les réponses attribuées aient un sens et puissent être traitées mathématiquement, nous avons défini la réponse Y comme étant :  $Y = 60 / \Delta t$  ( $\Delta t$  correspondant au temps de contact en minutes au bout duquel la note de décapage est 5). Donc, plus le décapage sera court, meilleure sera la réponse Y. Pour des temps infinis de décapage, la réponse sera égale à 5. Les tendances sont visualisées sur le diagramme ternaire sous forme de courbes d'iso-réponses (figure 70) tracées à partir d'un modèle mathématique du type cubique réduit (équation 40).

$$Y = 0,10 * X_1 - 1,9.10^{-2} * X_2 + 6,9.10^{-2} * X_3 + 5 * (X_1X_2) - 0,16 * (X_1X_3) + 2,5 * (X_2X_3) + 5,8 * (X_1X_2X_3) \quad (40)$$

La figure 70 montre que la zone de décapage la plus favorable (réponse Y élevée) se situe sur l'axe des cotés du diagramme ternaire. Il n'apparaît donc pas la synergie espérée entre les trois constituants.

N°	X <sub>1</sub> : % Benzaldéhyde	X <sub>2</sub> : % DMSO	X <sub>3</sub> : % Anisole	Δt (min)	Réponse Y
1	1	0	0	480	0,125
2	0	1	0	infini	0
3	0	0	1	infini	0
4	0,5	0	0,5	infini	0
5	0,5	0,5	0	45	1,333
6	0	0,5	0,5	100	0,6
4	0,333	0,333	0,333	60	1
8	0,167	0,667	0,167	65	0,923
9	0,167	0,167	0,667	75	0,8
10	0,667	0,167	0,167	80	0,75

Tableau XXXI : Temps de contact au bout duquel le pouvoir décapant de différents mélanges ternaires DMSO/anisole/benzaldéhyde confrontés à une peinture époxy cataphorèse est maximal (note = 5)

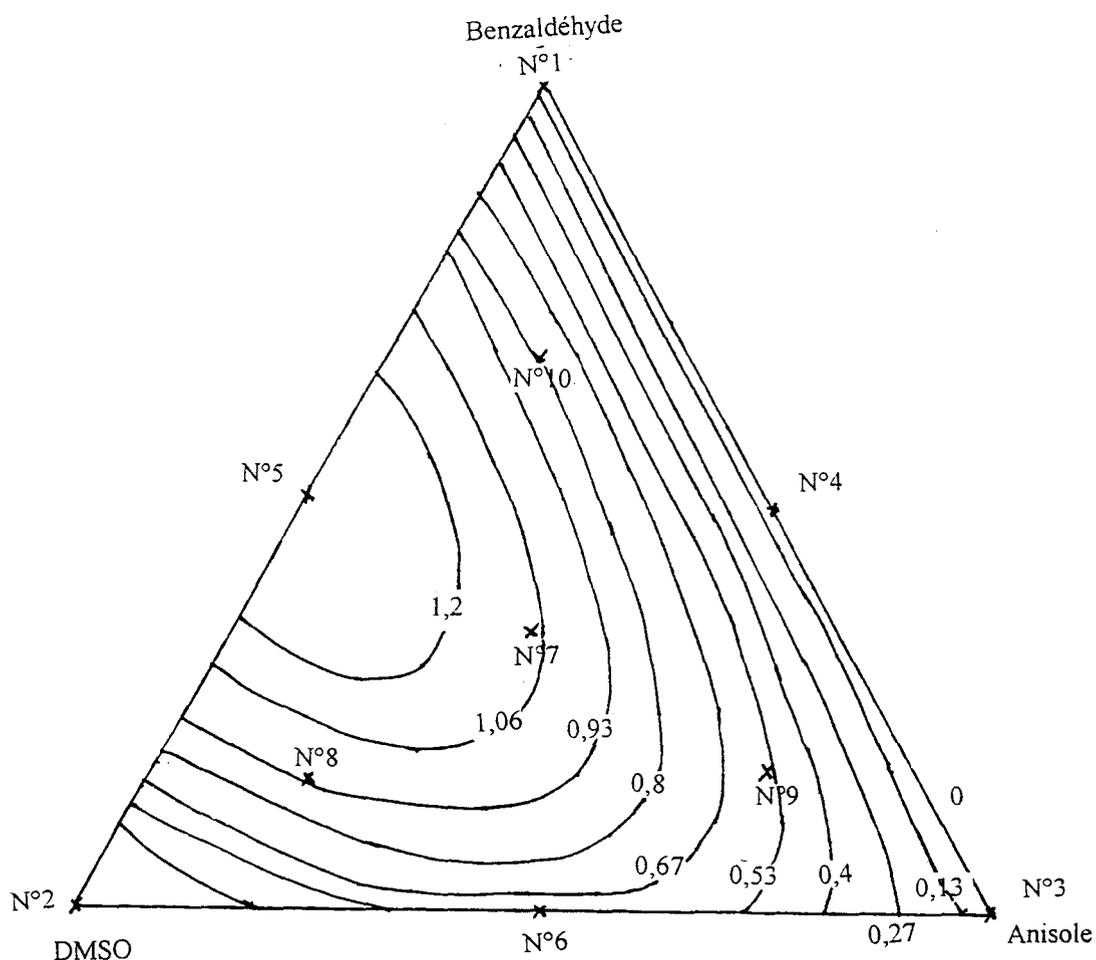


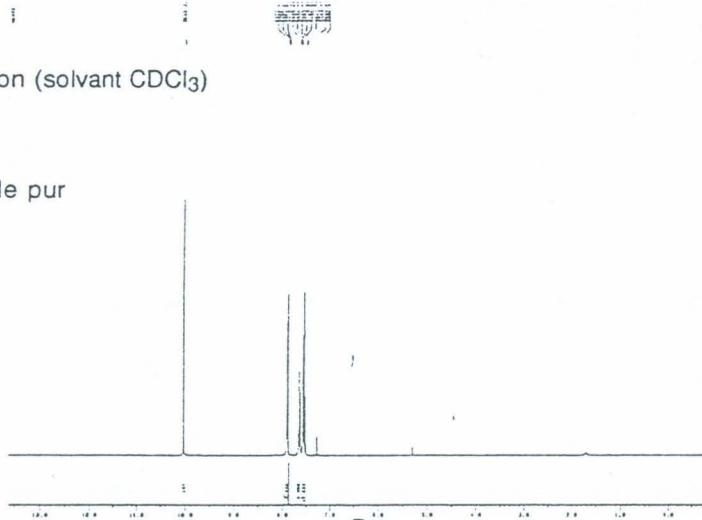
Figure 70: Courbes d'iso-réponses d'un plan de schéffé associé au décapage d'une peinture époxy cataphorèse par des mélanges DMSO/anisole/benzaldéhyde.

**V.C - Partie expérimentale.**

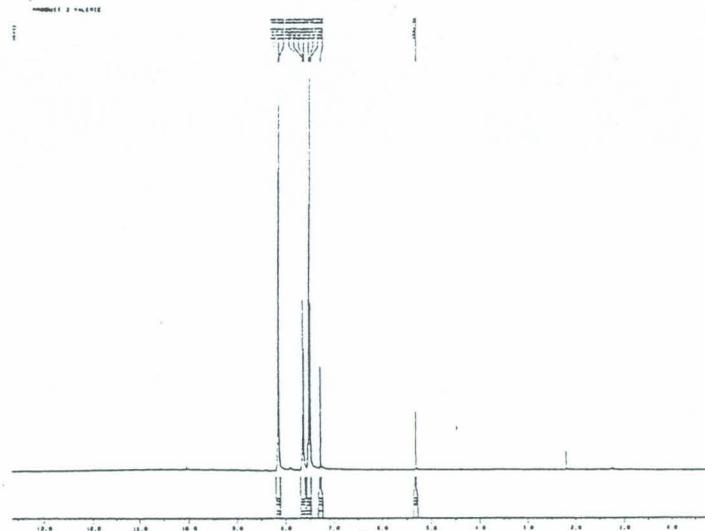
L'amas cristallin et les cristaux rectangulaires observés lors du décapage des peintures époxy et glycérophthalique ont été prélevés puis dissous dans du chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ). Les solutions ainsi obtenues ont été analysées par RMN. Les spectres figurent ci-dessous.

Spectre proton (solvant  $CDCl_3$ )

Benzaldéhyde pur

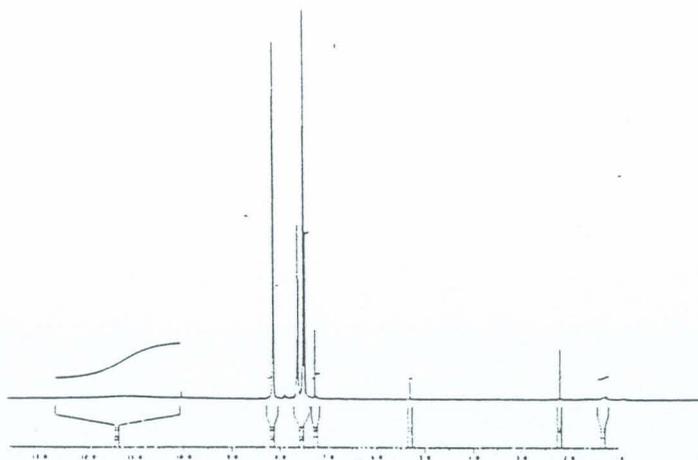


Chemical Shift (ppm)	Integration
10.00	1.00
7.50-8.00	2.00
3.00	1.00



Chemical Shift (ppm)	Integration
10.00	1.00
7.50-8.00	2.00
3.00	1.00

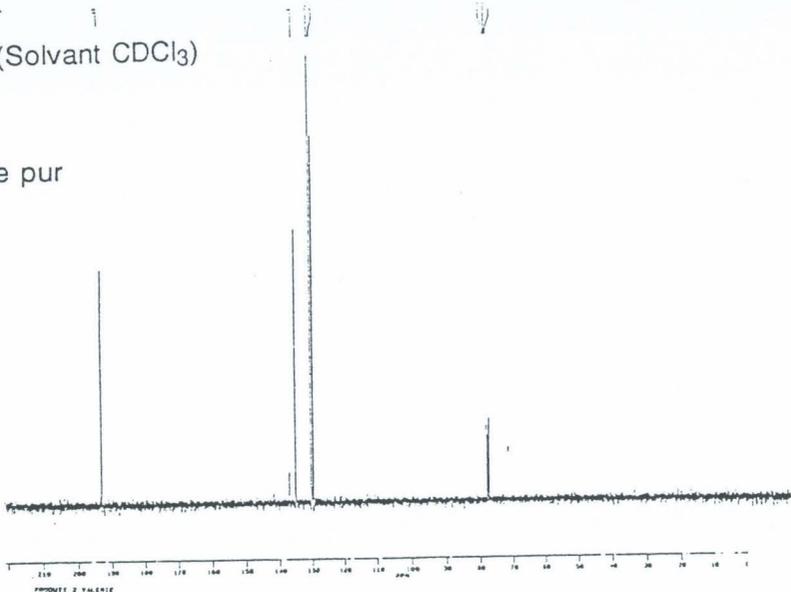
Solide



Chemical Shift (ppm)	Integration
10.00	1.00
7.50-8.00	2.00
3.00	1.00

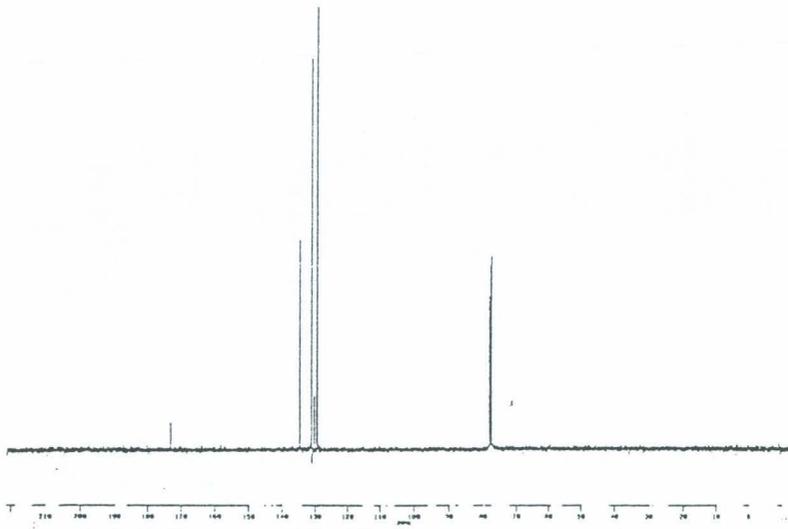
Spectre <sup>13</sup>C (Solvant CDCl<sub>3</sub>)

Benzaldéhyde pur



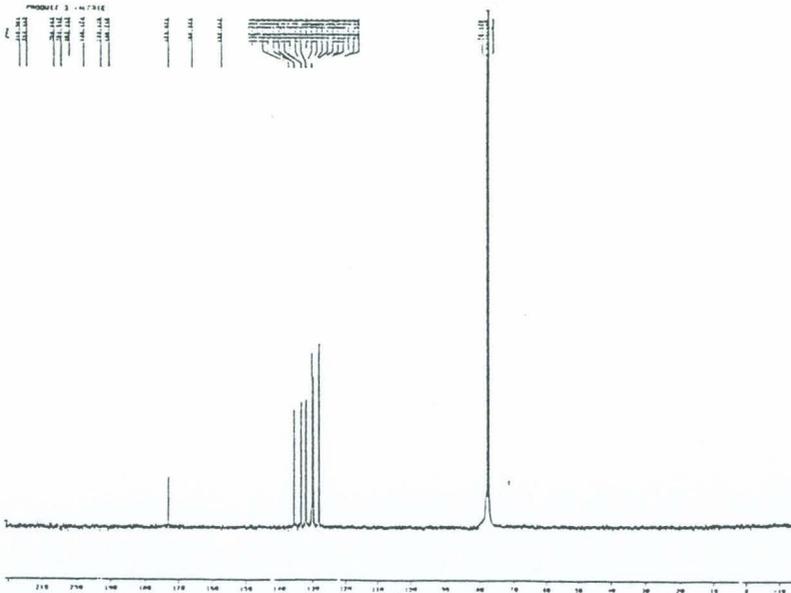
03/04/87  
 PRODUIT 2 VALENT  
 N° 1000  
 DATE 28-10-86  
 SF 75.000  
 SI 1200.000  
 SO 127.700  
 SR 127.700  
 SRT 1.000  
 AN 4.2  
 AO 8.0  
 AL 200  
 AE 100  
 AC 100  
 PV 32.000  
 SE 1200.000  
 SF 214.000  
 LB 2.000  
 CB 10.000  
 CT 20.000  
 FI 127.700  
 FJ 127.700  
 FK 127.700  
 PL 127.700  
 SA -1454.01

Cristaux



03/04/87  
 PRODUIT 2 VALENT  
 N° 1000  
 DATE 28-10-86  
 SF 75.000  
 SI 1200.000  
 SO 127.700  
 SR 127.700  
 SRT 1.000  
 AN 4.2  
 AO 8.0  
 AL 200  
 AE 100  
 AC 100  
 PV 32.000  
 SE 1200.000  
 SF 214.000  
 LB 2.000  
 CB 10.000  
 CT 20.000  
 FI 127.700  
 FJ 127.700  
 FK 127.700  
 PL 127.700  
 SA -1454.01

Solide



03/04/87  
 PRODUIT 2 VALENT  
 N° 1000  
 DATE 28-10-86  
 SF 75.000  
 SI 1200.000  
 SO 127.700  
 SR 127.700  
 SRT 1.000  
 AN 4.2  
 AO 8.0  
 AL 200  
 AE 100  
 AC 100  
 PV 32.000  
 SE 1200.000  
 SF 214.000  
 LB 2.000  
 CB 10.000  
 CT 20.000  
 FI 127.700  
 FJ 127.700  
 FK 127.700  
 PL 127.700  
 SA -1454.01

**ANNEXE III : SOLVANTS AGISSANT SELON UN MECANISME  
CHIMIQUE.**

*Répartition des solvants en groupes par M. SERGENT.***10 : éthanol**  
-----

9 : méthanol	15 : méthyl-3 butanol
11 : propanol-1	16 : pentanol-1
12 : propanol-2	17 : hexanol-1
13 : butanol-1	18 : heptanol-1
14 : t-butanol	19 : octanol-1

**21 : trifluoroéthanol**  
-----

20 : éthylène glycol	22 : hexafluoroisopropanol
----------------------	----------------------------

**24 : tétrachlorure de carbone**  
-----

3 : cyclohexane	30 : tétrachloroéthylène
4 : heptane	32 : dichloro-1,2 éthylène
5 : octane	34 : chlorure de n-butyle
6 : isooctane	35 : bromo-1 butane
7 : décane	36 : bromo-1 heptane
8 : hexadécane	101 : décaline
28 : trichloro-1,1,2 éthane	

**39 : chlorobenzène**  
-----

25 : chloroforme	40 : bromobenzène
26 : chlorure de méthylène	41 : iodobenzène
27 : tétrachloro-1,1,1,2,2 éthane	42 : o-xylène
29 : dichloro-1,2 éthane	43 : m-xylène
31 : trichloro-1,1,2 éthylène	44 : p-xylène
33 : dibromo-1,2 éthane	56 : diphényl éther
37 : toluène	58 : anisole
38 : benzène	61 : phénétole

**45 : nitrobenzène**  
-----

46 : nitrométhane	68 : benzaldéhyde
47 : nitroéthane	78 : carbonate de propylène
48 : benzonitrile	

**57 : dioxane**  
-----

49 : acétonitrile	71 : acétate de méthyle
50 : propionitrile	72 : acétate d'éthyle
55 : dibenzyl éther	73 : acétate de butyle
59 : tétrahydrofurane	74 : acétate de pentyle
60 : tétrahydropyrane	75 : propionate d'éthyle
62 : diméthoxy-1,2 éthane	76 : benzoate d'éthyle
64 : acétone	77 : carbonate de diéthyle
65 : butanone-2	79 : chloroacétate d'éthyle
69 : formiate de méthyle	80 : trichloroacétate d'éthyle
70 : formiate d'éthyle	90 : N,N-diméthylbenzyl amine

**63 : acide acétique**  
-----**86 : formamide**  
-----

23 : alcool benzylique

**89 : tri-n-butyl amine**  
-----

51 : diéthyl éther	54 : di-n-butyl éther
52 : di-n-propyl éther	88 : triéthylamine
53 : diisopropyl éther	

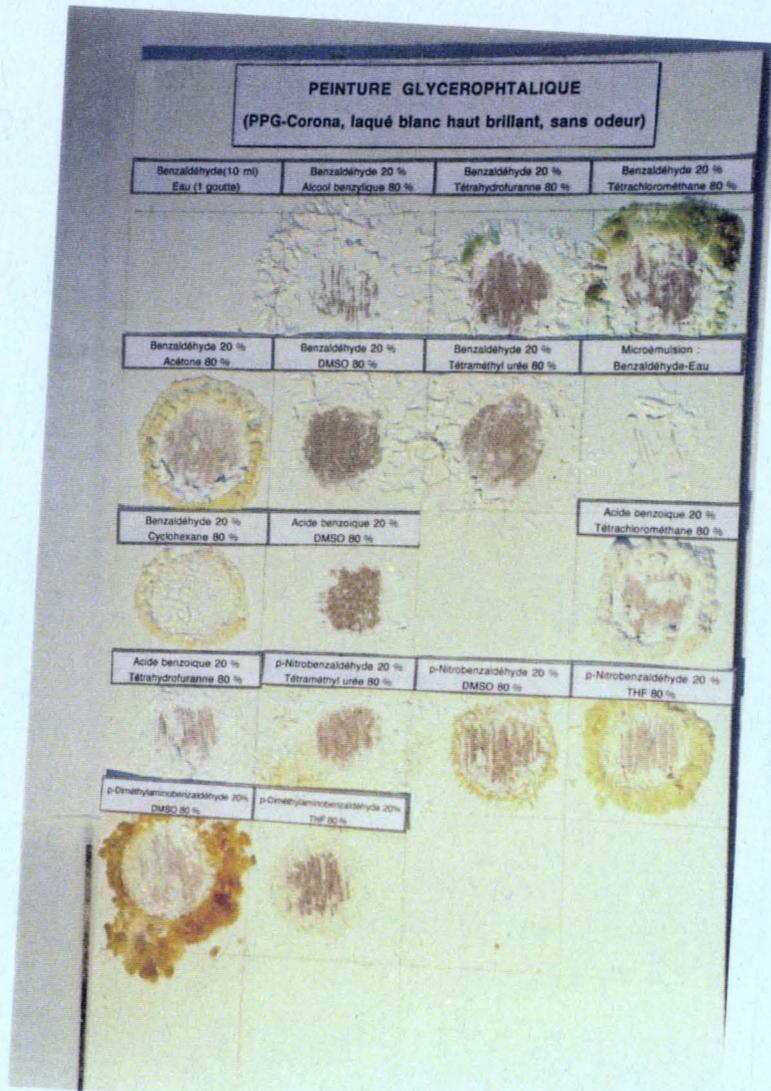
**92 : hexaméthylphosphoramide**  
-----**93 : pyridine**  
-----

66 : cyclohexanone	85 : tétraméthylurée
67 : acétophénone	87 : diméthylsulfoxyde
81 : butyrolactone	91 : triéthylphosphate
82 : diméthylacétamide	94 : méthyl-4 pyridine
83 : diméthylformamide	95 : diméthyl-2,6 pyridine
84 : N-méthyl pyrrolidone	96 : quinoline

**100 : perfluorodiméthyl-décane**  
-----

1 : pentane	98 : perfluoro-n-heptane
2 : hexane	99 : perfluoro-n-octane
97 : perfluoro-n-hexane	

Figure 71 : Décapage d'une peinture glycérophtalique par des mélanges benzaldéhyde cosolvant et acide benzoïque/cosolvant.



**CHAPITRE VI :  
FORMULATIONS A BASE AQUEUSE**

Jusqu'à ces dernières années, le solvant universel dans le domaine du décapage peinture était le dichlorométhane. Cependant, les nouvelles contraintes législatives qui tendent à restreindre son domaine d'utilisation, ont amené le monde industriel à s'orienter vers de nouvelles formulations. Ces dernières sont, soit des systèmes à base de solvants mieux positionnés au niveau toxicologique et environnemental, soit des systèmes à base aqueuse dans lesquels la quantité juste nécessaire de solvants organiques est incorporée. Les avantages de ces derniers systèmes, liés à l'utilisation de l'eau, sont évidents : abondance, ininflammabilité, innocuité... Dans cette optique, nous avons commencé par répertorier les systèmes de décapants à base d'eau décrits dans les brevets et nous avons évalué l'efficacité de certains d'entre eux. Puis, nous avons étudié plusieurs formulations originales basées sur des solutions aqueuses vraies ou sur des microémulsions.

## VIA - ANALYSE DE LA LITTÉRATURE

L'analyse des divers systèmes aqueux proposés dans les brevets fait apparaître un nombre important de solvants servant de base à la formulation de ces décapants. On peut citer la N-méthyl-pyrrolidone (34,36,74), le diméthylsulfoxyde (32), le trioxane (75), la  $\gamma$ -butyrolactone (76) et les diesters méthyliques (36,77,78) (DBE). Ces solvants sont toujours associés à de nombreux composés chimiques, dont le but est d'accroître l'efficacité de la formulation finale. Ce sont principalement les peroxydes (73,76) (eau oxygénée), les composés acides (acide formique 79, acide acétique 80) ou basiques (pyridine 81). En outre, ces systèmes contiennent de petites quantités de surfactant destinées à stabiliser les émulsions ou à diminuer la tension superficielle des solutions.

A la suite de cette étude, quelques formulations aqueuses ont été retenues (tableau XXXII). Ces formulations présentent un intérêt soit au niveau de leurs compositions (pourcentage d'eau élevé, présence de peroxydes, obtention d'une émulsion) ou de l'originalité des conditions opératoires (décapage sous forme d'un film souple ou pelable). Après avoir formulé les différents décapants (partie expérimentale), nous avons évalué leurs performances sur une peinture glycérophtalique.

### VI.A.1 - Evaluation du pouvoir décapant des formulations aqueuses brevetées.

Le pouvoir décapant de ces formulations a été évalué selon le protocole décrit au chapitre II. Nous avons, dans un premier temps, formulé les décapants tels que le préconisait les brevets. Mais, nous nous sommes rendus compte que les agents épaississants rendaient leur application très difficile selon notre méthode d'essai. Nous les avons donc par la suite éliminés des formulations. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XXXIII et illustrés par la figure 72.

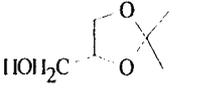
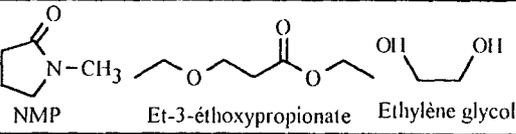
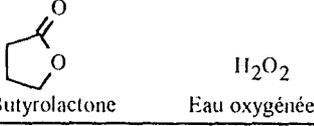
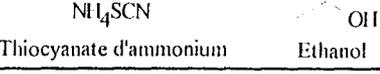
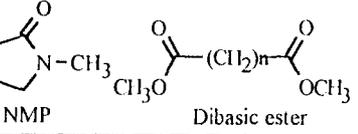
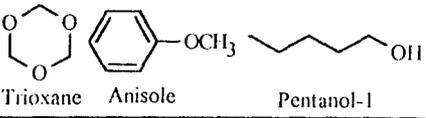
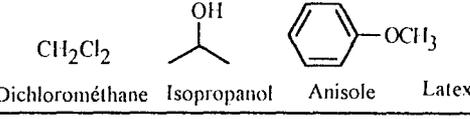
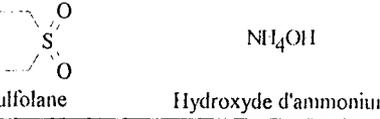
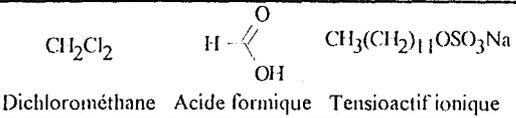
N°						Aspect	Condition	Peinture et support	Résultats théoriques	Résultats après 24h
1	82	1994	Skin Nippon Rika	 Acétal de glycérol	40	Solution	20°C	Uréthane	30 min	0
2	74	1993	Scheidel	 NMP Et-3-éthoxypropionate Ethylène glycol	33,3	émulsion	20°C			4,5
3	76	1993	ISP Investments	 3-Butyrolactone H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Eau oxygénée	38	Solution	20°C	Uréthane sur époxy/Al	1 h 45	1
4	83	1993	Nissan Motor	 Thiocyanate d'ammonium Ethanol	33	Solution	50-100°C	Acrylique		4
5	36	1990	BASF	 NMP Dibasic ester	35	Solution	20°C	sur bois	élimination de 2 couches en 20 min	1
6	75	1990	Hoechst	 Trioxane Anisole Pentanol-1	49,3	Solution	20°C	Uréthane, Alkyde sur bois et métal		5
7	84	1984	Sterwin	 Dichlorométhane Isopropanol Anisole Latex	6,4	émulsion	20°C	Peinture en émulsion	2 h	4
8	85	1976	Phillips Petroleum Co	 Sulfolane Hydroxyde d'ammonium	75,3	Système biphasique	20°C	Acrylique		1
9	86	1970	Tak Chemicals Ltd	 Dichlorométhane Acide formique Tensioactif ionique	50	émulsion	20°C	Peintures sur métal		5

Tableau XXXIII : Caractéristiques des formulations aqueuses sélectionnées d'après les brevets et testées sur une peinture glycérophatlique.

Temps (min)	F 1	F 2	F 3	F4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9
5	0	0	0	-	0	0	-	0	1
10	0	0	0	-	0	0	-	0	2
15	0	0	0	-	0	1	-	0	4
20	0	0	0	-	0	1	-	0	4,5
25	0	0	0	-	0	1	-	0	4,5
30	0	0	0	-	0	2	-	0	4,5
45	0	0	0	-	0	4	-	0	5
1 h	0	1	0	-	0	5	-	0	
2 h	0	4,5	0	-	1		5	1	
24 h	0	4,5	1	4	1			1	

Tableau XXXIII : Pouvoir décapant de formulations aqueuses brevetées (Tableau XXII) sur une peinture glycérophthalique.

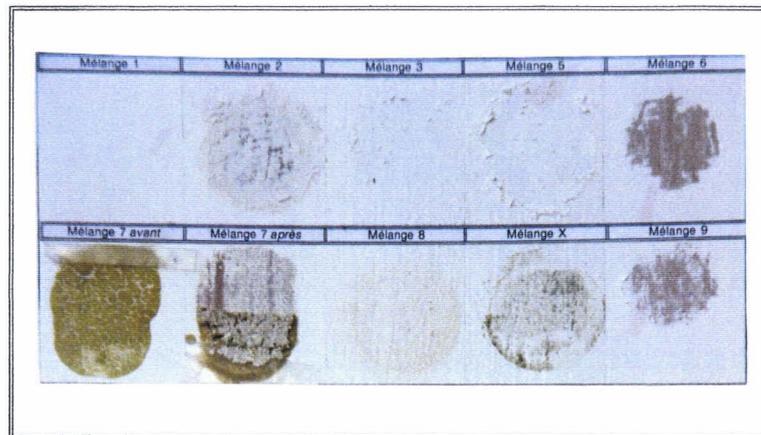


Figure 72 : Décapage (après 24h) d'une peinture glycérophthalique par des formulations aqueuses.

Les formulations 1, 3, 5 et 8 n'ont pas donné les résultats escomptés après lecture des brevets. L'utilisation d'un support ou d'une peinture autre que ceux préconisés par les brevets a pu contribuer à l'obtention de ces mauvais résultats.

Les autres formulations (2, 6, 7 et 9) ont donné des résultats satisfaisants et conformes à ceux annoncés dans les brevets. L'efficacité du mélange 2 s'explique par la présence de NMP (10%), qui seul décape la peinture glycérophthalique en 30 minutes.

Le pouvoir décapant du mélange 6 est dû à la présence d'anisole (4,9%) et du trioxane (15%), l'anisole et le Dioxane, composé voisin du trioxane, étant tous deux efficaces.

L'efficacité des formulations 7 et 9 est attribuée au pourcentage élevé en dichlorométhane (63% pour le décapant 7 et 40% pour le mélange 9).

Le pouvoir décapant du mélange 4 a été évalué à chaud (55°C), cette température étant en partie responsable du décapage.

Ces essais de décapage se sont révélés assez décevants. Seules les formulations à base de dichlorométhane, NMP ou anisole sont performantes sur une peinture glycérophthalique, ce qui est peu surprenant vu leur action en tant que solvants purs.

C'est pourquoi, dans un second temps, nous nous sommes attachés à formuler des mélanges performants tout en réduisant la quantité de solvants. Dans cette optique, nous nous sommes orientés vers la microémulsion comme milieu réactionnel, en introduisant dans sa formulation le solvant responsable du décapage. En effet, la microdispersion du solvant organique, la concentration élevée en tensioactif et la valeur très faible des tensions interfaciales devraient conférer une grande efficacité à de tels milieux.

Une telle approche a déjà été envisagée dans un brevet décrivant le nettoyage de pinceaux souillés par une peinture à l'aide de microémulsions (88). Ces dernières contiennent d'une manière générale : 6 à 143% en poids d'un hydrocarbure (trichloroéthane, dichlorométhane), 6 à 13% d'un composé cétonique (méthyl éthyl cétone, méthyl isobutyl cétone), 8 à 14% d'un alcool ou éther de glycol (méthanol, diacétone alcool, monoéthyl éther de l'éthylène glycol), 12 à 16% d'un tensioactif (mélange de lauryl-o-xylène sulfonate de sodium et de tétracosylbenzène sulfonate de sodium) et de 41 à 50% d'eau alcalinisée par 0,5 à 2,5 grammes de NaOH par litre.

## **VI.B - ETUDE DU DECAPAGE EN MICROEMULSION**

Une microémulsion est constituée par un mélange d'eau, d'huile, d'un tensioactif et d'un agent cotensioactif (généralement un alcool). L'obtention de ce type de système n'est possible que par l'intermédiaire d'un élément tensioactif qui abaisse les tensions interfaciales entre les liquides non miscibles : l'eau et l'huile jusqu'à des valeurs très basses ( $\ll 1\text{mN.m}^{-1}$ ). Ce mélange se présente sous la forme d'un liquide apparemment homogène de faible viscosité, transparent, diffusant plus ou moins la lumière. La caractéristique essentielle est la stabilité indéfinie (stabilité thermodynamique), qui la différencie des émulsions plus ou moins stables et qui se séparent toujours en deux phases quand on attend suffisamment longtemps (stabilité cinétique).

### VI.B.1 - Microémulsions: Dichlorométhane / Butanol-1, SDS / Eau.

Notre choix s'est porté sur des microémulsions à base de dodécylsulfate de sodium, noté SDS, de butanol-1, de dichlorométhane et d'eau. Ces microémulsions présentent l'avantage d'avoir été largement étudiées lors de recherches antérieures dans notre laboratoire <sup>(89)</sup> et de contenir du dichlorométhane, solvant de référence dans le domaine du décapage des peintures.

#### VI.B.1.a - Diagramme pseudo-ternaire

Pour visualiser le domaine d'existence des microémulsions, nous utilisons un diagramme de phase pseudo-ternaire, pour lequel chaque sommet correspond à un constituant ou pseudo-constituant pur. Divers travaux sur les microémulsions SDS-Butanol-1 /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Eau, où le rapport BuOH/SDS est de 2, ont permis la construction du diagramme pseudo-ternaire (figure 73).

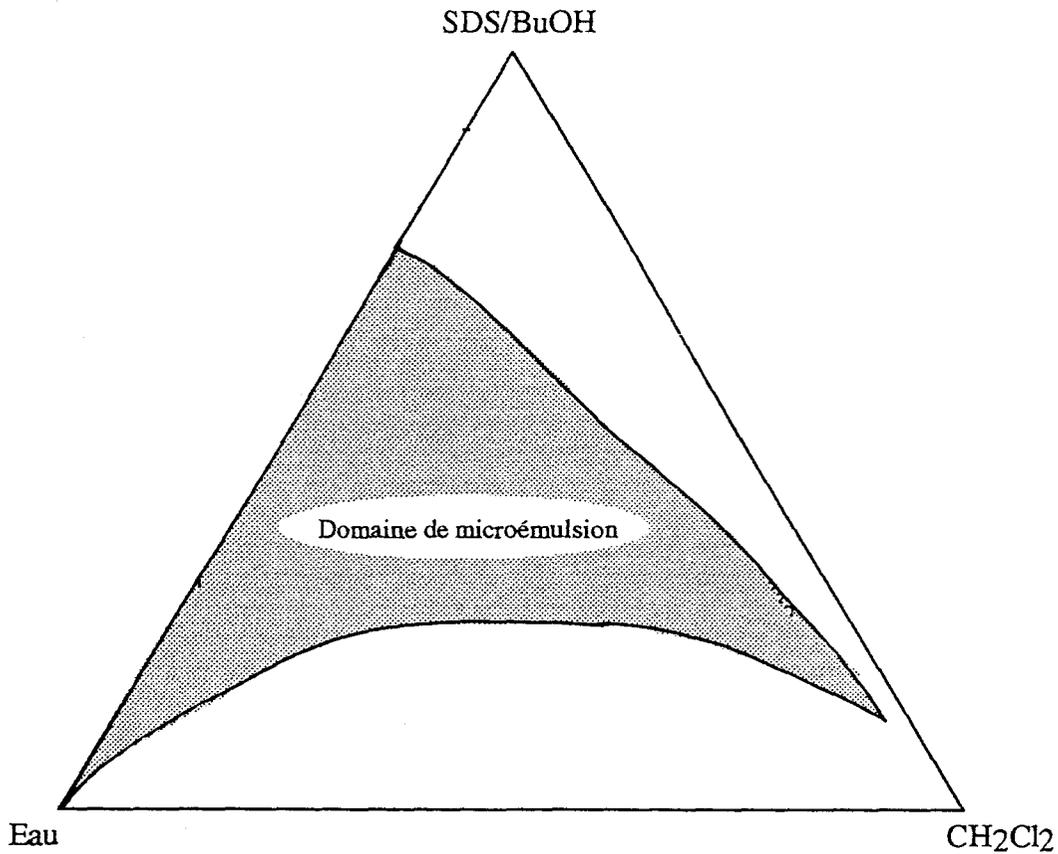


Figure 73 : Domaine d'existence des microémulsions à base de dichlorométhane, de SDS, de butanol-1 et d'eau.

L'utilisation de ce diagramme nous a permis de pouvoir étudier méthodiquement le pouvoir décapant de différentes microémulsions et de trouver un compromis entre le pouvoir décapant et la quantité d'eau ajoutée.

*VI.B.1.b - Evaluation du pouvoir décapant des microémulsions.*

Une centaine d'expériences (Annexe IV) nous a permis de balayer le domaine d'existence du système choisi. L'action décapante est évaluée visuellement soit par immersion, soit par contact au bout de 45 minutes. Le pouvoir décapant obtenu pour chacune des microémulsions testées est représenté sur le diagramme pseudo-ternaire de la figure 74.

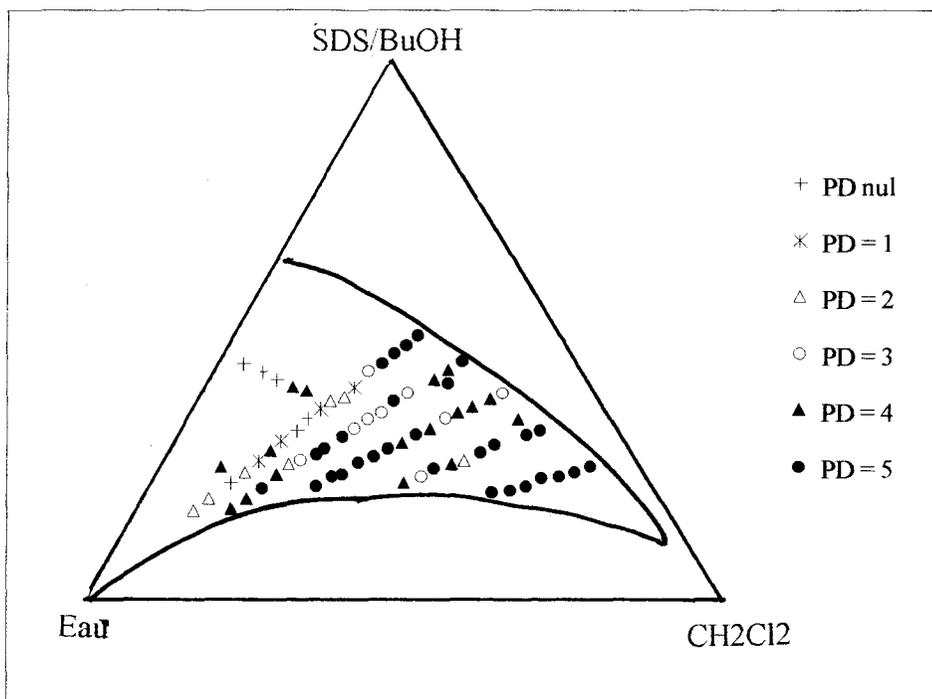


Figure 74 : Pouvoir décapant après 45 minutes de microémulsions à base de dichlorométhane, de SDS, de butanol-1 et d'eau et confrontées à une peinture glycérophthalique.

Nous observons l'existence de deux zones favorables au décapage :

- une zone riche en dichlorométhane
- une zone riche en eau et en tensioactif. En effet, des microémulsions contenant 60% de tensioactif et moins de 30% de dichlorométhane sont aussi efficaces que des microémulsions très riches en dichlorométhane.

Afin de comprendre les relations pouvant exister entre la microstructure de ces systèmes et leur efficacité en tant que décapant, nous avons entrepris une étude physico-chimique de ces milieux.

### VI.B.2 - Corrélation structure-efficacité décapante.

Les microémulsions sont des solutions macroscopiquement monophasiques composées de différentes structures microscopiques en fonction de la concentration de trois agents : l'huile, l'eau et le mélange tensioactif/cotensioactif. La figure 75 fait apparaître les différentes structures possibles.

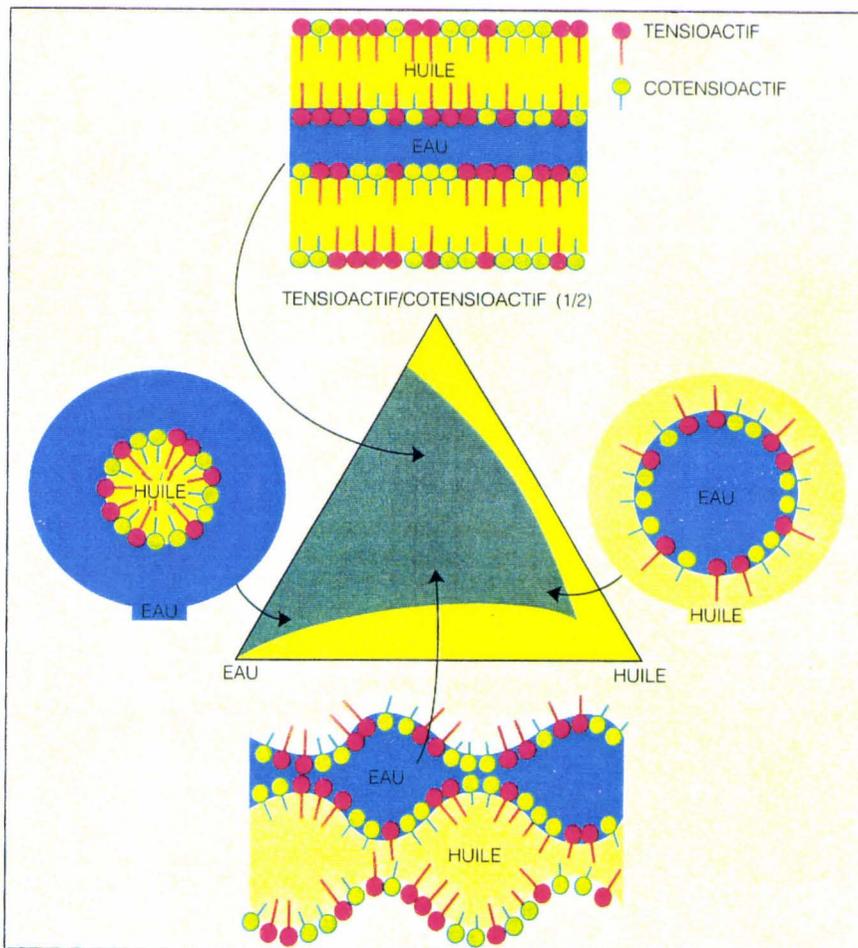


Figure 75 : Principales microstructures rencontrées dans une microémulsion d'après Lattes et Rico (90).

A forte concentration en eau, les micelles directes (huile dans eau) se forment tandis qu'à forte concentration en huile, ce sont les micelles inverses (eau dans huile) qui prédominent. Dans le domaine, où la concentration en tensioactif et cotensioactif est importante, nous observons une structure lamellaire. Par contre, pour des concentrations voisines en eau et en huile, il apparaît des structures de grande extension spatiale, dites bicontinues, constituées de canaux imbriqués et distincts d'huile et d'eau, séparés par un film interfacial.

Les méthodes d'investigations simples utilisées pour déterminer les différentes structures existantes à l'intérieur du diagramme pseudo-ternaire sont la viscosité et la conductimétrie. En raison de la présence de tensioactif ionique dans les microémulsions, il nous a semblé intéressant d'effectuer des mesures de conductivité électrique.

#### *VI.B.2.a - Mesures de conductivité.*

Les conductivités mesurées de plusieurs microémulsions à une température de 10°C nous ont permis de tracer des courbes d'iso-conductivité (figure 76).

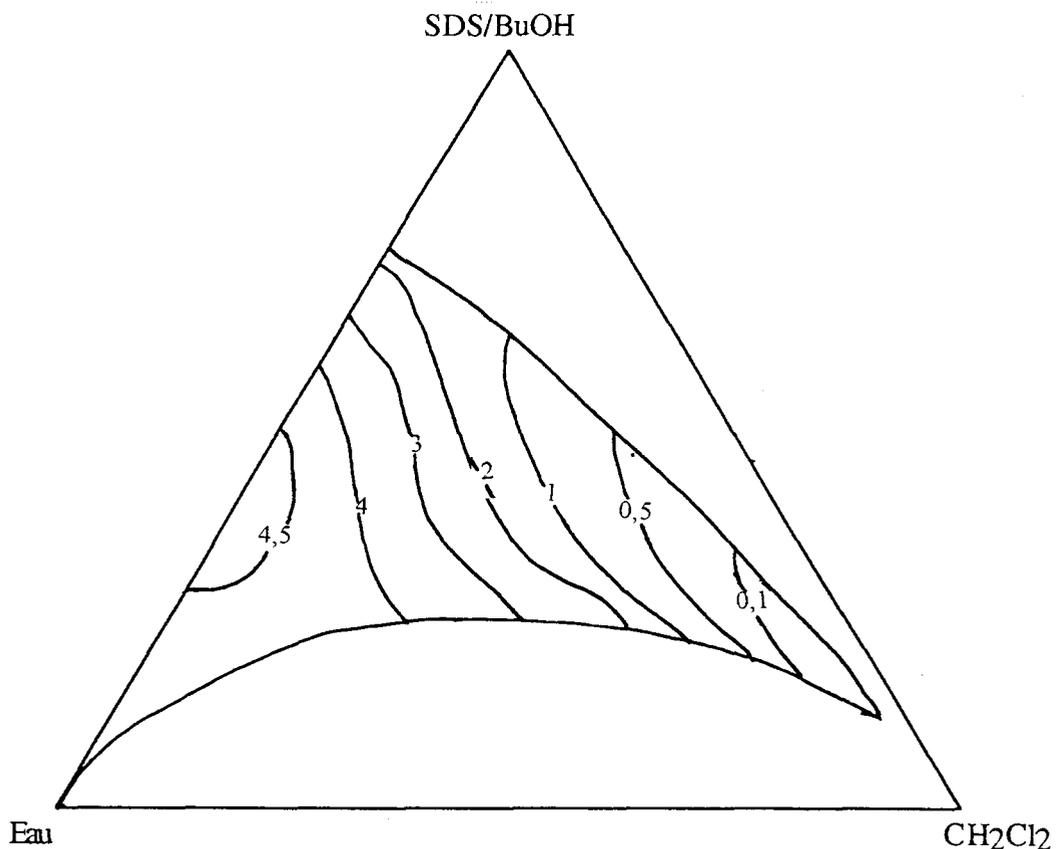


Figure 76 : Courbes d'iso-conductivité (en millisiemens) des microémulsions dichlorométhane SDS-Butanol-1 Eau.

L'examen de cette figure nous permet de distinguer trois zones dans le domaine d'existence des microémulsions :

- une zone A riche en eau où la conductivité est constante de l'ordre de 4 millisiemens. Cette zone correspond au domaine d'existence des micelles directes (huile dans eau).
- une zone B de conductivité élevée variant de 0,5 à 3 millisiemens et occupant la partie centrale du diagramme. La conductivité décroît régulièrement lorsque la quantité d'huile augmente de 40% à 65%. Cette région correspondrait à une structure dite bicontinue.
- une zone C de faible conductivité (inférieure à 0,5 millisiemens) et riche en huile (supérieure à 65%) qui correspond au domaine d'existence des micelles inverses (eau dans huile).

#### *VI.B.2.b - Corrélation avec le pouvoir décapant*

Si l'on compare l'évolution du pouvoir décapant (figure 74) et des courbes d'iso-conductivité (figure 76) en fonction de la composition de la microémulsion, on constate que l'efficacité maximale est observée pour deux zones disjointes : la zone C et une partie de la zone B.

La première est attendue, elle est constituée de micro-gouttelettes d'eau dispersées dans une phase continue de dichlorométhane. Lorsqu'une telle microémulsion est mise au contact du feuil de peinture, la surface "ne voit" que la phase continue de dichlorométhane qui peut accomplir son action décapante comme s'il était seul. On peut admettre qu'un mécanisme analogue puisse encore fonctionner, avec une efficacité moindre, avec des microémulsions bicontinues situées dans la zone B. De même, il paraît logique que le pouvoir décapant diminue notablement lorsqu'on passe dans la zone A pour laquelle la phase continue est aqueuse.

Cependant, la raison pour laquelle le pouvoir décapant diminue puis réaugmente lorsqu'on accroît la proportion d'eau (figure 74) est moins claire. On sait qu'il existe à l'intérieur de la zone B, une composition particulière qui présente une tension interfaciale minimale avec la phase huileuse. Les microémulsions situées aux alentours seraient capables de mouiller plus efficacement le feuil de peinture et, en particulier, de pénétrer plus facilement à l'intérieur des micro-cratères qui existent à la surface du feuil.

#### **VI.B.3 - Conclusion**

Les résultats obtenus avec les microémulsions à base de dichlorométhane, de SDS, de butanol-1 et d'eau sont extrêmement encourageants si l'on tient compte du faible pourcentage en dichlorométhane nécessaire (30%) pour obtenir une efficacité équivalente à celle des

solvants purs et de la facilité avec laquelle la surface décapée peut être lavée à l'eau grâce à l'hydrophilie des microémulsions.. Cependant, l'objectif étant d'éliminer le dichlorométhane, nous avons essayé de concevoir de nouvelles microémulsions notamment à base d'alcool benzylique, d'anisole, de SDS ou de dodécylbenzènesulfate de sodium (DBS) et d'eau. Les domaines d'existence monophasiques de ces systèmes se sont révélés très restreints. Nous avons donc décidé d'abandonner cette voie de recherche et de concentrer nos efforts sur la formulation de solutions aqueuses à base de DMSO et / ou de benzaldéhyde. Cependant, cette étude mérite d'être reprise avec d'autres solvants organiques non miscibles à l'eau et avec des tensioactifs non-ioniques.

### V.I.C - DEVELOPPEMENT DE SYSTEMES EN SOLUTION AQUEUSE

Lors des travaux précédents (chapitre II), les propriétés décapantes d'une large gamme de solvants purs a été testée sur différentes peintures. Certains d'entre eux comme la NMP, la pyridine et ses dérivés, le 1,3-dioxolane se sont révélés particulièrement efficaces. Nous avons donc, dans un premier temps, étudié leur comportement en décapage lorsqu'ils sont dilués dans l'eau.

#### V.I.C.1 - Solutions aqueuses des solvants organiques les plus efficaces purs.

Nous avons évalué l'efficacité de solutions aqueuses de ces solvants plus ou moins concentrées vis à vis d'une peinture glycérophtalique selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXXIV.

Solvants	Solvants purs		+ 10% d'eau		+ 20% d'eau		+ 30% d'eau	
	PD <sub>30 min</sub>	PD <sub>24h</sub>						
DMF	4	5	4	4	0	0	0	0
DMSO	4	5	0	0	0	0	0	0
Pyridine	4	5	4	4	1	1	0	0
2-Picoline	5	5	3	5	1	1	0	0
3-Picoline	5	5	3	5	1	1	0	1
4-Picoline	5	5	1	4	1	1	0	0
NMP	5	5	0	0	0	0	0	0
Tétraméthylurée	4	5	1	5	0	4	0	0

Tableau XXXIV : Pouvoir décapant des solvants dilués par l'eau sur une peinture glycérophtalique.

*Tableau XXXIV : Pouvoir décapant des solvants dilués par l'eau sur une peinture glycérophthalique.*

Avec 10% d'eau, les solvants dilués, hormis la NMP et le DMSO, restent efficaces. Mais cette faible dilution ne présente pas d'intérêt majeur au niveau applicatif.

Avec 20 ou 30% d'eau, l'efficacité chute fortement : il n'existe pas d'effet de synergie entre l'eau et ces cosolvants. Devant l'inefficacité de ces solutions binaires, nous avons été amenés à choisir des solvants à action plus lente mais présentant d'autres particularités. Notre choix s'est porté sur le DMSO et sur le benzaldéhyde.

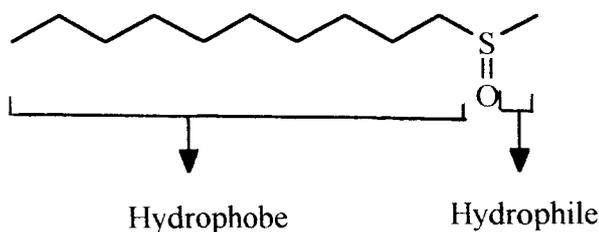
### VI.C.2 - Formulations à base de DMSO et de benzaldéhyde

Le **DMSO** seul est inefficace sur la plupart des peintures étudiées (acrylique, époxy et polyuréthane). Associé à quelques cosolvants judicieusement choisis (éthers, composés chlorés et aromatiques), il développe un effet de synergie.

Le **benzaldéhyde**, quant à lui, non miscible à l'eau n'a pas été étudié en même temps que les solvants du paragraphe précédent. D'autre part, il agit en décapage par un processus plutôt chimique que physique.

#### VI.C.2.a - Formulations aqueuses à base de DMSO.

Lors de différents essais, nous avons remarqué que la présence de décylméthylsulfoxyde ou sulide, dans le DMSO, accélère et améliore l'efficacité de décapage des peintures glycérophthalique et époxy. La structure du sulide (figure 77), une chaîne hydrophobe et une tête polaire laisse présager un comportement particulier (tensioactif) en solution aqueuse.



*Figure 77 : Structure du décylméthylsulfoxyde (sulide).*

Nous avons donc étudié l'action de mélanges DMSO-eau-sulide sur deux peintures : une glycérophthalique et une époxy. Les résultats sont regroupés dans le tableau XXXV.

Temps	DMSO pur		DMSO + sulide 5%		A 70% / DMSO 30%		A 50% / DMSO 50%		A 30% / DMSO 70%	
	Glycéro	Epoxy	Glycéro	Epoxy	Glycéro	Epoxy	Glycéro	Epoxy	Glycéro	Epoxy
5 min	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
10 min	1	-	4	-	0	-	0	-	0	-
15 min	2	-	4	-	0	-	0	-	0	-
30 min	4	-	5	-	0	-	0	-	0	-
1 h	5	0	5	0	0	0	0	0	0	0
2 h	5	0	5	0	0	0	0	0	0	0
24 h	5	1	5	5	0	3	0	5	0	5

Tableau XXXV : Décapage par des mélanges DMSO / sulide / eau, des peintures glycérophtalique et époxy cataphorèse.

A = Mélange de base [eau + 0,4% de sulide].

Nous avons été surpris de constater que l'efficacité des solutions aqueuses est nulle sur la peinture glycérophtalique. La synergie observée entre le DMSO et le sulide disparaît lorsqu'on ajoute de l'eau. Au contraire, sur la peinture époxy, lorsqu'on ajoute moins de 50% d'eau, nous obtenons un décapage tout aussi efficace que le mélange DMSO-sulide. Cependant, la vitesse d'action des solutions reste très lente (supérieure à 6 heures). C'est pourquoi, afin d'accroître la vitesse d'action, nous avons additionné à ces solutions du benzaldéhyde.

#### VI.C.2.b - Formulations aqueuses à base de DMSO et de benzaldéhyde.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXXVI et dans la figure 78 qui illustre plus clairement les résultats obtenus sur la peinture glycérophtalique.

Sur la figure 78, nous pouvons remarquer que pour la **peinture glycérophtalique**, la vitesse de décapage augmente lorsque le pourcentage de C (DMSO 80% / Benzaldéhyde 20%) croît. Cependant celle-ci reste quand même inférieure à la vitesse des solvants purs (DMSO et benzaldéhyde).

Temps	DMSO		Benzaldéhyde		C		A 90% / C 10%		A 80% / C 20%		A 70% / C 30%		A 30% / C 70%		Eau70% / C 30%	
	G	E	G	E	G	E	G	E	G	E	G	E	G	E	G	E
	5 min	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min	1	-	0	-	2	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
15 min	2	-	1	-	3	-	0	-	0	-	0	-	0	-	1	-
20 min	2	-	3	-	4	-	0	-	0	-	0	-	1	-	1	-
25 min	4	-	4	-	4	-	0	-	0	-	1	-	1	-	1	-
30 min	4	-	4	-	4	-	0	-	1	-	2	-	3	-	1	-
45 min	5	-	4,5	-	4,5	-	0	-	3	-	3	-	4	-	1	-
1 h	5	0	4,5	0	4,5	0	0	0	3	0	4	0	4	0	1	0
2 h	5	0	4,5	0	5	2	0	0	4	0	4	0	4	0	2	1
3 h	-	0	-	0	-	5	-	0	-	0	-	0	-	0	-	2
4 h	-	0	-	0	-	5	-	0	-	0	-	1	-	1	-	2
5 h	-	0	-	0	-	5	-	0	-	0	-	1	-	2	-	3
24 h	5	1	5	5	5	5	0	1	4	3	4	5	5	5	4	5

Tableau XXXVI : Pouvoir décapant de mélanges DMSO-sulide-eau-benzaldéhyde sur des peintures glycérophthalique (G) et époxy (E).

A = Mélange [eau + sulide 0,4%], B = Benzaldéhyde pur, C = Mélange [DMSO 80% / Benzaldéhyde 20%].

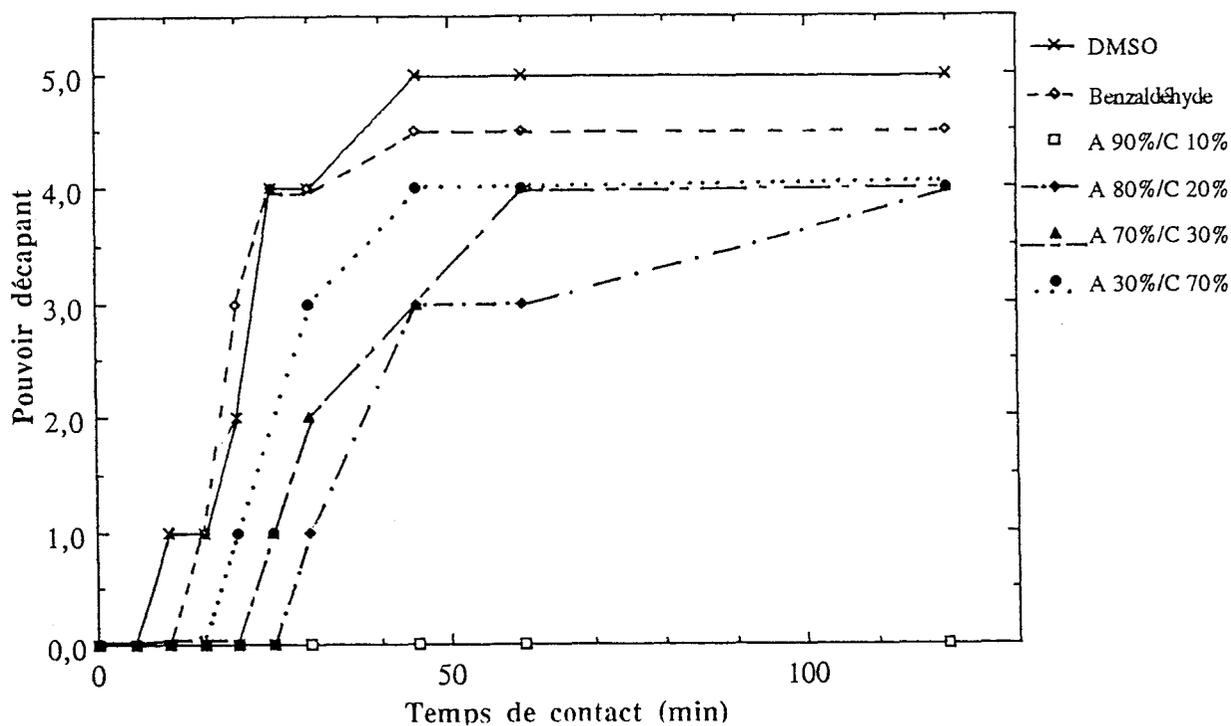


Figure 78 : Cinétique de décapage d'une peinture glycérophthalique par des mélanges eau-sulide / benzaldéhyde / DMSO.

D'autre part, la comparaison de l'efficacité des mélanges (eau + sulide) 70%/(DMSO 80 + Benzaldéhyde 20) 30% et Eau 70% / (DMSO 80 + Benzaldéhyde 20) 30% nous permet d'évaluer la contribution du sulide au phénomène de décapage (figure 79).

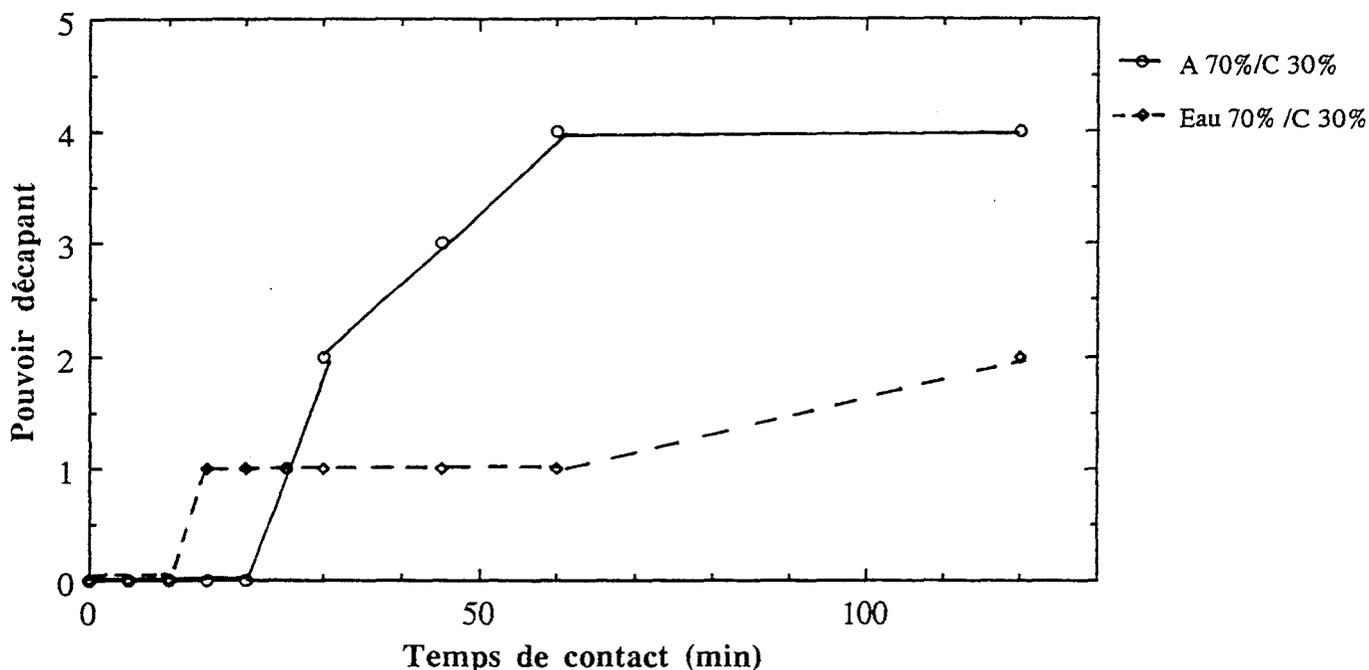


Figure 79 : Comparaison des cinétiques de décapage d'une peinture glycérophthalique par des mélanges A 70% / C 30% et Eau 70% / C 30%.

Sur la figure 79, nous pouvons constater que la présence de sulide augmente considérablement la vitesse de décapage, le pouvoir décapant à 24 heures étant par ailleurs identique pour les deux mélanges.

**Sur la peinture époxy**, nous observons des différences significatives. Comme sur la peinture glycérophthalique, la vitesse de décapage augmente au fur et à mesure que le pourcentage de C croît. En revanche, dans ce cas, lorsque la proportion de C est supérieure à 50%, elle est supérieure à la vitesse des solvants purs. Par ailleurs, la comparaison de l'efficacité des mélanges (eau + sulide) 70% / (DMSO 80 + Benzaldéhyde 20) 30% et Eau 70% / (DMSO 80 + Benzaldéhyde 20) 30% fait apparaître que le sulide ralentit le décapage de la peinture époxy.

En résumé, nous avons observé que l'addition de benzaldéhyde à des solutions aqueuses contenant du DMSO accélérât le processus de décapage. En effet, il est tout à fait remarquable de constater qu'un mélange à 70% d'eau (additionnée de 0,4 % de sulide pour la peinture glycérophthalique), 6% de benzaldéhyde et 24% de DMSO décape totalement la



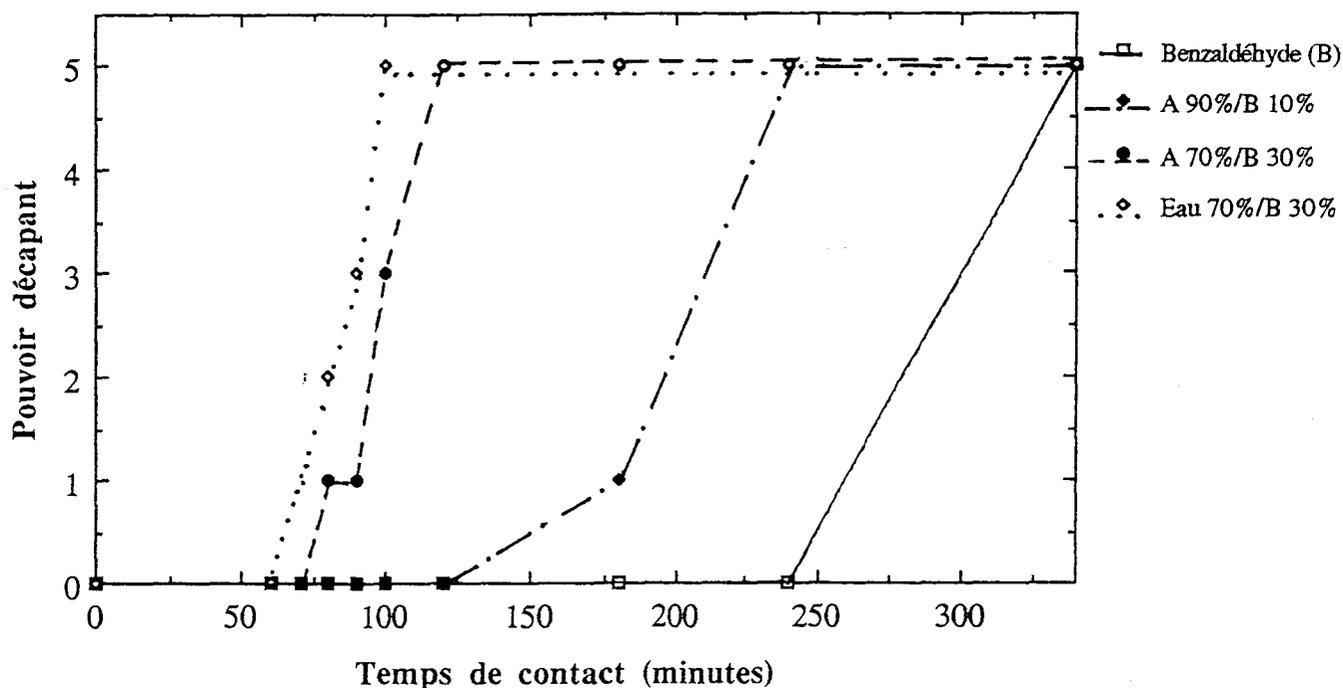


Figure 80 : Cinétique de décapage d'une peinture époxy par des solutions aqueuses additionnées de benzaldéhyde.

Par ailleurs, le mélange eau 70 / benzaldéhyde 30 a une action très rapide et efficace au bout de quinze minutes sur une peinture glycérophthalique et au bout d'une heure trente minutes sur la peinture époxy. Il y a donc **activation du benzaldéhyde par l'eau**. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'eau permet de dissocier les agrégats de molécules de benzaldéhyde en molécules de volume moléculaire inférieur diffusant plus rapidement (figure 81)

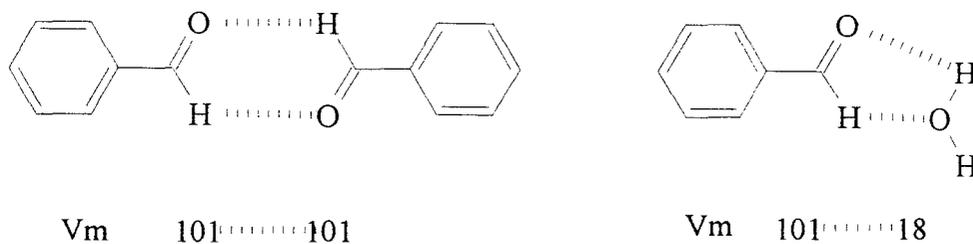
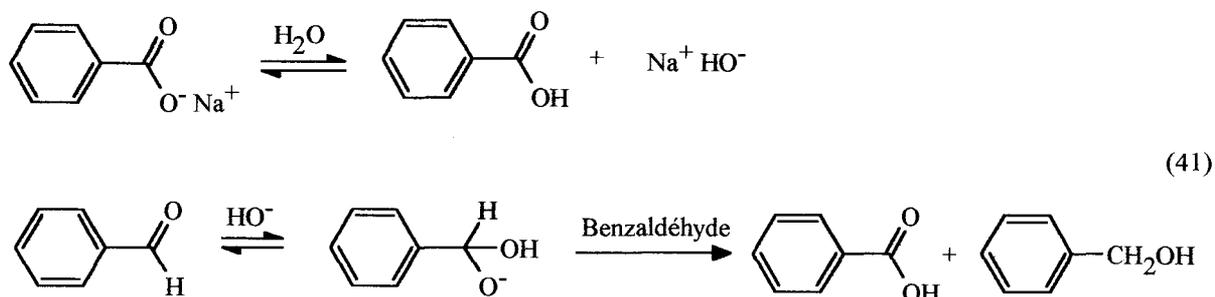


Figure 81 : Dissociation des agrégats de molécules de benzaldéhyde.

Les émulsions obtenues n'étant pas stables, nous avons remplacé le sulide par du benzoate de sodium. L'addition de benzoate de sodium n'a pas amélioré la stabilité, mais a eu

pour effet inattendu d'améliorer la vitesse de décapage. Or, en présence de benzoate de sodium et d'eau, il peut se produire la réaction suivante (41) :



Donc dans un mélange eau / benzaldéhyde / benzoate de sodium, nous avons :

- 1 : Action rapide de l'acide benzoïque présent en solution
- 2 : Formation d'acide benzoïque à partir du benzaldéhyde et de la soude
- 3 : Oxydation du benzaldéhyde en acide benzoïque par l'oxygène de l'air.

L'addition de benzoate de sodium aurait donc probablement pour effet d'accroître la proportion d'acide benzoïque et donc d'augmenter considérablement la vitesse de décapage.

### VLC.3 - Conclusion

Les résultats les plus surprenants ont été obtenus avec le DMSO, le décylméthylsulfoxyde et le benzaldéhyde. Nous avons ainsi remarqué que le sulvide en mélange aqueux avec du DMSO, du benzaldéhyde ou un mélange DMSO 80 / Benzaldéhyde 20 accélère la cinétique de décapage sur peinture glycérophtalique mais la ralentit sur peinture époxy. Cette différence de comportement laisse supposer un mécanisme de décapage quelque peu différent sur ces deux peintures.

D'autre part, les résultats obtenus avec ces formulations sont très encourageants. Ainsi, nous avons vu que les formulations contenant 70% d'eau pouvaient être aussi efficaces que les solvants purs et que la vitesse de décapage était considérablement augmentée par rapport aux solvants purs.

Le début de décapage d'une peinture époxy par des décapants commerciaux ou par des solvants organiques purs ou en mélanges est obtenu aux temps suivants :

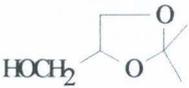
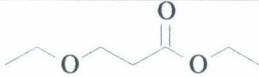
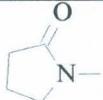
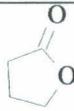
<b>TURCO</b> <b>30'</b>	<b>SPCA</b> <b>45'</b>	<b>Vert</b> <b>/</b>	<b>NMP</b> <b>1h30</b>
<b>DMSO/anisole/ xylène</b> <b>1h</b>	<b>DMSO/anisole/ xylène/EMP</b> <b>1h</b>	<b>Pyridine</b> <b>45'</b>	<b>Benzaldéhyde</b> <b>6h</b>

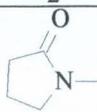
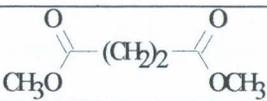
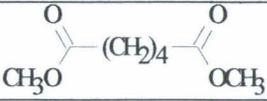
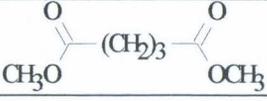
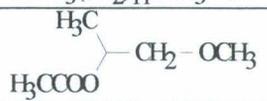
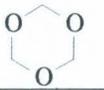
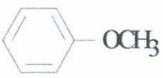
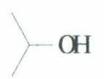
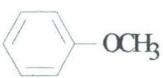
En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec des formulations aqueuses, nous constatons qu'un mélange à 70% d'eau et 30% de benzaldéhyde commence à être actif au bout d'1h10 et agit donc aussi rapidement que la NMP ou un mélange DMSO/anisole/xylène/EMP. Il en est de même pour un mélange contenant 70% eau, 25% de benzaldéhyde et 5% de benzoate de sodium (début d'action au bout de 1 heure

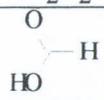
## VLD - PARTIE EXPERIMENTALE

### VLD.1 - Formulations des décapants aqueux brevetés.

Nous avons, dans un premier temps, formulé ces différents décapants tels que le préconisait les brevets. Mais, nous nous sommes rendus compte que les agents épaississants rendaient leur application très difficile selon notre protocole expérimental. Nous les avons donc supprimé de nos formulations (ils figurent cependant en italique dans le tableau XXXVIII).

Mélanges	Matières premières	Formules	% pondéral
<b>F 1 solution</b>	Eau	H <sub>2</sub> O	60
	Solkétal		40
<b>F 2 Emulsion</b>	Eau	H <sub>2</sub> O	33,3
	Ethyl-3-éthoxypropionate		34,2
	2-Ethoxyéthanol		10
	N-méthylpyrrolidone		10
	Oléate de sodium	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> Na	7
	Polyoxyalkylène alkyl éther		2
	<i>Hydroxypropyl cellulose</i>		0,3
	<i>Gomme xanthane</i>		0,33
	<i>Saponine</i>		0,2
	<i>Pyrolytic SiO<sub>2</sub></i>		2,3
<i>Bentonite</i>		1,75	
<b>F 3 Solution</b>	Eau	H <sub>2</sub> O	38
	Eau oxygénée à 30%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	21,5
	3-butyrolactone		40,5
<b>F 4 Solution</b>	Eau	H <sub>2</sub> O	33
	Thiocyanate de sodium	NH <sub>4</sub> SCN	45
	Ethanol		22

Mélanges	Matières premières	Formules	% pondéral
F 5 Solution	Eau	$H_2O$	35
	N-méthyl-2-pyrrolidone		32
	Di-Me succinate		3,74
	Di-Me adipate		3,74
	Di-Me glutarate		14,52
	Tripropylène glycol mono-Me éther	$CH_3(OC_3H_6)_3OH$	10
	<i>Méthocell</i>		0,75
F 6 Solution	Eau	$H_2O$	49,18
	Dodécyl sulfate de sodium	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	9,2
	Propylène glycol monométhyl éther acétate		11,63
	Pentan-1-ol		10,08
	Trioxane		15
	Anisole		4,92
F 7 Emulsion	Eau	$H_2O$	6,35
	Dichlorométhane	$CH_2Cl_2$	63,16
	Isopropanol		10,53
	Polyéthylène glycol nonylphényl éther sulfate	$O_3SO(CH_2-CH_2O)_n-C_6H_4C_9H_{19}$	0,7
	Anisole		7,02
	Latex prévulcanisé		10,15 (ES)
	<i>Cire de paraffine</i>		1,4
	<i>Hydroxypropyl cellulose</i>		0,7

Mélanges	Matières premières	Formules	% pondéral
<b>F 8</b> <b>Système</b> <b>biphasique</b>	Eau	$H_2O$	88,9
	Sulfolane		7,8
	Hydroxyde d'ammonium 5M	$NH_4OH$	3,1
	Tripolyphosphate de sodium	$Na_5P_3O_{10}$	0,1
	Polyéthylène glycol nonyl phényl éther sulfate	$O_3SO(CH_2-CH_2O)_n-C_6H_4C_9H_{19}$	0,1
<b>F 9</b> <b>Emulsion</b>	Eau	$H_2O$	50
	Dichlorométhane	$CH_2Cl_2$	39,9
	Acide formique		5
	Dodécyl sulfate de sodium	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	3
	Alkylphénol polyglycol éther sulfate de sodium		2
	Dibutylthiourée	$CH_3(CH_2)_3NHCSNH(CH_2)_3CH_3$	0,1

Seuls les mélanges 2 et 9 nous ont posé problème : le premier pour dissoudre l'oléate de sodium qui finalement a été dissout séparément dans l'eau chaude, et le deuxième en raison du déphasage rapide de l'émulsion.

D'autre part, pour le mélange 7, nous avons été amenés à choisir un hydrocarbure aromatique à point d'ébullition compris entre 100 et 180°C. Nous avons utilisé le dichlorobenzène (179°C) et l'anisole (154°C), qui ont donné des résultats identiques. L'anisole, moins toxique, a été retenu.

### VI.D.2 - Préparation des microémulsions.

Les régions d'existence de milieux monophasiques tant pour les systèmes ternaires ou pseudo-ternaires ont été déterminées par observation visuelle simple d'échantillons soumis à une agitation et enrichis peu à peu en eau. Le passage des frontières des régions monophasiques est marqué en général par des modifications très nettes de l'apparence visuelle des échantillons : transition turbidité ↔ transparence. Ces observations ont été effectuées à une température de 20°C.

**ANNEXE IV : FORMULATIONS A BASE AQUEUSE.**

Tableau XXXIX : Compositions et pouvoir décapant des microémulsions testées.

Point	% (BuOH + SDS)	% Eau	% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pouvoir décapant	
				Acrylique	Glycérophthalique
1	36	10	54	3	5
2	35	13	52	3	5
3	33,5	16	50,5	3	4
4	32,5	19	48,5	3	5
5	31	22	47	3	5
6	30	25	45	3	2
7	28,5	28	43,5	3	4
8	27,5	31	41,5	3	5
9	26	34	40	1	3
10	25	37	38	2	4
11	24	40	36	-	-
12	44	12	44	1	3
13	42,5	15	48,5	2	4
14	41	18	41	2	4
15	39,5	21	39,5	3	4,5
16	38	24	38	1	3
17	36,5	27	36,5	2	4,5
18	35	30	35	4	5
19	33,5	33	33,5	2	4
20	32	36	32	3	5
21	30,5	39	30,5	3	5
22	29	42	29	3	5
23	27,5	45	27,5	3	5
24	26	48	26	3	5
25	24,5	51	24,5	4	5
26	23	54	23	-	-
27	21,5	57	21,5	-	-
28	51	15	34	1	5
29	49	18	33	0	4
30	47,5	21	31,5	0	4
31	45,5	24	30,5	1	5
32	44	27	29	1	3
33	42	30	28	2	5
34	40	33	27	2	3
35	38,5	36	25,5	2	3
36	36,5	39	24,5	3	3
37	34,5	42	23,5	2	5
38	33	45	22	3	5
39	31	48	21	3	5
40	29,5	51	19,5	2	3
41	27,5	54	18,5	2	3
42	26	57	17	3	4
43	24	60	16	4	5
44	22	63	15	2	4

Point	% (BuOH + SDS)	% Eau	% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pouvoir décapant	
				Acrylique	Glycérophthalique
45	20,5	60	13,5	1	4
47	28	6	66	5	5
48	27	9	64	4	5
49	26	12	62	4	5
50	25,5	15	59,5	5	5
51	24,5	18	57,5	5	5
52	23,5	21	55,5	5	5
53	23	24	53	3	5
54	56,5	19	24,5	1	5
55	54,5	22	23,5	2	5
56	52,5	25	22,5	2	5
57	50	28	22	0	5
58	48,5	31	20,5	1	3
59	46	34	20	1	1
60	44	37	19	1	2
61	42	40	18	1	2
62	40	43	17	1	1
63	38	46	16	1	0
64	35,5	49	15,5	0	0
65	33,5	52	14,5	0	1
66	31,5	55	13,5	1	4
67	29	58	13	2	1
68	27	61	12	1	2
69	25	64	11	1	0
70	23	67	10	2	4
71	21	70	9	0	2
72	19	73	8	1	2

Figure 82 : Pouvoir décupant après 24 heures de contact de solutions aqueuses à base de DMSO, de benzaldéhyde et de sulide sur une peinture glycérophtalique.

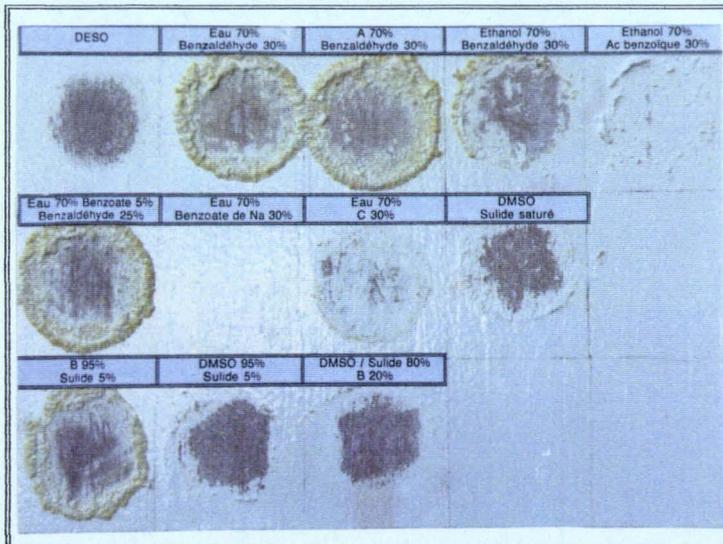
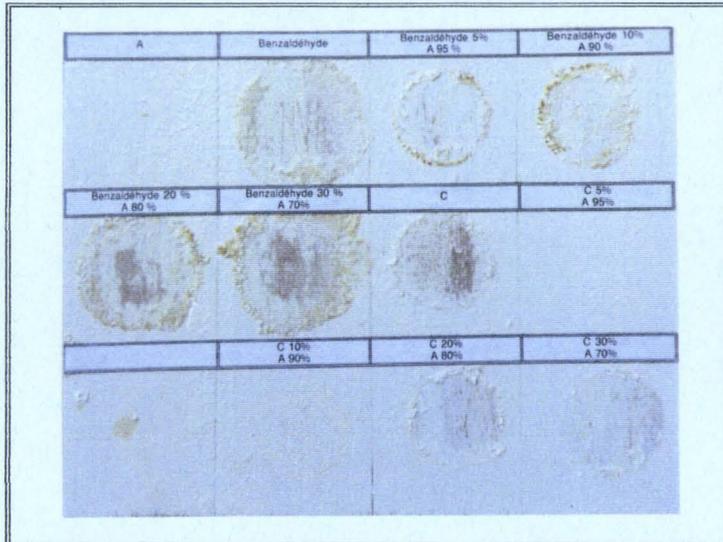
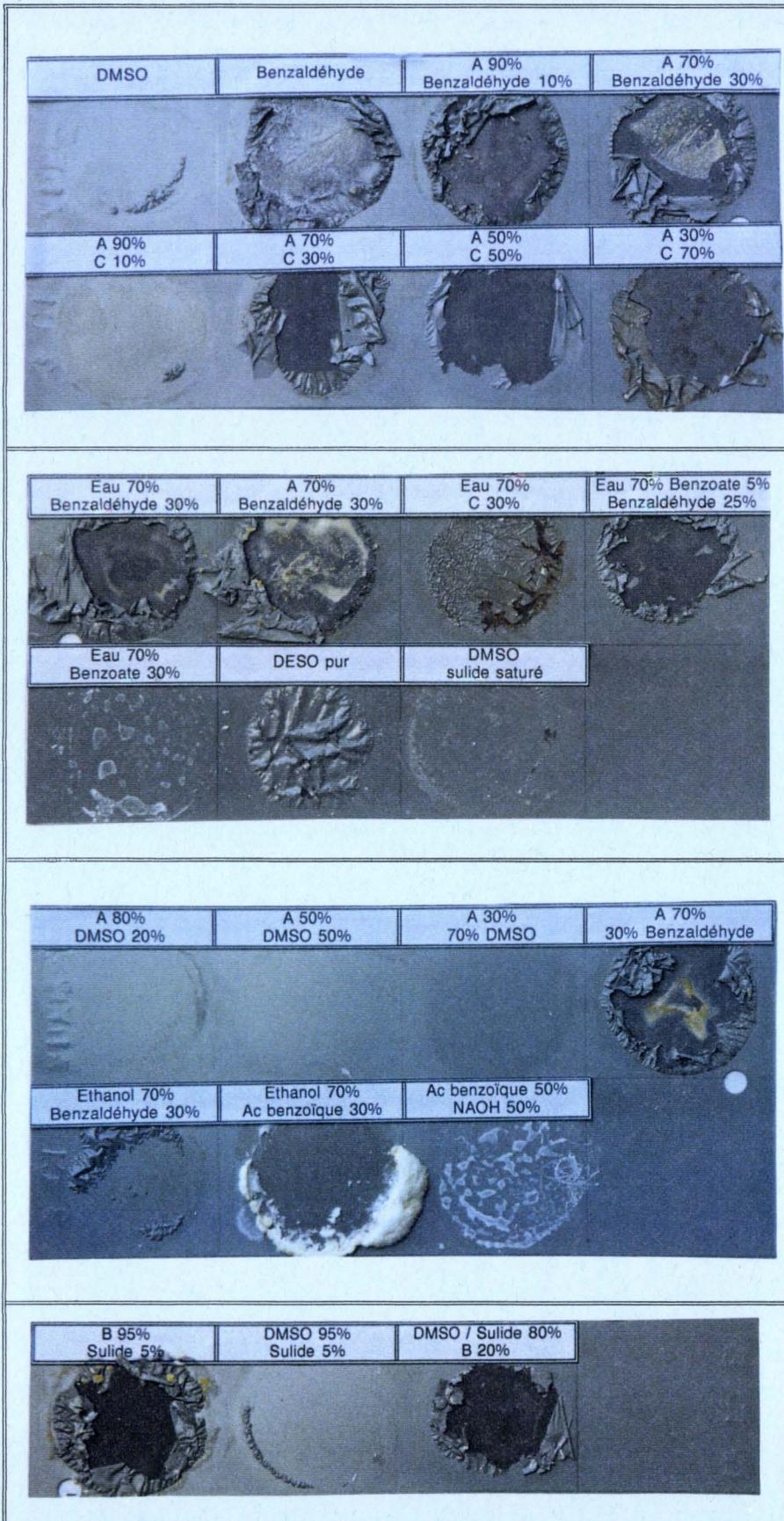


Figure 83 : Pouvoir décapant après 24 heures de contact de solutions aqueuses à base de DMSO, de sulide et de benzaldéhyde sur une peinture époxy cataphorèse.



## CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de ce travail étaient multiples. Il s'agissait de faire le point sur l'état de l'art (bibliographie et analyse des produits existants) et de mettre au point des techniques d'investigations capables d'étudier séparément chacun des processus "élémentaires" qui peuvent intervenir dans le déroulement d'une opération de décapage (mouillage du feuil, diffusion des solvants, gonflement du feuil et rupture des liaisons adhésives feuil/substrat).

Dans un premier temps, nous avons évalué le pouvoir décapant d'une centaine de solvants organiques purs et d'une centaine de mélanges, choisis en raison de leur intérêt industriel (DMSO, NMP, DMF, 1,3-dioxolane) ou parce qu'ils sont typiques d'une classe donnée de solvants. L'efficacité de décapage a été déterminée à l'aide de tests applicatifs simples mis en oeuvre sur plusieurs types de peintures : acrylique, glycérophtalique, époxy cataphorèse et deux peintures aéronautiques de type polyuréthane.

Cette approche semi-empirique du mécanisme d'action nous a permis de cerner les caractéristiques des solvants nécessaires pour obtenir un décapage optimal. En premier lieu, le solvant doit posséder une bonne affinité pour le liant et être capable de décaper différents types de peintures ayant des liants de natures chimiques différentes et des degrés de réticulation différents. Seuls les composés azotés, de volume moléculaire moyen, comme la pyridine, la NMP, la tétraméthylurée se montrent performants sur toutes les peintures étudiées à plus ou moins long terme. D'autre part, l'efficacité des solvants utilisés comme substituts au dichlorométhane est limitée aux peintures peu ou faiblement réticulées. Il est donc impératif de les associer à un ou plusieurs cosolvants afin d'accroître leurs performances.

Dans cette optique, nous avons examiné en détail le cas du DMSO. L'étude de mélanges binaires DMSO 40% / cosolvant 60% a mis en évidence des effets de synergie notables entre le DMSO et les éthers, les cétones, les composés chlorés ou les hydrocarbures aromatiques.

Cependant, il faut souligner que l'évaluation du pouvoir décapant est une mesure subjective dépendant de nombreux facteurs (opérateur, vieillissement de la peinture, procédure d'application). C'est pourquoi, dans une seconde étape, nous avons essayé de corrélérer le pouvoir décapant à des propriétés physico-chimiques telles que le mouillage des feuil, le gonflement de films libres (mesuré par gravimétrie) et la cinétique de diffusion des solvants à travers des films (étudié par IRTF couplé à l'ATR et par mesures de sorption).

Ces expériences nous ont permis de montrer que le phénomène de mouillage ne joue pas un rôle prépondérant dans le processus de décapage. En revanche, le gonflement et la cinétique de diffusion des solvants ont pu être corrélés au pouvoir décapant.

C'est ainsi que les caractéristiques physico-chimiques nécessaires pour qu'un solvant soit efficace ont été identifiées :

- 1) les solvants doivent avoir des paramètres de solubilité ( $\delta_d$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_p$ ) proches de ceux du liant de façon à favoriser son gonflement et à induire l'apparition de contraintes mécaniques au niveau de l'interface feuil/subjectile.
- 2) le volume moléculaire apparent des molécules de solvants doit être le plus faible possible ( $\leq 85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) afin de favoriser une diffusion rapide du mélange décapant.
- 3) la polarité, l'acidité ou la basicité de certains composés jouent le rôle d'activateur en clivant certaines liaisons covalentes du liant et en facilitant la rupture des liaisons adhésives feuil/subjectile.

L'étude de la cinétique des solvants à travers des films de peintures a été effectuée par trois méthodes : résonance, IRTF-ATR, mesures de sorption par gravimétrie. Les deux dernières techniques nous ont permis de démontrer, sans équivoque, les effets de synergies entre le DMSO et certains cosolvants (éthers, hydrocarbures aromatiques, chloroalcanes). Ces synergies ont été expliquées sur une base moléculaire par une dissociation des molécules de DMSO en molécules individuelles plus petites et plus mobiles. Cette interprétation est renforcée par l'apparition dans le spectre IR du DMSO d'une bande caractéristique des molécules de DMSO libres.

D'autre part, nous avons interprété ces résultats par deux théories : la théorie de Hildebrand et la théorie de Hansen. Ces approches sont insuffisantes pour expliquer le comportement particulier de certains solvants ou mélanges de solvants. Nous avons, pour cette raison, eu recours à une autre représentation, le paramètre de Dimroth  $E_T30$  en fonction du paramètre de Hildebrand  $\delta_H$ . Cette représentation présente un bon pouvoir prévisionnel de l'efficacité de décapage d'un mélange.

Au terme de cette étude, il apparaît donc que le DMSO, solvant faiblement toxique et ininflammable dans les conditions d'utilisation, associé à des cosolvants adéquats constitue une excellente alternative au dichlorométhane pour servir de base à de nouveaux décapants respectueux de la réglementation et de l'environnement.

Lors des tests de décapage, nous avons constaté que certains solvants comme les solvants acides (acide acétique et formique) et surtout le benzaldéhyde, présentaient un

comportement particulier. Une étude approfondie du décapage par ces solvants nous a montré qu'ils agissaient selon un mécanisme plutôt chimique que physique. En effet, les composés acides agissent par clivage des liaisons esters ou éthers présentes dans les liants. Nous avons également montré sans ambiguïté que l'oxydation du benzaldéhyde était nécessaire au déclenchement de son action décapante. Toutefois, nous n'avons pas pu déterminer avec certitude la nature de l'espèce active (acide perbenzoïque, radical benzoyle, radical perbenzoate ou acide benzoïque).

Enfin, pour tenir compte de la tendance actuelle visant à diminuer les quantités de solvants dans les produits formulés, nous nous sommes intéressés dans une dernière étape à la formulation de systèmes décapants à base aqueuse : formulations brevetées, émulsions à base de DMSO et/ou benzaldéhyde et de microémulsions à base de dichlorométhane.

Les différents essais réalisés à partir de formulations choisies dans les brevets n'ont pas tous donnés les résultats escomptés. En fait, seules les formulations à base de dichlorométhane ou de NMP sont efficaces sur une peinture glycérophthalique, ce qui est peu surprenant vu leur action en tant que solvants purs.

Les résultats obtenus avec les microémulsions, à base de dichlorométhane, de dodécylsulfate de sodium (SDS), de butanol-1 et d'eau, sont extrêmement encourageants si l'on tient compte du faible pourcentage en dichlorométhane pour obtenir une bonne efficacité par rapport aux solvants purs. Cependant, l'objectif étant d'éliminer le dichlorométhane, nous avons essayé de concevoir de nouvelles microémulsions à base d'alcool benzylique, d'anisole, de SDS ou de dodécylbenzène sulfate de sodium. En raison de la difficulté pour obtenir des domaines d'existence monophasiques suffisamment étendu, nous nous sommes orientés vers les émulsions à base d'eau, de DMSO et/ou de benzaldéhyde et de décylméthylsulfoxyde (sulide).

Nous avons ainsi remarqué que le décylméthylsulfoxyde (sulide) en mélange aqueux avec du DMSO, du benzaldéhyde ou un mélange DMSO 80% / benzaldéhyde 20%, accélère la cinétique de décapage sur la peinture glycérophthalique mais la ralentit sur la peinture époxy. En outre, il a la propriété de protéger le support métallique de la corrosion. D'autre part, nous avons observé un effet de synergie fulgurant entre l'eau et le benzaldéhyde, accentué par l'addition de benzoate de sodium. En effet, des mélanges 70% eau / 30% benzaldéhyde et 70% eau / 25% benzaldéhyde / 5% benzoate de sodium commencent à décapier une peinture époxy respectivement au bout d'une heure dix et d'une heure. Ils agissent aussi rapidement que la NMP (une heure et trente minutes) ou d'un mélange à base de solvants organiques DMSO/anisole/xylène/EMP (une heure).

Cette étude nous a donc permis de développer plusieurs concepts originaux de décapage, de mettre au point des tests applicatifs et des techniques d'investigations originales et de développer des formulations aqueuses. Les résultats obtenus ont apporté une

contribution notable tant à la compréhension du mécanisme d'action des décapants solvantés qu'à la formulation de décapants aqueux, ils méritent cependant d'être approfondis.

En effet, les deux secteurs d'application plus particulièrement abordés dans cette thèse (secteur grand public et aéronautique) ont trouvé des solutions alternatives relativement satisfaisantes au niveau du décapage. En revanche, le secteur bâtiment, qui recourt encore aux décapants à base de dichlorométhane, représente un marché important (les façades doivent être régulièrement remises en peinture après un décapage obligatoire) et très exigeant (garantie décennale). Les professionnels de ce secteur souhaitent mettre en oeuvre des solutions de substitution dans les toutes prochaines années. La faible réticulation des peintures à base de latex utilisées dans ce secteur influence considérablement leurs comportements vis à vis des solutions décapantes. Ainsi, avec des peintures très réticulées (glycérophthalique ou époxy), le gonflement du réseau macromoléculaire induit des tensions telles que le film se fragmente en écailles alors que les peintures latex gonflent sans se rompre.

En conséquence, les méthodes d'investigation (tests applicatifs, gonflement, diffusion suivie par IRTF-ATR) mises au point dans cette étude devront être adaptées pour tenir compte de cette particularité. Il serait également souhaitable de développer deux autres techniques d'investigation : la pervaporation des solvants de façon modéliser la cinétique de diffusion des solvants et des tests de pelage afin d'étudier l'étape de désadhésion feuil/subjectile, processus "élémentaire" n'ayant pas été abordé lors de cette étude.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. Paint and varnish removers.  
R.S Downing; *Encyclopedia of Chemical Technology*; 2nd Ed., Ed. Kirk-Othmer; Wiley, New York; **14** (1967), 485-493.
2. Nouvelles techniques de décapage des avions.  
P. Laperrousaz; *L'Usine Nouvelle*; (4 juil. 1991).
3. Décapage de peintures face à l'environnement.  
J. Halbartschlager, H. Kohler.
4. The mechanism of paint stripping.  
S. Spring; *Met. finish.*; **57 (4)** (1959), 63-67.
5. Relative efficiencies of chlorinated solvents and primary solutions.  
B. Berkeley, D. Schoenholtz; *Soaps chem. spec.*; **31 (9)** (1955), 166-169, 213.
6. Paint and varnish removers.  
A. Williams; Noyes data corporation, New-Jersey; (1972).
7. Paint and varnish removing composition.  
J. Lewy; Patent BRIT 357,184; (20 June 1929).
8. Paint and varnish removers.  
W.R Wallarnee; *Encyclopedia of Chemical Technology*; 3rd Ed., Ed. M. Grayson, D. Eckroth; Wiley, New-York; **16** (1981), 762-768.
9. The formulation of industrial paint removers.  
W.F Daggett; *Paint Manuf.*; (Feb. 1956), 45-50.
10. Directive européennes 93/72/CEE.
11. Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses. Guide de classification et d'étiquetage.  
Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Cahiers de notes documentaires N°155 ND 1961, (2ème trimestre 1994), 195-204.
12. Les composés organo-volatils.  
Ministère de l'environnement; *Programme français et directives européennes*, (Octobre 1994).
13. Décret 88-1231
14. What you should know about paint strippers.  
E. Jorczyk; *Ind. Finish.*; **45 (10)** (1969), 28-31.
15. Non-flammable paint strippers. Part III Activators, Thickeners, Evaporation retarders.  
B. Berkeley, D. Schoenholtz, J.P. Sheety; *Soaps chem. spec.*; **32 (11)** (1956), 149-153.
16. Considerations in the selection and use of paint strippers.  
G. Handley; *Prod. Finish. (London)*; **28 (12)** (1975), 9-14.
17. Des microbilles pour décapier les avions.  
M.M. Sev; *L'usine Nouvelle*; N°2248 (2 déc. 1991).
18. Technostrip, la réponse au décapage des gros porteurs.

- Centre Industrie et Intech Aeronautics; *Galvano-Organo Trait. surf.*; **43** (Fév. 1994), 131-135.
19. Paint stripping updated.  
R. Sizelove; *Ind. Finish.*; **48 (44)** (Oct. 1972).
  20. Non-flammable paint strippers. Relative efficiencies of chlorinated solvents and primary solutions.  
B. Berkeley, D. Schoenholz, J.P. Sheety; *Soaps chem. spec.*; **31 (10)** (1955), 174-179.
  21. Non-flammable paint strippers.  
B. Berkeley, D. Schoenholz, J. Adams; *Soaps chem. spec.*; **32 (5)** (1956), 175-178, 221-223.
  22. Non-flammable paint strippers. Part II.  
B. Bekerley, D. Schoenholtz, J. Adams; *Soaps chem. spec.*; **32 (6)** (1956), 175-180.
  23. Traitement et recyclage des eaux de décapage des peintures.  
*Galvano Organo (Paris)*; (27 mars 1995).
  24. Paint remover composition.  
L.E. Kuentzel; Patent US 2,507,983 (1950).
  25. Paint stripper compositions containing N-methyl-pyrrolidone, aliphatic hydrocarbons and aromatic hydrocarbons.  
C.J. Sullivan; Patent US 5,015,410 (Mai 1991).
  26. Nouveaux décapants peintures à base de DMSO.  
J.P. Lallier; *Double Liaison*; **467-468** (1995); 25-28.
  27. A spectroscopy study of a paint stripper mixture.  
M.F. Fox, I.D. Robinson; *Chem. Ind.*; (march 1970), 337-338.
  28. P. Markow, J. Cramer; *J. Chem. Educ.*; **60 (12)** (1983), 1078-1079.
  29. Etude qualitative et quantitative des sources diffuses de solvants chlorés.  
*L'actualité Chimique*; (Juil./Août/Sept. 1993), 69-79.
  30. Coating removers for process of recycling of polypropylene moldings.  
I. Makoto, T Kasunari, U. Noburu, A. Tetsuo; Patent JP 06065533 A2 (Mars 1994).
  31. Paint stripping composition.  
J.P. Lallier, P. Marie; Patent EP 490726 A1 (Juin 1992).
  32. Water-based alkaline coating removers.  
S. Tsuru, K. Yoskino, N. Betsumiya; Patent JP 02274735 A2 (Nov. 1990).
  33. Solvent mixture for removal of paints.  
P. Slama, M. Podesva, O. Absolon; Patent CS 178520 (Mai 1979).
  34. Water-reducible coating removers containing N-methyl-pyrrolidone.  
C.J. Sullivan; Patent US 5232515 A (Août 1993).
  35. Non polluting paint removers.  
D. Brailsford, M. Ivor; Patent WO 9205224 A1 (Avril 1992).
  36. Water-based paint stripper and varnish remover for wood.

- W. Walsh; Patent EP 389829 A1 (Oct. 1990).
37. Paint stripping compositions and methods of using them especially for removing paint from metal surfaces of aircraft.  
D. Elbert; Patent EP 376687 A2 (Juil. 1990).
  38. Paint stripping compositions.  
J.P. Lallier, S. Fouquay; Patent FR 92-06639 (Juin. 1992).
  39. Oragano-soluble hydroxypropyl methylcellulose ethers useful as thickeners for paint strippers.  
M.J. Jackson; *Res Discl*; **275** (1987), 176.
  40. Water-based coating removers with low toxicity and content of volatile organic compounds.  
B. Berry, W. Grobbel, J. Williams; Patent EP 355763 A2 (Feb. 1990).
  41. Vegetable oil-based paint removing compositions.  
A. Taylor; Patent US 5310496 A (Mai 1994).
  42. Activating acidified N-methyl-pyrrolidone for paint removers.  
F. Fusiak, K. Narayaman; Patent US 5049300 A (Sept. 1991).
  43. Biocompatible paint strippers and aircraft cleaners.  
K. Baburao; Final Report N° IITRI-C6134-6, Naval Air Systems Command, (december 30, 1968).
  44. Studies of parameters affecting the interfacial bond strength of difficult to remove linear polyurethane aircraft paint systems.  
K. Baburao; U.S. Nat. Techn. Inform. Serv., AD Rep., N°870907. Avail. NTIS From : Govt. Rep. Announce. (US); **72 (6)**, (1972), 82.
  45. Contribution de la méthodologie de la recherche expérimentale à l'élaboration de matrices uniformes : Application aux effets de solvants.  
M. Sergent; Thèse de Doctorat; Université d'Aix-Marseille, (1989).
  46. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters.  
A.F.M. Barton; 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton; (1981).
  47. Solvents and solvent effects in organic chemistry.  
C. Reichardt; 2nd Ed.; VCH, Weinheim, (1988).
  48. Spectres de vibrations du diméthylsulfoxyde et du diméthylsulfoxyde-d<sub>6</sub>.  
M.T. Forel, M. Tranquille; *Spectrochim. Acta Part A: mol. spectrosc.*; **26A**, (1970), 1023-1024.
  49. Phénomènes d'interface; agents de surface. Principe et modes d'action.  
J. Briant; Ed. Technip, (1989).
  50. Extraction de composés d'arome par pervaporation..  
T. Lamer; Thèse de Doctorat; Université de Bourgogne, (1993).
  51. Polymères en solution.

- J.P. Vairon; *Techniques de l'ingénieur, Matériaux non métalliques*; **AM1**, (1993), A 3050.
52. Thermodynamique des paramètres de solubilité.  
A. Toussaint, conférence donnée à Paris à la Société française de Chimie Groupe Formulation et Formation, (9 sept. 1994).
53. Solubility of polymer.  
R.A. Orwoll, *Encyclopedie of Polymer Science and Engeneering*, 2nd Ed., Wiley-Interscience; **15**, (1989), p 350-395.
54. Thermodynamique des polymères en solution.  
G. Champetier, R. Buvet, J. Néel, P. Sigwalt, *Chimie Macromoléculaire*, Hermann, (1972), p 3-21.
55. Diffusion of organic solvents into PU network from swelling measurements.  
S.B Harogopad, U.S Aithal, T.M Aminabhavi; *J. Appl. Polym. Sci.*; **42**, (1991), 3267-3270.
56. Kinetic and thermodynamic study on the sorption of liquid by polymer films.  
T.M Aminabhavi, S.B Harogopad; *J. Chem. Educ.*; **68 (4)**, (avril 1991), 343-346.
57. The mathematics of diffusion.  
J. Crank; Oxford University Press London, (1956).
58. Phénomènes de transports.  
M. Gerl; *Techniques de l'ingénieur, Sciences fondamentales*; **AF3**, (1976), A247,1.
59. Measurement of diffusivity of organic solvents through polymer membranes.  
U.S. Aithal et T.M. Aminabhavi; *J. Chem. Educ.*; **67 (1)**, (Janvier 1990), 82-85.
60. Permeation and diffusion of environmental pollutants through flexible polymers.  
L.N. Britton, R.B. Ashman, T.M. Aminabhavi, P.E. Cassidy; *J. Appl. Polym. Sci.*; **38**, (1989), 227-236.
61. Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes.  
S.B. Harogopad et T.M. Aminabhavi; *J. Appl. Polym. Sci.*; **42**, (1991), 2329-2336.
62. ATR spektroskopische Untersuchung des diffusions und sorptions Verhaltens von Polyethylenfilmen fur verschiedene Flussigkeiten.  
K. Hemmelmann et H. Brandt; *Exp. Tech. Phys.*; **34 (6)**, (1986), 439-446.
63. Bestimmung diffusionspezifischer Parameter mit Hilfe des IR-ATR Spektroskopie.  
H.Brandt et P. Rieger; *Exp. Tech. Phys.*; **32 (5)**, (1984), 413-416.
64. Use of internal reflection spectroscopy for investigation of diffusion in polymer films.  
V.Y. Popv, B.N. Tarasevich et V.A. Momotenko; traduit de *Vestn. Mosk. Univ., Khimiya*; **31(N°6)**, (1976), 721-725.
65. An investigation of liquid penetration through solid phase by attenuated total reflection spectroscopy (ATR).  
A. Trifonov, P. Nikolov, D. Kolev et I. Tsenov; *Phys. Stat. Sol.*; (**a**)**27**, (1975), 135-140.
66. Diffusion de l'anhydride maléique à travers des polymères fondus.

- T. Dieckman; Centre de Recherche d'Elf-Atochem (Cerdato); projet 999923, (1988).
67. La pervaporation : une nouvelle technique de fractionnement des mélanges liquides. Aspects physico-chimiques du procédé.  
J. Néel et R. Francois; *J. Chim. Phys.*; **85 (N°2)**, (1988), 293-308.
68. Bases physico-chimiques de la pervaporation.  
J. Néel; Conférence donnée à Lille dans le cadre de l'enseignement du DESS de chimie de Formulation; (1995).
69. Analyse quantitative par spectrométrie moyen IR par transformée de Fourier.  
N. Dupuy, Thèse; Université de Lille, (1993).
70. Etude par spectroscopie IRTF-ATR de l'action d'un décapant alcalin.  
N. Ikita, T. Monde, T. Satonaga, I. Abe, T. Hirashima; *Chem. Express*; **2 (4)**, (1987), 237-240.
71. Etude de l'action des décapants alcalins hydrosolubles par spectrométrie IRTF.  
I. Monde, T. Satonaga; traduit de *Kagaku to Kôgyô (Osaka)*, **61(9)**, (1987), 357-362.
72. Structure et morphologie des polymères.  
H. Suty, Centre de Recherche d'Elf-Atochem (CERDATO), projet 999916, (1986).
73. Method for removing resinous or rubber deposits with organic peroxides.  
J. Ritzi; Patent US 36 54940, (1972).
74. Aqueous liquid or pasty compositions for removing paints and adhesives.  
H. Scheidel, A. Haller, Patent DE 4208753 A1, (1993)
75. Waterborne solvent strippers containing dibasic ester and thickening agent for removing coatings.  
M. Van de Mark; Patent US 4956115 A, (1990).
76. Aqueous stripping composition containing peroxide and water soluble ester.  
G. Wilkins, F. Fusiak; Patent US 5215675 A, (1993).
77. Aqueous composition for removing coating.  
R. Pokorny; Patent US 49 27556 A, (1990).
78. Aqueous composition for removing coating.  
R. Pokorny; Patent EP 29 4041 A2, (1988).
79. Removers for polyurethane coatings.  
N. Mitsuhide, C. Tetsuto; Patent JP 05185025 A2, (1993).
80. Agents for removing epoxy resins.  
S. Osamu; Patent JP 04 0306272 A2, (1992).
81. Coating removers and their use.  
R.C. Wolbers; Patent US 4986936 A, (1991).
82. Paint removers for synthetic resin paints.  
M. Yukihsa, O. Yasuaki; Patent JP 06073318 A2, (1994).
83. Composition and processes for degradation of resin coating.  
K. Atsuh, A. kaoru, N. Hiroki; Patent JP 05009420 A2, (1993).

84. Organic solvent stripper composition.  
A.G. Storwin; Patent EP 144151 A1, (1985).
85. Composition for removing acrylic based coatings.  
P. Brocklehurst, P.G. Taylor; Patent US 3932317, (1976).
86. Paint stripping and electropolishing solution.  
S.E. Kenneth; Patent GB 1190577; (1970).
87. Paramètres de solubilité et propriétés physico-chimiques des solvants.  
M. Chastrette, Conférence donnée à Paris à la Société Française de Chimie Groupe Formulation et Formation; (9 sept. 1994).
88. Composition aqueuse pour la dispersion de substances hydrophobes applicables notamment au nettoyage d'objets souillés par une peinture ou similaire.  
J.C. Gautier, F. Lanore; Fr. Patent 2551766, (sept. 1983).
89. Etude de microémulsions Eau-Dichlorométhane : diagramme de phases, viscosité, propriétés électrochimiques.  
A. Berthod, J. Georges; *J. Chim. Phys.*; **80 (2)**, (1983), 245-249.
90. La sociologie moléculaire et les produits tensioactifs.  
A. Lattes, I. Rico; *Pour la science*; N°173, (mars 1992), p 44-50.

