

50376
1995
415

N° d'ordre

Thèse confidentielle jusqu'au 12/9/97

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

Nicolas de CALMES

COMPORTEMENT DE L'OXYDE DE TITANE DANS LA CATAPHORESE

Soutenue le 12 Septembre 1995

Devant le jury composé de

MM A. LABLACHE-COMBIER
A. FOISSY
G. TERSAC
C. SPRIET
J. M. AUBRY
D. HUCHETTE
B. SCHMITT

Président
Rapporteurs

Examineurs

SCD LILLE 1



D 030 191957 8

PLAN

CHAPITRE I	INTRODUCTION GENERALE	Page 2
CHAPITRE II	LES PEINTURES ELECTRODEPOSABLES	5
	<i>II 1 LA PATE DE BROYAGE</i>	6
	II.11 Le broyage (dispersion du pigment)	8
	II.111 <i>Formulation d'une peinture</i>	8
	II.112 <i>Evaluation de l'état de dispersion</i>	10
	II.12 Le pigment et les charges	12
	<i>II.2 LE BAIN</i>	13
	II.21 Formulation du bain	13
	II.211 <i>Les paramètres importants du bain</i>	13
	II.212 <i>Influence des solvants</i>	13
	II.22 Composition du liant principal	15
	II. 221 <i>Formulation du liant cationique</i>	15
	<i>II.3 MONTAGE DE CATAPHORESE</i>	16
	II .31 Le poste d'application	16
	II.32 Les appareils de contrôle	17
	<i>II.4 LE MECANISME D'ELECTRODEPOSITION</i>	18
	<i>II.5 LES FACTEURS IMPORTANTS DE LA CATAPHORESE</i>	19
	II.51 Les paramètres d'application	19
	II.511 <i>La sédimentation</i>	19
	II.512 <i>Le pouvoir de pénétration</i>	21
	II.513 <i>L'épaisseur du film</i>	21
	II.514 <i>La déposition du film</i>	23
	II.515 <i>Le circuit d'anolyte</i>	24
	II.516 <i>L'ultra-filtration</i>	25
	II.52 Les conditions opératoires	25
PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE II		27
CHAPITRE III PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES PEINTURES ELECTRODEPOSABLES		37
	<i>III.1 LA RESINE</i>	37
	III.11 la chimie de la résine	37
	III.111 <i>La résine époxyde</i>	38
	III.112 <i>La neutralisation</i>	41



III.113	<i>L'agent de réticulation</i>	41
III.114	<i>Le solvant</i>	42
III.12	Comportement rhéologique de la résine	43
III.121	<i>Influence de la dilution par l'eau</i>	43
III.122	<i>Analyse rhéologique de la résine</i>	44
III.123	<i>Influence de la force ionique</i>	46
III.13	Paramètres de solubilité de la résine de broyage	50
III.131	<i>Rappels théoriques</i>	51
III.132	<i>La solubilité de la résine</i>	54
III.2	L'OXYDE DE TITANE	58
III.21	Fabrication de l'oxyde de titane	58
III.211	<i>Le procédé au sulfate</i>	58
III.212	<i>Le procédé au chlore</i>	59
III.213	<i>L'enrobage minéral et organique</i>	59
III.214	<i>Description des facteurs influençant l'enrobage</i>	61
III.22	Caractérisation de l'oxyde de titane	63
III.221	<i>Le potentiel Zéta</i>	63
III.222	<i>Les courbe viscosité/pH</i>	72
III.223	<i>Influence du solvant sur la vitesse de sédimentation</i>	77
PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE III		87
CHAPITRE IV INTERACTION ENTRE LE PIGMENT ET LE MILIEUX DE DISPERSION		93
IV.1 LE MECANISME D'ADSORPTION DE LA RESINE SUR L'OXYDE DE TITANE		93
IV.11	Les mécanismes de stabilisation	93
IV.111	<i>Les facteurs de déstabilisation</i>	93
IV.112	<i>La stabilisation électrostatique</i>	95
IV.113	<i>La stabilisation stérique</i>	98
IV.114	<i>L'adsorption du polymère</i>	99
IV.12	Les isothermes d'adsorption	107
IV.121	<i>l'analyse du carbone</i>	107
IV.122	<i>l'analyse de l'azote</i>	110
IV.123	<i>l'analyse de l'hydrogène</i>	111
IV.13	Les paramètres influençant l'adsorption	112
IV.131	<i>Influence du pH</i>	112
IV.122	<i>Influence de la force ionique</i>	114
IV.133	<i>Influence du solvant</i>	115
IV.2 L'ENCAPSULATION DU PIGMENT		118
IV.21	Le potentiel zéta	117
IV.22	Les courbes viscosité pH	119
IV.23	La microscopie électronique à transmission	121

IV.3 INFLUENCE DE L'ENROBAGE PIGMENTAIRE SUR LES PERFORMANCES DE LA PEINTURE	125
IV.31 Modification de l'enrobage de l'oxyde de titane.	125
IV.311 Réalisation des pigments	125
IV.312 Influence de la silice sur le comportement du pigment dans la peinture	126
IV.32 Influence du type de l'alumine sur les performances d'une peinture électrodéposable	127
IV.321 Description d'un pigment industriel	127
IV.322 Préparation des pigments expérimentaux	129
IV.323 Le protocole d'enrobage	132
IV.324 Analyses des réponses obtenues pour l'enrobage	133
IV.325 Analyses du comportement des pigments dans la cataphorèse	138
IV.326 Conclusion du plan d'expériences	143
PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE IV	144
CHAPITRE V CONCLUSION GENERALE	157
CHAPITRE VI BIBLIOGRAPHIE	161

Ce travail, s'est déroulé dans le cadre d'un contrat CIFRE grâce à une collaboration entre le Laboratoire de Chimie de Formulation de l'Université de LILLE, le Laboratoire d'Electrodéposition de la Société PPG et le Laboratoire du Service Applications et Développements de la Société TIOXIDE EUROPE.

Je remercie la société TIOXIDE EUROPE pour les moyens qu'elle a mis à ma disposition.

Je tiens à exprimer à Madame C. Spriet directrice du Laboratoire Applications et Développements de TIOXIDE EUROPE (Fr), ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle elle m'a accueilli dans son laboratoire et la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet de thèse.

J'associe à ces remerciements Monsieur D. Huchette directeur du Laboratoire du Service Applications et Développements de TIOXIDE EUROPE (UK), pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et l'aide qu'il m'a fourni au sein de son laboratoire.

Je tiens également à remercier Monsieur A. Gibb ingénieur de la société TIOXIDE EUROPE, pour les précieux conseils, l'enthousiasme et le soutien qu'il m'a fourni au début de ce travail.

Que Monsieur le professeur J.M Aubry trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Durant toutes ces années, vous avez su me faire profiter de vos conseils judicieux pour me permettre de progresser dans ce travail de recherche et le mener à terme.

Je tiens également à remercier Monsieur C. Pierlot maître de conférence à l'USTL pour les analyses qu'il a bien voulu effectuer me permettant d'avancer dans ce travail.

Je remercie également Monsieur V. Ken Coordinateur Européen du laboratoire électrodéposition de la société PPG ainsi que Monsieur B. Schmitt ingénieur du laboratoire électrodéposition de la société PPG pour leur accueil et la disponibilité dont ils ont fait preuve à l'occasion de mon stage, au sein du laboratoire électrodéposition de la société PPG.

Qu'il me soit également permis de remercier les collègues et le personnel des laboratoires de recherche et développement, du laboratoire d'analyse et le personnel du laboratoire applications et développements pour leur accueil et l'aide qu'ils m'ont fourni durant cette thèse.

I INTRODUCTION GENERALE

Depuis des temps immémoriaux, les propriétés décoratives et protectrices des peintures ont été mises à profit par les sociétés humaines. Actuellement, on s'efforce de mettre au point des formulations conduisant à des peintures associant ces deux qualités. La qualité du revêtement final ne dépend pas uniquement du film de peinture mais également pour une large part, des caractéristiques des supports, du type de matériel d'application et des contraintes industrielles. Nous distinguerons quatre types de peintures, émulsions, solvants, poudres et électrodéposables.

Dans l'industrie et particulièrement dans le monde automobile, l'électrodéposition constitue une méthode de choix pour obtenir une protection efficace contre la corrosion¹. En effet, les produits en acier sont exposés² à de nombreuses agressions extérieures et si l'on désire augmenter la résistance au gravillonnage, au sable, aux sels et à la corrosion perforante, l'électrodéposition conduit aux meilleurs résultats.

Le principe de l'électrodéposition consiste à provoquer sous l'influence d'un champ électrique le dépôt d'un édifice colloïdal chargé, formé d'un ensemble pigment/résine/eau sur l'électrode de signe opposé². Si l'édifice est de charge positive, on parlera de cataphorèse³ et s'il est de charge négative, d'anaphorèse⁴.

Parmi toutes les techniques d'application des peintures, l'électrodéposition est un procédé particulièrement performant, bien adapté à un usage industriel ; il permet en particulier:^{3,4}

- * l'automatisation du système,
- * une grande rapidité d'application,
- * une efficacité améliorée car toutes les parties à protéger sont recouvertes y compris les plus cachées,
- * une perte de peinture à l'application réduite au minimum,
- * une bonne résistance à la corrosion, de respecter l'environnement car le solvant principal est l'eau.

L'inconvénient majeur de l'anaphorèse^{1,4,5} par rapport à la cataphorèse est inhérent au principe même de l'application, c'est à dire la dissolution de l'anode entraînant une altération plus ou moins grande de la couche de phosphatation sur laquelle est appliquée la peinture. Tout ceci entraîne une résistance moyenne à la corrosion faisant ainsi de la cataphorèse le seul procédé efficace dans ce domaine.

Le mode d'application n'est pas le seul facteur pouvant faire varier les propriétés anticorrosions. Comme nous le verrons dans le chapitre consacré à la résine, une modification de la structure chimique du polymère entraîne des modifications des propriétés anticorrosions du feuillet de peintures.

Dans la cataphorèse, la sélection d'un pigment est aussi importante que celle de la résine.

Avec la découverte de l'oxyde de titane en 1791 par le père Mc GREGOR⁶ et son exploitation industrielle en 1931, les peintures connurent une évolution rapide dans leurs propriétés physique et chimique. En effet, il a été démontré que l'oxyde de titane a pour fonction principale d'apporter aux peintures l'opacité, la blancheur, le brillant et dans certains cas, de la résistance aux UV.^{7,8,9,10}

Dans la cataphorèse^{11,12}, l'oxyde de titane doit durant la déposition procurer au film une épaisseur suffisante et une résistance électrique suffisamment élevée pour permettre un bon pouvoir de pénétration sur les parties d'une cathode et de lui assurer après séchage une bonne résistance aux gravillonnages. Ces propriétés sont régies par la dimension des particules (généralement des pigments de faible diamètre), l'enrobage pigmentaire^{11,13} et la concentration en volume du pigment dans la peinture¹⁴. L'aspect final du feuil de peinture dépend en grande partie des phénomènes de sédimentation du pigment et des sels solubles relargués par celui-ci.^{1,2}

Enfin, dans le futur les contraintes imposées par le respect de l'environnement vont impliquer une modification importante des formules afin de remplacer le catalyseur à base de silicate de plomb par des systèmes autoréliculables.

Dans le second chapitre nous décrivons la composition et le principe de fonctionnement des peintures électrodéposables au niveau des 3 étapes de leurs mises en oeuvre: la pâte pigmentaire, le bain de cataphorèse et le feuil de peinture après séchage. Nous détaillerons, plus particulièrement les principaux paramètres qui contribuent à ses propriétés et aux techniques d'investigation qui permettent d'évaluer ses performances.

Le troisième chapitre est consacré aux principaux constituants, le liant (la "résine") et le pigment opacifiant (l'oxyde de titane). Après avoir rappelé les modes de préparation de ces composés, nous montrons comment des techniques variées, telles que la rhéologie, l'électrophorèse en veine liquide et la balance de sédimentation, permettent de les caractériser.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéressons à l'interaction entre la résine et le pigment en traçant des isothermes d'adsorption. Puis nous évaluons l'influence de l'encapsulation du pigment sur cette adsorption. Enfin nous la mettons directement en évidence par microscopie électronique à transmission.

Dans le cinquième chapitre, en tenant compte des observations faites dans les chapitres précédents nous établirons le cahier des charges du pigment destiné à l'électrodéposition. Nous en profiterons pour évaluer l'influence des enrobages de silice et d'alumine sur les performances pigmentaires dans les peintures.

L'essentiel du travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'initiative et dans les laboratoires de la société TIOXIDE EUROPE. En plus de la compréhension des mécanismes

physico-chimiques mis en jeu à l'interface de l'oxyde de titane, cette société nous a fixé un certain nombre d'objectifs techniques que nous devons rappeler.

En premier lieu il fallait monter un laboratoire d'électrodéposition qui devait disposer

:

- * du matériel de broyage nécessaire à la mise en oeuvre d'une peinture électrodéposable,
- * d'un appareil permettant l'application de ces peintures et ceci dans des conditions optimales de sécurité.
- * de tout le matériel d'analyse permettant de caractériser au cours des différentes étapes de sa mise en oeuvre une peinture électrodéposable.

Le second objectif concerne l'interprétation des mécanismes de stabilisation et de dispersion du pigment ainsi que l'influence de l'enrobage pigmentaire sur les performances des peintures. Il fallait aussi préciser l'enrobage pigmentaire le plus adapté au système étudié et définir les voies à suivre pour permettre à la société TIOXIDE d'avoir toutes les informations relatives à ce pigment.

Le troisième objectif était de fournir à la société les techniques d'analyse lui permettant de caractériser l'influence de l'oxyde de titane dans l'électrodéposition et dans tous les autres milieux (encres, papiers, plastiques, cosmétiques etc...) auxquels peut être confrontée la société, en tenant compte du matériel dont disposaient les laboratoires.

En utilisant les connaissances dans le domaine pigmentaire, il fallait perfectionner ou concevoir un pigment permettant d'améliorer les performances de celui-ci dans l'électrodéposition. Dans un deuxième temps il fallait évaluer l'influence de la silice et des sels solubles sur l'interaction pouvant exister entre le pigment et la résine.

II LES PEINTURES ELECTRODEPOSABLES

L'emploi étendu de matériaux métalliques et particulièrement du fer, nécessite l'application d'une protection contre la corrosion.¹⁵ Différentes techniques ont été développées pour recouvrir les surfaces métalliques de peintures. Les peintures par pulvérisation ou par trempé assurent une protection faible des surfaces. L'inconvénient² majeur de ces deux types de peinture ne provient pas de leur composition mais plutôt de leur mode d'application qui n'assure pas une couverture homogène de la surface.

L'électrodéposition (anaphorèse) découverte par Reuss en 1809¹⁶ supplanta tous les autres procédés dans le domaine de l'application des revêtements contre la corrosion. En effet pour la première fois, on pouvait peindre une surface de façon uniforme quelque soit la complexité de la pièce à protéger. Ce n'est qu'en 1931 que le procédé fut utilisé de façon industrielle pour le revêtement de boîtes de conserve¹⁶.

Malgré les nombreux avantages de l'anaphorèse, celle-ci ne permettait qu'une protection moyenne contre la corrosion. C'est la société PPG^{17,18} qui améliora le procédé par la mise au point, en 1970, de la cataphorèse. Les avantages de ce procédé par rapport aux précédents sont nombreux. On évite la solubilisation du métal à l'anode et la destruction de la couche de phosphatation. Industrialisé en 1978, ce procédé s'est imposé comme le procédé prépondérant d'électrodéposition.

Il est utilisé principalement pour l'application des couches primaires anticorrosion dans l'industrie automobile¹⁹. Nous avons schématisé dans la figure 1 les différentes couches de peintures appliquées sur les carrosseries¹⁹.

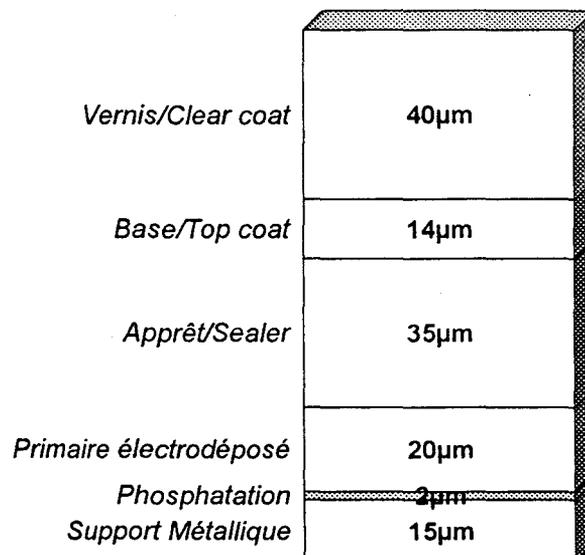


Figure 1 : disposition des couches de peintures recouvrant une carrosserie d'automobile

Le premier traitement que subit la carrosserie automobile est une phosphatation. Celle-ci permet d'augmenter l'adhérence des couches de peinture et d'améliorer la résistance à la corrosion. La phosphatation au zinc est le procédé le plus efficace et le plus répandu. Le processus chimique d'élaboration de la couche est complexe, elle commence par l'attaque superficielle du métal qui conduit à la formation d'hydrogène, à la modification du pH à l'interface métal/solution de traitement, à la sursaturation de la teneur en monophosphate de zinc dissout, à la formation de tri-phosphate de zinc insoluble et à la régénération de l'acide phosphorique. La réaction s'arrête lorsque toute la surface est recouverte d'une couche continue de phosphate. La couche ainsi formée donne, en association avec l'électrodéposition la protection anticorrosion. Pour régulariser la surface afin de lui donner un aspect lisse, on applique un apprêt. Les dernières couches ont pour fonction de décorer et de permettre d'acquérir de l'opacité, de la couleur, du brillant et selon le cas un aspect métallisé. En utilisant les propriétés d'opacité, de brillant et de blancheur de l'oxyde de titane, on peut étendre son utilisation jusqu'à ces couches de finition^{10,20}.

II.1 LA PÂTE DE BROYAGE

Constituée d'un concentré de pigments broyés dans une résine cationique particulière (figure 2), la pâte se présente sous forme d'un liquide épais dont la teinte foncée est obtenue par une pigmentation à base de noir de carbone¹. La préparation d'une peinture électrodéposable est réalisée en mélangeant la pâte pigmentaire à un liant cationique soluble en milieux aqueux voir (figure 3).

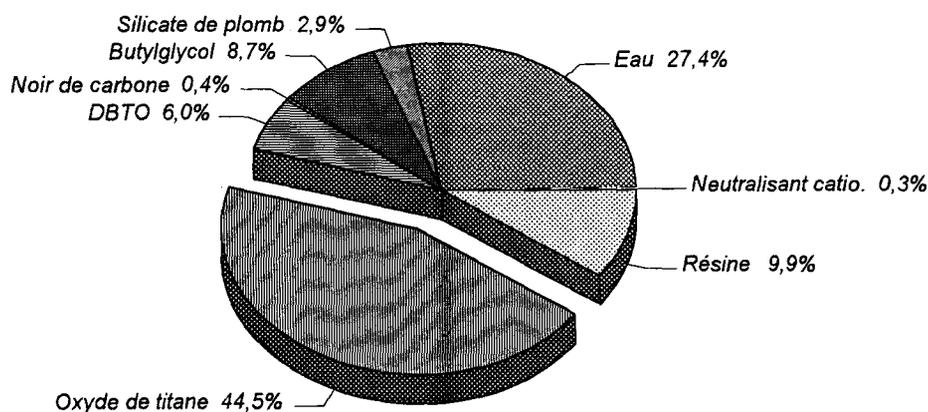


Figure 2 : Composition typique d'une pâte pigmentaire.

Toute résine pouvant conduire à des suspensions stables dans l'eau est donc susceptible d'être utilisée en électrodéposition. De fait, les systèmes aqueux couramment utilisés contiennent^{4,5,21,22} des macromolécules de natures chimiques très variées comme des polyesters, des polymères mélamines, des polymères phénoliques, des polymères acryliques, des polymères époxydes, des polybutadiènes.

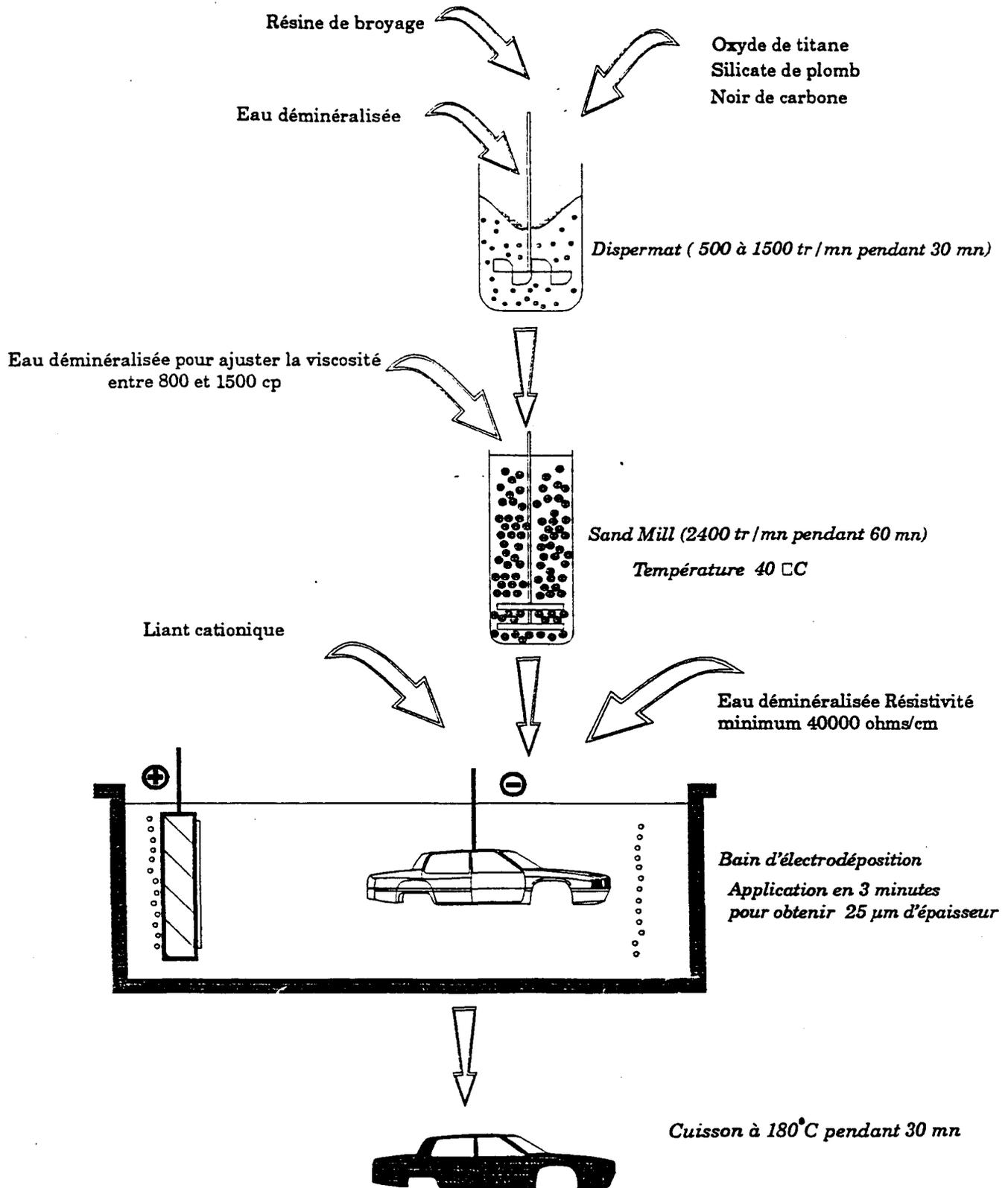


Figure 3 : Préparation et mise en oeuvre des peintures électrodéposables

II.11 Le Broyage (dispersion du pigment)^{24,25}

C'est l'opération la plus importante et la plus complexe car elle nécessite l'obtention d'une dispersion colloïdale dans laquelle doivent coexister une phase organique (Résine) et une phase inorganique (Oxyde de titane).

En fait, il ne s'agit pas véritablement d'un broyage au sens propre du terme, car les particules solides ne sont pas concassées lors du passage dans le broyeur. Il serait plus exact de parler de dispersion des particules solides dans une phase liquide. Les poudres (pigments et charges) ne se présentent pas sous forme de particules isolées séparées les unes des autres, mais au contraire sous l'aspect de "grappes de raisin" comprenant un grand nombre de particules agglomérées. On appelle agrégats les particules associées par leurs faces et agglomérats celles qui sont associées par leurs arêtes (figure 4).

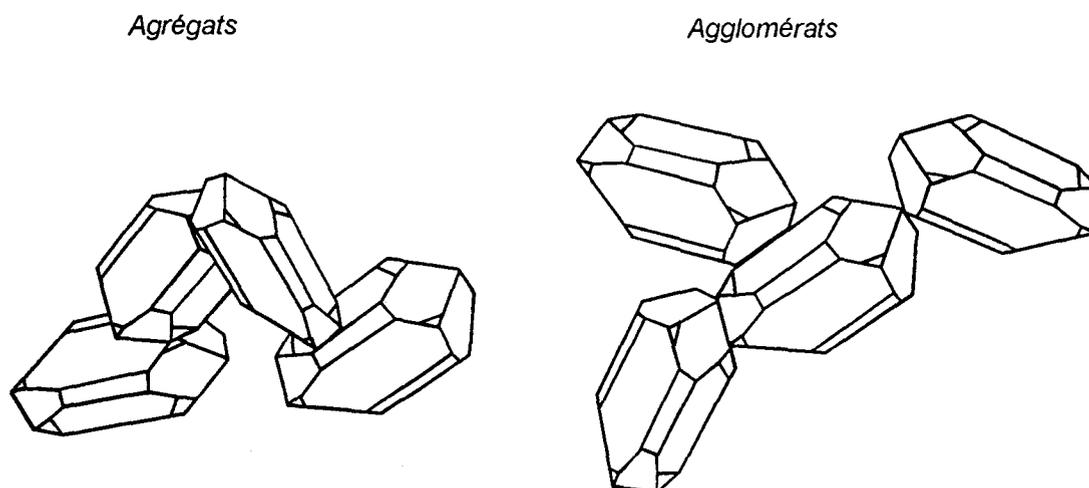


Figure 4 : Association des particules élémentaires d'oxyde de titane

Alors qu'il est pratiquement impossible de réduire les agrégats, les agglomérats pourront être dispersés par des appareils appelés disperseurs. Cette opération fait intervenir trois étapes qui sont la phase de mouillage (remplacement des interfaces pigment/air par des interfaces pigment/liant) l'étape de défloculation (ou désagglomération) jusqu'à ce que le niveau de dispersion soit obtenu et enfin la stabilisation.

II.111 Formulation d'une peinture.²³

a) Le mouillage.

L'origine de la mouillabilité est définie par l'angle θ formé par la surface solide et la tangente à la surface liquide (figure 5), cet angle est appelé angle de contact. Le solide est

parfaitement mouillé lorsque l'angle $\theta = 0$, plus ou moins mouillé si $0 < \theta < 90^\circ$ et qu'il ne mouille pas le solide si $\theta = 180^\circ$.

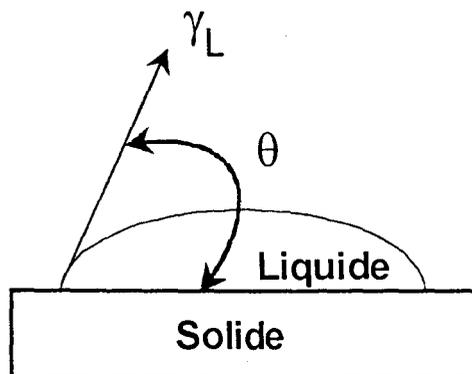


Figure 5 : Mouillage d'un solide par un liquide

b) La dispersion

L'opération de dispersion consiste à pulvériser les agglomérats à l'aide d'une énergie d'origine mécanique. Cette étape est complémentaire du mouillage. Celle-ci a une grande importance, car c'est d'elle que dépend un grand nombre de propriétés du produit fini. C'est à dire dans notre cas la sédimentation du bain ou la floculation de la pâte de broyage. Cette dispersion peut être obtenue soit par collision dans le cas d'un disperseur à bille "Ball-Mill" soit par cisaillement dans le cas disperseur rapide "Cowles" soit les deux en même temps avec un disperseur à sable "Sand-Mill".

Dans notre étude le mouillage sera obtenu par un prémélange au disperseur rapide de type Cowles et la seconde qui correspond à la dispersion des agglomérats de pigments par un disperseur «Sand -Mill». Au cours de ces deux étapes, les phases de dispersion et de mouillage se chevauchent en partie tout en constituant des phénomènes indépendants.

c) La stabilisation.

L'état de dispersion est généralement instable thermodynamiquement et les particules ont tendance à se réassocier au cours du temps. Pour éviter ce phénomène, on stabilise la dispersion pigmentaire par l'addition d'acide ou de base ou par addition de liant.. Dans le premier cas on parlera de stabilisation électrostatique et dans le second cas de stabilisation stérique. Le mécanisme de ces différentes stabilisations sera détaillé dans le chapitre IV.

Les conditions de mise en oeuvre d'une peinture doivent satisfaire à plusieurs critères que nous pouvons résumer ainsi: la protection de l'environnement, la stabilité pigmentaire, la facilité d'application et la limitation des coûts de production. Il apparaît que les systèmes aqueux répondent mieux que les peintures à solvants aux trois critères économie - écologie - application. Il n'en est pas de même pour le bilan énergétique de dispersion et donc le coût de production.

La résine constituant la pâte est une résine époxyde-amine ; ses caractéristiques permettent d'obtenir des effets spéciaux qui sont entre autres la protection anticorrosion. La présence de fonctions hydroxyles contribuera à favoriser le mouillage du pigment et par conséquent la dispersion pigmentaire. La quantité de résine utilisée pour la réalisation du concentré pigmentaire dépend du matériel utilisé, du pouvoir mouillant et de la valeur de prise d'huile des pulvérulents. Ces derniers facteurs sont importants pour le bilan énergétique du broyage.

II. 112 Evaluation de l'état de dispersion.^{24,25}

Les critères de choix d'un broyeur sont liés à l'efficacité et au prix de revient de la dispersion. Tout l'art de l'expérimentateur consiste à prendre en compte simultanément ces deux critères. Jusqu'à présent il n'existe aucune méthode scientifique précise permettant d'obtenir à coup sûr le meilleur compromis.

Il existe néanmoins, une méthodologie empirique qui donne de bons résultats. Il s'agit de la méthode du point d'écoulement de Daniel. Les données fournies pour cette méthode peuvent être utilisées pour déterminer la formulation convenant à un matériel de broyage donné mais aussi pour sélectionner la meilleure combinaison pigment/résine/solvant ainsi qu'à évaluer les performances des différents broyeurs pour une tâche voulue.

La méthode du point d'écoulement, telle qu'elle est décrite dans la littérature, consiste à titrer les matières pulvérulentes avec des solutions de résine à diverses concentrations. Il s'agit d'ajouter une quantité suffisante de la solution de résine pour conduire à la formation d'une boule cohérente avec le pigment, on parlera de "Ball point". Ce point correspond à la formation d'une pâte dans laquelle on a remplacé les interfaces pigment/air par des interfaces pigment/résine. Le titrage continue ensuite jusqu'au point d'écoulement qui a d'avantage d'importance pratique. C'est le titre pour lequel la quantité de solution de résine ajoutée suffit tout juste à former avec le pigment une pâte assez fluide capable d'offrir une viscosité suffisante pour la dispersion du pigment. Pour avoir la meilleure viscosité on réalise des titrages pour des concentrations différentes de résine jusqu'à ce qu'on trouve le titre minimal. Ce point correspond aux conditions optimales d'efficacité du broyeur.

Pour faciliter l'interprétation des phénomènes, il est préférable d'exprimer les résultats des mesures du point d'écoulement par la concentration pigmentaire en volume (CPV humide) de la pâte au point d'écoulement, qui correspond au rapport du volume du pigment sur le volume total exprimé en fonction de la concentration en résine humide. D'après Daniel, ces courbes se classent suivant trois catégories²³:(figure 6)

- * Les bonnes dispersions sont celles pour lesquelles le maximum du point d'écoulement est supérieur à 38 %. La plupart des appareils de broyage disperseront sans difficulté

les pigments des pâtes appartenant à cette catégorie. Afin de limiter les coûts de production, on utilisera de préférence des broyeurs à turbines de type Cowles.

- * Les dispersions moyennes nécessitent d'avantage d'expérience. Le broyage de ces systèmes ne présente généralement aucune difficulté lorsque l'on emploie un broyeur à billes de type Sand Mill. Néanmoins, les durées de broyage requises sont généralement plus longues que celles des bonnes dispersions.
- * Les mauvaises dispersions sont généralement floculantes ce qui réduit considérablement le choix des techniques de broyage. On peut utiliser des broyeurs à billes, mais il faut alors considérer comme inévitable d'avoir à poursuivre le broyage pendant des temps assez longs ($>$ à 1 heure)

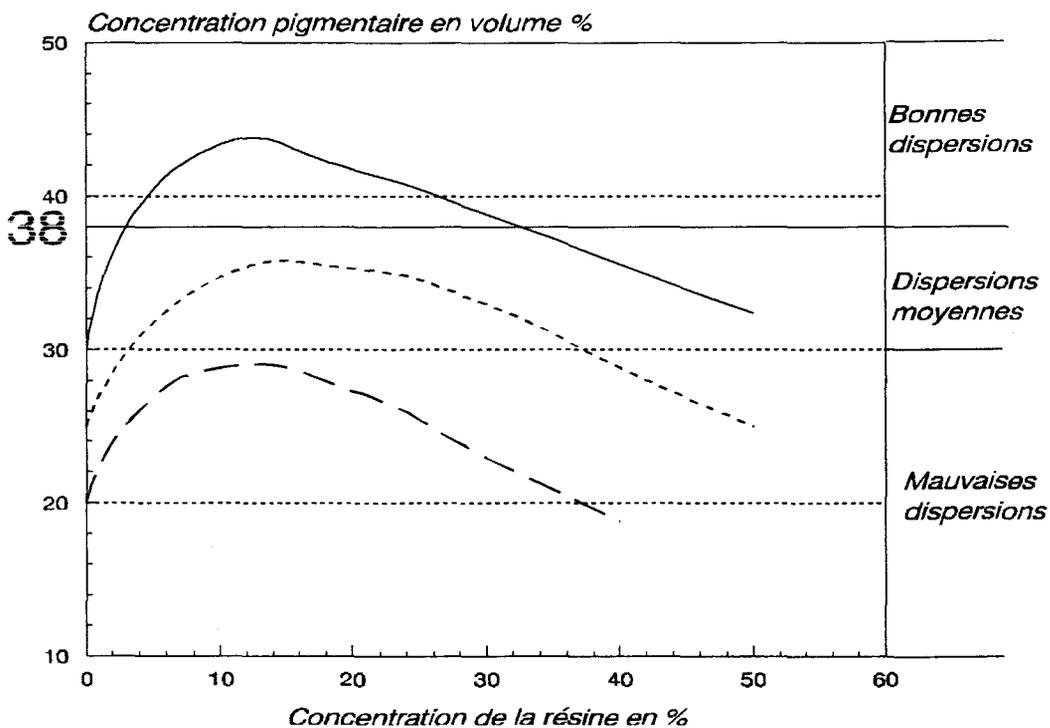


Figure 6 : Classification arbitraire de Daniel

Pour tenter d'améliorer la dispersion du pigment, nous avons recherché par la méthode de Daniel le moyen le plus efficace permettant de disperser le pigment tout en minimisant l'énergie mise en oeuvre. Pour cela, nous avons réalisé la courbe de titrage d'un oxyde de titane enrobé d'alumine par la résine cationique utilisée en électrodéposition.

Nous pouvons observer sur la figure 7 que nous nous situons dans le domaine des dispersions moyennes. Ceci est généralement caractéristique des pâtes ayant un comportement newtonien ou dilatatant. Dans notre cas, la dispersion Sand-Mill semble être la méthode la plus adaptée pour disperser l'oxyde de titane.

On comprend aisément que le choix du disperser est indissociable de celui de la résine et du pigment. En effet, suivant l'état de dispersion, on affecte les caractéristiques d'une peinture électrodéposée comme le brillant, la sédimentation, l'opacité, la floculation etc...

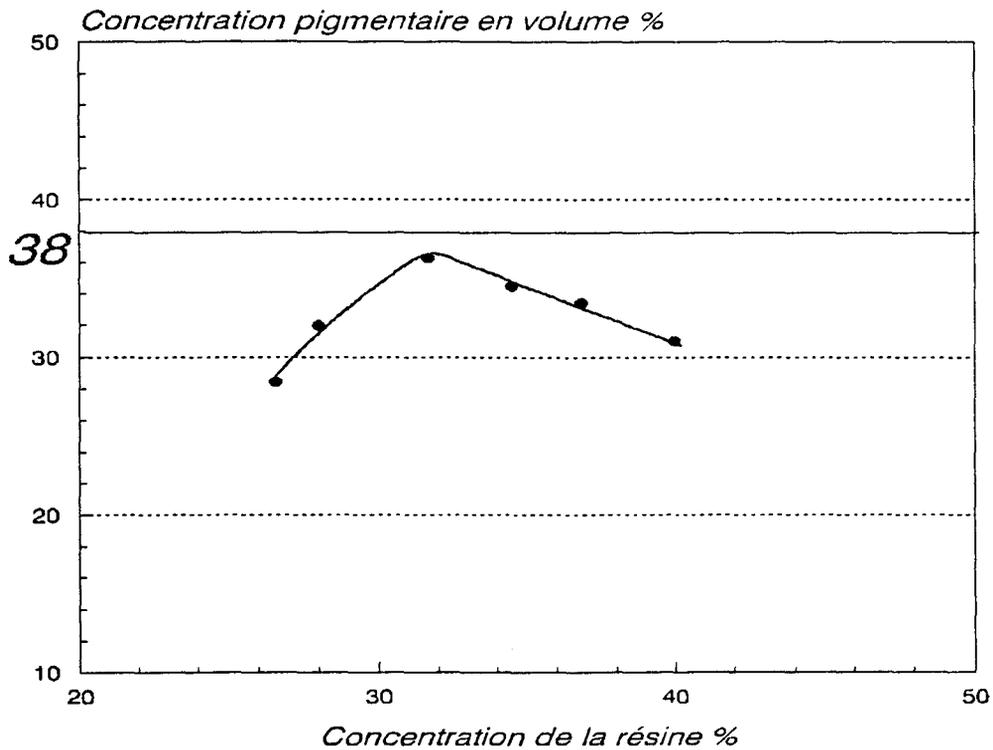


Figure 7 : Courbe d'écoulement de la résine de broyage

II.12 Le Pigment et charges.

Dans la pâte, on incorpore également un certain nombre de matières pulvérulentes ayant chacune un rôle bien déterminé :

* L'oxyde de titane apporte le pouvoir couvrant, la résistance aux chocs et une augmentation du pouvoir de pénétration ¹¹.

* Le noir de carbone joue sur la teinte finale du feuillet de peinture ⁴.

* Le silicate de plomb est un inhibiteur de corrosion des installations. En effet, au pH du bain (6,1), une partie du silicate de plomb passe en solution sous forme d'ions Pb^{2+} . La réaction suivante intervient donc à l'anode et provoque la passivation du fer.



- * L'oxyde de dibutylétain (DBTO) que l'on ajoute sous forme de pâte broyée est le catalyseur de réticulation de la résine. (Sa structure exacte ainsi que son mécanisme d'action restent du domaine du secret de fabrication).

Les caractéristiques de la pâte sont définies par son extrait sec et sa viscosité qui doivent permettre un bon écoulement, tout en évitant la sédimentation de la partie pigmentaire. La pâte d'électrodéposition contient des solvants relativement volatils, son extrait sec est égal à 60 % et doit rester constant pendant 6 mois. Pour les mêmes raisons il est donc nécessaire de contrôler régulièrement la viscosité de la pâte à 20 °C à l'aide d'un viscosimètre de type Brookfield (Rv3, RPM 50) et d'une coupe DIN ou FORD N°4 qui permet de déterminer la vitesse d'écoulement d'un fluide à travers un orifice calibré. En appliquant la méthode AS 028 à notre pâte pigmentaire, on trouve une viscosité Brookfield 1100 centipoise et une vitesse d'écoulement d'environ 110 secondes pour la coupe Ford (AS016).

II.2 LE BAIN

Un bain cationique est toujours formé de l'association d'une pâte et d'une solution de liant cationique (figure 8). La résine de broyage se présente sous la forme d'une pelote statistique contenant un agent de réticulation pouvant être une isocyanate bloquée par un alcool tel que l'hexanol.^{17,18}

II.21 Formulation du bain.

La formule d'un bain cationique dépend de deux paramètres que sont l'extrait sec du bain (25 %) et le rapport pondéral ($P / L=0,3$) entre le pigment et les charges d'une part et les résines qui le constituent d'autre part.

II.211 Les paramètres importants du bain.^{1,2,5}

Les bains formés ont tendance à évoluer au cours de leur utilisation du fait de l'électrodéposition des matières sèches, des réactions électrochimiques qui produisent de l'acide à l'anode mais aussi du vieillissement naturel du bain. Pour contrôler l'évolution du bain, il faut mesurer et maîtriser plusieurs paramètres:

- * Le taux en extrait sec renseigne sur la teneur réelle en matière utile d'un bain de peinture (pigment, résine). Au fur et à mesure de l'électrodéposition sur des pièces métalliques sont appliquées, l'extrait sec décroît. Il convient d'ajouter un complément en pâte afin de conserver cet extrait sec constant. Par ailleurs, l'augmentation de l'extrait sec due à l'évaporation de l'eau doit être compensée par un ajout d'eau.
- * Le pH est un facteur important car il est relié au taux de neutralisation du polymère. Pour une meilleure stabilité, il est maintenu entre 5,9 et 6,3 avec une valeur optimale de 6,1. En effet, un pH égal ou supérieur à 6,25 peut déstabiliser la peinture en rendant la

ainsi l'aspect final du film en faisant sédimenter les agglomérats en grains formés sur les parties horizontales de la pièce à peindre. Or dans les conditions normales d'utilisation sur chaîne, un bain voit son pH augmenter. Un ajout régulier d'acide dans la peinture doit donc être prévu. La quantité sera fonction de la consommation en peinture. Un pH inférieur ou égal à 6 peut quant à lui provoquer une corrosion des pompes et tuyauteries et enrichir le bain en fer soluble qui est un agent de déstabilisation de la résine. Ensuite comme nous pourrons le constater dans le paragraphe concernant la résine, une diminution trop importante du pH entraîne une floculation de la résine. Enfin si le polymère est sur-neutralisé, il s'ensuit une électrolyse excessive et donc un risque de piqûres du film.

- * Le rapport pigment/liant (P/L) a tendance à diminuer durant l'application, il est donc nécessaire de rajouter de la pâte pigmentaire. En effet, le pigment enrobé par la résine de broyage se dépose plus vite que le liant principal. Le pourcentage de pigment a donc tendance à baisser dans le bain plus rapidement que le liant. Il faut cependant veiller à ce que ce rapport ne soit pas trop élevé, afin d'éviter une structure trop rigide du film fraîchement électrodéposé qui ne lui permet plus de se tendre pendant la cuisson.
- * La conductivité est primordiale car elle influe directement sur l'épaisseur du film déposé. Si la conductivité du bain est trop élevée, il se produit une électrolyse plus importante de l'eau entraînant à la cathode un excès d'hydrogène susceptible de provoquer des piqûres au niveau film. La conductivité subit aussi l'influence indirecte d'autres paramètres. Elle croît proportionnellement avec la température et augmente avec la présence d'ions solubles. Elle est très dépendante du taux de neutralisation du polymère, une augmentation de celui-ci entraîne une augmentation de la conductivité.

II 212 Influence des solvants.²

Les solvants jouent un rôle sur le comportement de la peinture liquide et sur celui du film déposé. Ils se distinguent suivant leur affinité relative pour l'eau ou le liant organique. La présence du méthoxypropanol (1 à 1,7 % en poids), très polaire et miscible dans l'eau, joue un rôle sur la conductivité du bain en l'augmentant sensiblement (il améliore ainsi le pouvoir de pénétration). Il facilite la solubilisation du polymère dans l'eau.

Le butylglycol (0,9 à 1,5 % en poids) moins polaire, se répartit équitablement dans les phases aqueuse et organique. Il a donc la même influence mais moins marquée que le méthoxypropanol sur la conductivité. En revanche, étant aussi présent dans la résine de broyage, il va faciliter le mouillage pigmentaire. Il contribue à la diminution de la résistance électrique du film, ce qui permet d'augmenter son épaisseur.

Le phénoxypropanol présent est peu soluble dans l'eau. Il joue sur la coalescence du film en abaissant la température minimale de coalescence vers 25 °C.

II.22 Composition du liant principal.

Les peintures électrodéposables sont formées de deux liants. La résine de broyage principalement utilisée dans la formulation de la pâte cationique, pour stabiliser la partie pigmentaire et le liant cationique utilisé pour préparer le bain d'électrodéposition. Le liant se présente sous la forme d'une émulsion cationique légèrement bleutée. Sa composition est proche de celle de la résine de broyage décrite dans le chapitre III.

Le liant cationique se présente sous forme d'une émulsion dans l'eau dont chaque micelle contient à sa périphérie la partie ionisée hydrophile et en son centre l'isocyanate hydrophobe. La taille de cette micelle est comprise entre 0.15 et 0.2 μm . (figure 9)³

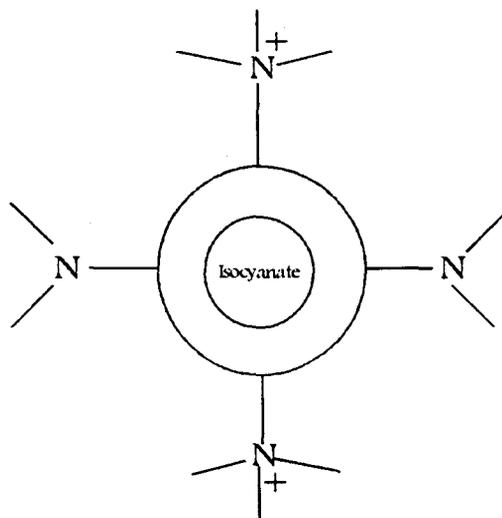


Figure 9 : Schéma du liant en solution³

II 221 Formulation du liant cationique.

Le liant cationique est obtenu en mettant en émulsion une résine époxyde-amine acidifiée dans l'eau. La stabilité de l'émulsion est améliorée par l'addition d'un surfactant. Le plus courant est composé essentiellement du mélange d'amine et de glycol acétylénique tertiaire (Surfynol 104 E) (figure 10).

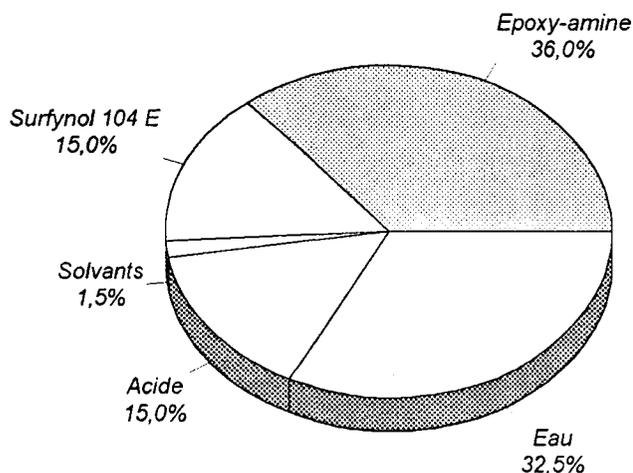


Figure 10 : Composition du liant cationique servant à la formulation du bain d'électrodéposition

L'extrait sec de l'émulsion est d'environ 50% au départ puis est ajusté à 36 % par addition d'eau déminéralisée.

II.3 MONTAGE DE CATAPHORESE ²⁶

Un des objectifs de la thèse était de fournir à la société Tioxide un laboratoire d'électrodéposition tout en respectant les consignes de sécurité. Ce laboratoire comprend un poste d'application et les appareillages permettant de contrôler la peinture dans toutes les phases de sa mise en oeuvre (pâte, bain, peinture déposée humide ou réticulée).

II 31 Le poste d'application.

Celui-ci est constitué d'un redresseur électrique d'un pupitre de commande et d'un bac d'agitation (figure 11).

Le redresseur utilisé est un redresseur Blevin TFC délivrant un courant continu de 5 ampères et pouvant fournir une tension de 0 à 600 volts. Cet appareil est équipé d'un pupitre de commande et d'un coulomètre.

Le bac d'agitation est seau en matière plastique (polyamide) assurant l'isolation électrique. L'agitation de la peinture électrodéposable est réalisée par un agitateur mécanique (IKA RW DZM) équipé d'une pale d'agitation en forme d'ancre ayant un diamètre de 80 mm.

II.32 Les appareils de contrôle

Trois mesures importantes doivent être effectuées sur les peintures électrodéposables: la sédimentation, l'épaisseur du film et de la tension d'application.

Pour évaluer la sédimentation des peintures, nous avons équipé une balance Mettler AE 160 précise à +/- 0.1 mg d'une coupelle de sédimentation BYK 1941 pour laquelle nous avons déterminé la poussée d'Archimède. Dans ces conditions, la quantité de peinture ayant sédimenté M_1 est reliée à la masse lue sur la balance M_2 par l'équation:

$$M_1 = 159.52 + 1.35 M_2$$

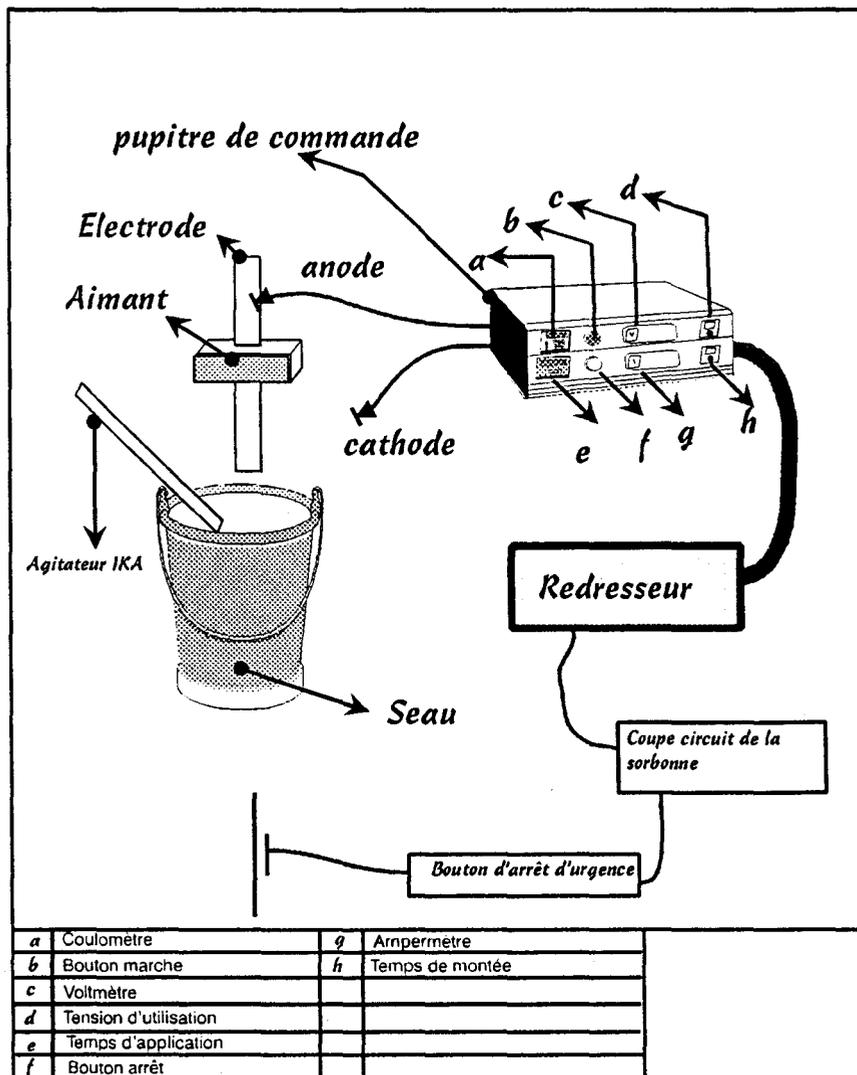


Figure 11 : Schéma de montage d'un poste d'électrodéposition

Si l'on désire comparer les propriétés de brillant et du pouvoir de pénétration de deux feuillets de peinture réticulée, il est nécessaire d'appliquer par électrodéposition la même épaisseur de peinture. La relation étroite existant entre la tension et l'épaisseur, permet de régler la tension pour obtenir l'épaisseur convoitée. On mesure l'épaisseur du revêtement par une méthode électromagnétique (Courants de Foucaux). Lorsque l'on approche d'un métal non ferreux, une bobine (sonde) excitée par un courant alternatif de haute fréquence, on génère dans le métal des courants de Foucault dont l'épaisseur de pénétration dépend essentiellement de la fréquence requise et de la conductibilité électrique du feuillet de peinture. Ces courants de Foucault vont à leur tour modifier par induction magnétique le champ de haute fréquence délivrée par la bobine. Pour une fréquence et un feuillet de peinture données, la modification du champ sera directement proportionnelle à la distance sonde-métal.

Pour déposer l'épaisseur voulue (25 μm), on applique pour chaque tension sélectionnée sur le pupitre de commande une épaisseur de film humide que l'on réticule à 180 °C. En représentant la courbe donnant l'épaisseur en fonction de la tension on détermine la tension utile pour appliquer les 25 μm .

II.4 LE MECANISME D'ELECTRODEPOSITION

Le mécanisme d'électrodéposition peut être décomposé en quatre processus électrochimiques qui interviennent simultanément:^{2,4} l'électrophorèse, l'électrolyse, l'électrocoagulation, l'électro-osmose.

II .41 L'électrophorèse

Elle désigne la migration des particules chargées en suspension dans un liquide, sous l'action d'un champ électrique. Elle s'applique à tout système dispersé, qui possède une interface particule milieu chargé électriquement. La vitesse de déplacement de l'édifice colloïdal est donnée par Nétillard²⁷ par la formule:

$$V = \frac{EQ}{(6\pi\eta a(1 + aA\sqrt{\mu}))}$$

V Vitesse de déplacement

E Valeur du champ électrique

Q Charge de la particule

η Viscosité du milieu

a Rayon de la particule

A constante (0,233 10^8 à 25 °C dans le cas de l'eau)

μ Force ionique du milieu.

Pour l'anaphorèse, la charge de l'édifice colloïdal provient de fonctions carboxyliques neutralisées par une base de type amine (figure 12). A l'inverse, dans la cathorèse la charge de l'édifice colloïdal trouve son origine dans les fonctions aminées neutralisées par un acide carboxylique.(figure 12)

II 42 L'électrolyse

Lorsque la différence de potentiel entre les électrodes est suffisamment élevée les espèces les plus réductrices (ou oxydantes) placées au voisinage de l'anode (ou de la cathode) subissent un transfert d'électron (s) du bilan des réactions électrochimiques correspondant à l'électrolyse de la solution. Dans notre cas, c'est l'anode métallique et les ions constitutifs de l'eau qui réagiront respectivement à l'anode et à la cathode. Corrélativement il apparaît des protons et des ions métalliques à l'anode et des ions hydroxydes à la cathode.(figure 12)

II 43 L'électrocoagulation

Elle correspond au phénomène de précipitation des édifices colloïdaux, sur le substrat métallique, due à une modification du pH au voisinage des électrodes (figure 10). On peut remarquer dans cette étape, deux phénomènes importants, le dégagement d'hydrogène, pouvant provoquer des piqûres, voire la rupture du film électrodéposé et la formation d'acide à l'anode, susceptible d'induire une corrosion de l'installation.

II .44 L'électro-osmose

L'électro-osmose correspond au mouvement d'un liquide par rapport à un solide sous l'influence d'un courant continu. Elle intervient au niveau du film de peinture fraîchement déposé et explique sa déshydratation partielle. Elle permet à partir d'une solution aqueuse contenant environ 25 % de matières sèches, d'obtenir la déposition d'un feuil de peinture contenant 95 % de ces mêmes matières.

II.5 LES FACTEURS IMPORTANTS DE LA CATAPHORESE

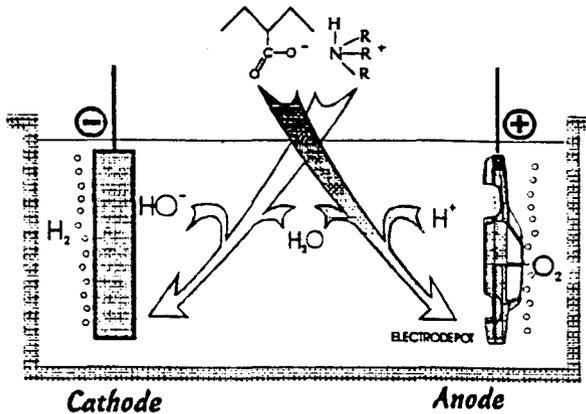
Les principales performances mesurées pour un système d'électrodéposition sont la sédimentation, le pouvoir de pénétration, l'épaisseur déposée et la résistance à la corrosion.

II 51 Les paramètres d'application

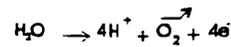
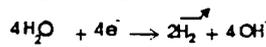
II.5 11 La sédimentation.

La solution qui forme le bain est principalement constituée d'un composé organique (liant) et d'un pigment inorganique (oxyde de titane) de densités différentes. Cette solution ayant une viscosité très faible (comparable à l'eau), on s'attend à la sédimentation du composé le plus dense. La partie qui sédimente est constituée à 64 % d'oxyde de titane. Il est important d'évaluer et de contrôler la sédimentation car celle-ci a un effet néfaste sur l'aspect du film de peinture électrodéposé (cratérisation et rugosité élevées). En recourant à la balance de sédimentation, nous avons pu estimer l'évolution de la sédimentation du bain au cours du temps. figure(13)

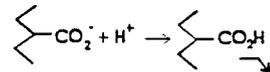
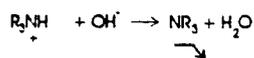
ANAPHORESE



ELECTROLYSE :



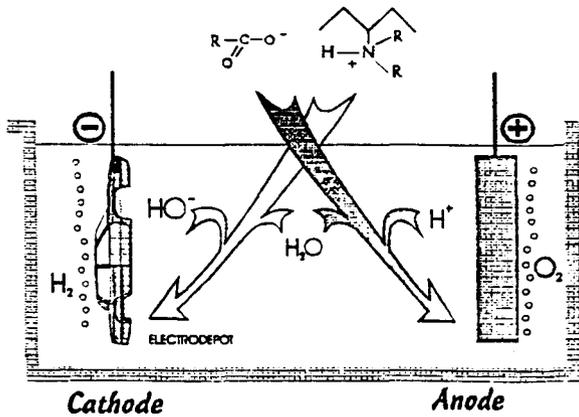
REACTION ACIDE- BASE DE LA RESINE :



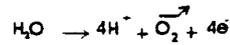
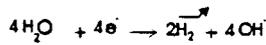
élimination par ultrafiltration

électrocoagulation

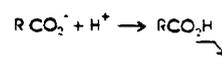
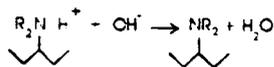
CATAPHORESE



ELECTROLYSE :



REACTION ACIDE- BASE DE LA RESINE :



électrocoagulation

élimination par ultrafiltration

Fig 12 : phénomènes électrochimiques mis en jeux au cours de l'électrodéposition

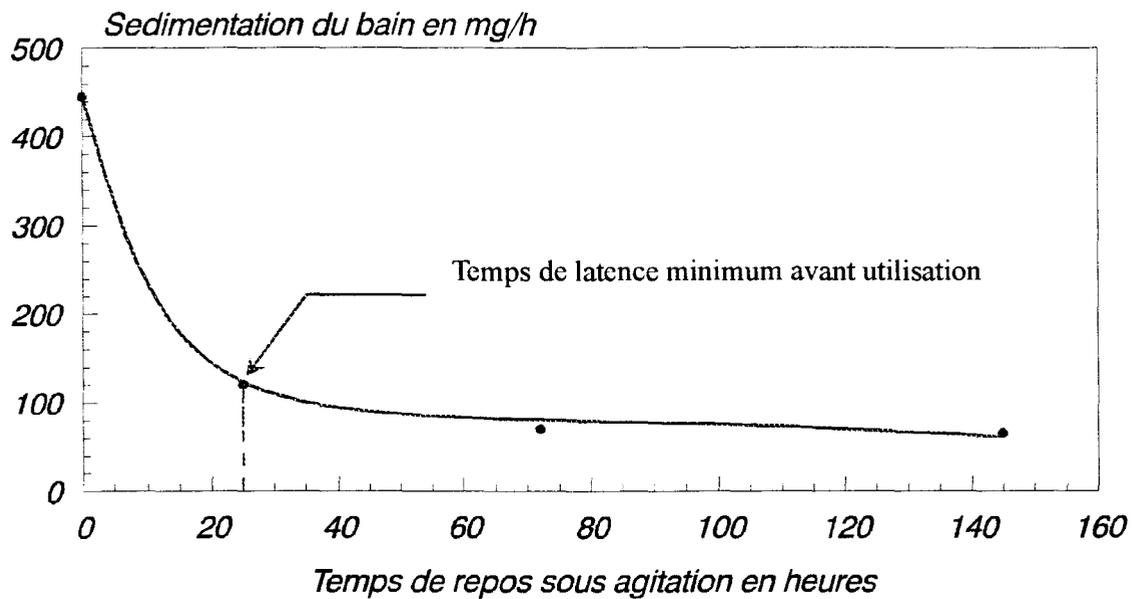


Figure 13 : Evolution de la sédimentation du bain en fonctions du temps d'homogénéisation

On constate sur la figure 13 qu'il est nécessaire de laisser évoluer le bain pendant 24 h sous agitation modérée pour lui permettre de se stabiliser avant de procéder à son électrodéposition.

II.5.12. Le pouvoir de pénétration

Il se définit comme l'aptitude à déposer un film uniformément réparti, même sur des formes les plus complexes. Brewer²⁸, donne une bonne explication du mécanisme de déposition et de l'influence sur le pouvoir de pénétration. Il s'avère que le dépôt s'effectue d'abord sur les zones les plus proches de l'électrode opposée. Lorsque la résistance de cette zone atteint une valeur élevée, le courant se dirige vers une zone plus conductrice (ou plus proche). L'application d'une tension élevée permet d'obtenir une épaisseur de peinture plus importante et une meilleure pénétration. La conductivité du bain peut également modifier le pouvoir de pénétration.

Laffargue¹⁶, justifie une sélectivité au niveau de la masse moléculaire moyenne du polymère en solution. Il remarque pour les polymères étudiés que la masse moléculaire des films électrodéposés est supérieure à celle des solutions aqueuses correspondantes, ce qui a tendance à modifier la quantité déposée et la pénétration.

Yeates¹¹, montre à travers différents pigments une variation du pouvoir de pénétration. Selon sa nature le pigment va augmenter ou diminuer la résistance du film et donc le pouvoir de pénétration défini par Brewer.

II 5.13 L'épaisseur du film

L'épaisseur du film dépend en premier lieu de la nature de la résine utilisée. J.H Streiberger a montré²⁹ que lorsque la tension, le pourcentage de résine et le temps d'application augmentent, l'épaisseur du film s'accroît. Il a mis en évidence à temps constant l'existence d'une température critique T_c pour laquelle l'épaisseur déposée est minimale, qui correspond à une modification du mode de conductivité. (Figure 12)²⁹.

Pour $T < T_c$, la conductivité est principalement exercée par la porosité du film. On a formation de cratères à sa surface due à la viscosité faible du film humide.

Pour $T > T_c$ la viscosité du film électrodéposé est suffisamment élevée pour éviter la formation de cratère résultant du dégagement d'hydrogène, la conductivité dépend uniquement du film et l'on peut obtenir un film lisse et plat.

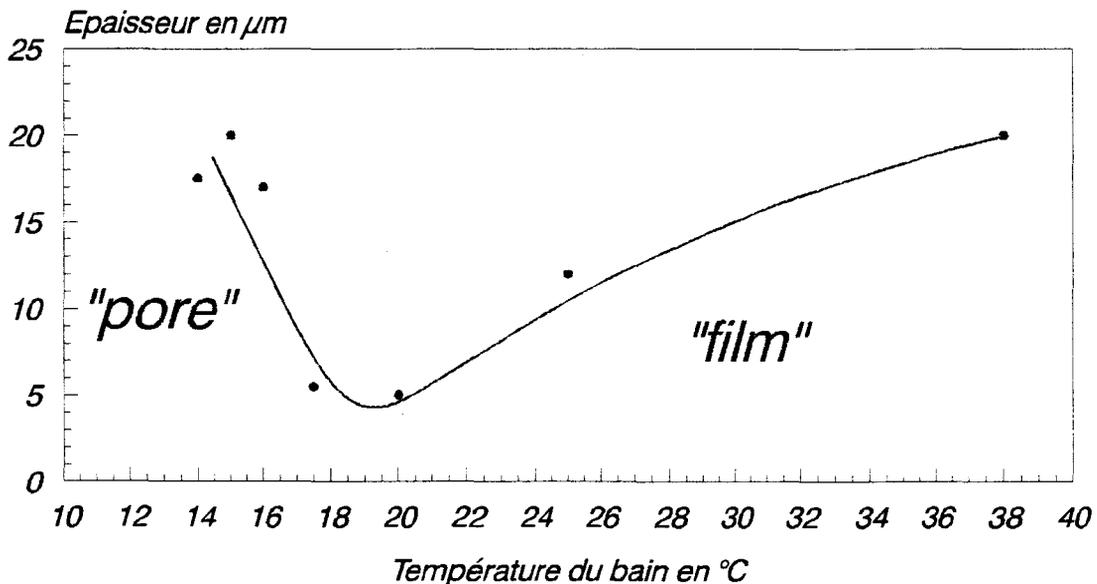


Figure 14 : Influence de la température sur l'épaisseur du film²⁹

Pour augmenter l'épaisseur du film, on peut jouer sur la nature de la résine, du pigment et sur la température, mais aussi sur la tension d'application, comme nous l'observons sur la (figure 15). Néanmoins, une augmentation trop importante du champ électrique provoque une forte électrolyse de l'eau et le dépôt de peinture sur la cathode est empêché par le dégagement d'hydrogène.

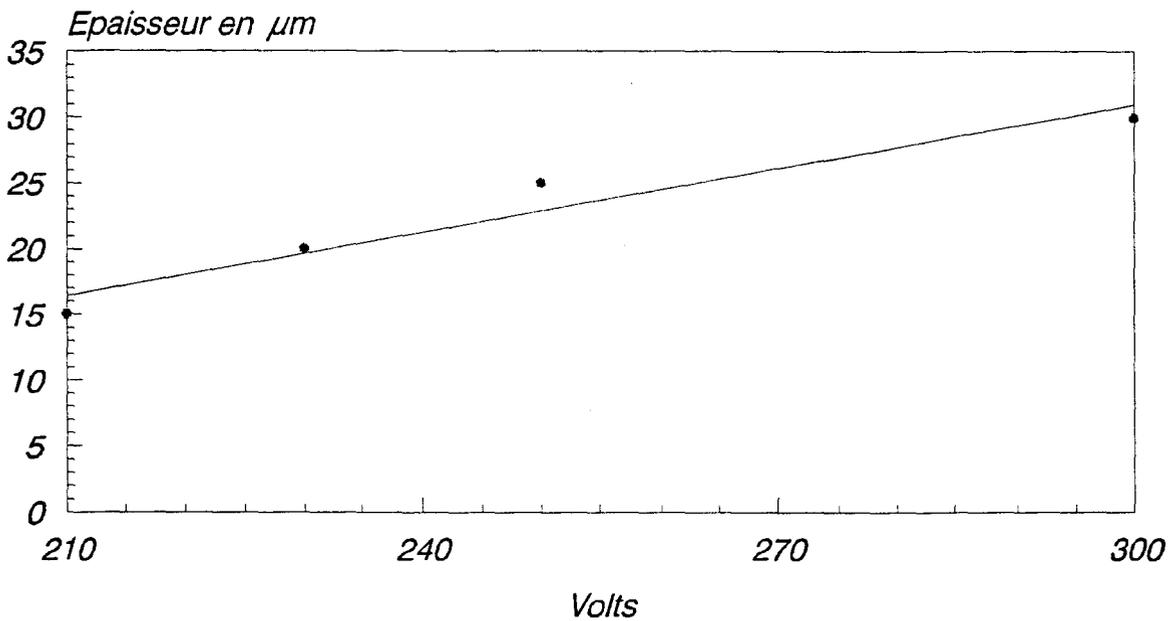


Figure 15 : Influence de la tension sur l'épaisseur du film

En principe l'augmentation du temps d'application devrait contribuer à accroître l'épaisseur du film. En fait, la résistance électrique du film atteint rapidement une valeur très élevée, l'intensité devient très faible et le film électrodéposé ne croît plus. De plus, le temps est également limité par la cadence de la chaîne de production. Les temps habituellement utilisés en milieu industriel sont de l'ordre de 2 à 3 minutes.

On peut également augmenter l'épaisseur en diminuant la résistivité du feuil de peinture fraîchement déposé par l'ajout de solvant polaire compatible avec le bain.

II.5.14 La déposition du film

Comme nous l'avons vu précédemment, la formation du film dépend en partie des caractéristiques électriques du montage. Or il est important de pouvoir contrôler l'électrodéposition du film sur la plaque métallique. Cela peut être réalisé indirectement en mesurant l'évolution de l'intensité traversant le bain en fonction du temps (Figure 16). On distingue ainsi quatre zones ³:

Zone 1 On observe une augmentation de l'intensité qui permet le processus de migration colloïdale. La croissance du film est possible lorsque la vitesse de diffusion ionique est inférieure à la vitesse de migration de l'édifice colloïdal. L'intensité mesurée est définie par la loi de Ohm

$$I = \frac{V}{R}$$

I : intensité du courant

V : différence de potentiel appliqué entre les électrodes.

R : résistance électrique du bain.

Zone 2 On observe une chute brutale de l'intensité, car le film en formation offre une résistance au passage du courant. L'épaisseur d'application du film croît lentement.

$$I = \frac{V}{R + R_f}$$

R_f résistance du film.

Zone 3 On distingue une remontée de l'intensité. C'est le dégagement d'hydrogène induit par l'électrolyse de l'eau, qui provoque la rupture du film diminuant ainsi la résistance apparente de ce dernier. On parlera de claquage du film.

4 L'intensité diminue ce qui indique que la viscosité du film humide devient non négligeable devant la pression exercée par l'hydrogène. L'épaisseur du film devient homogène et l'élimination gazeuse sera rendue possible par la micro-porosité du film.

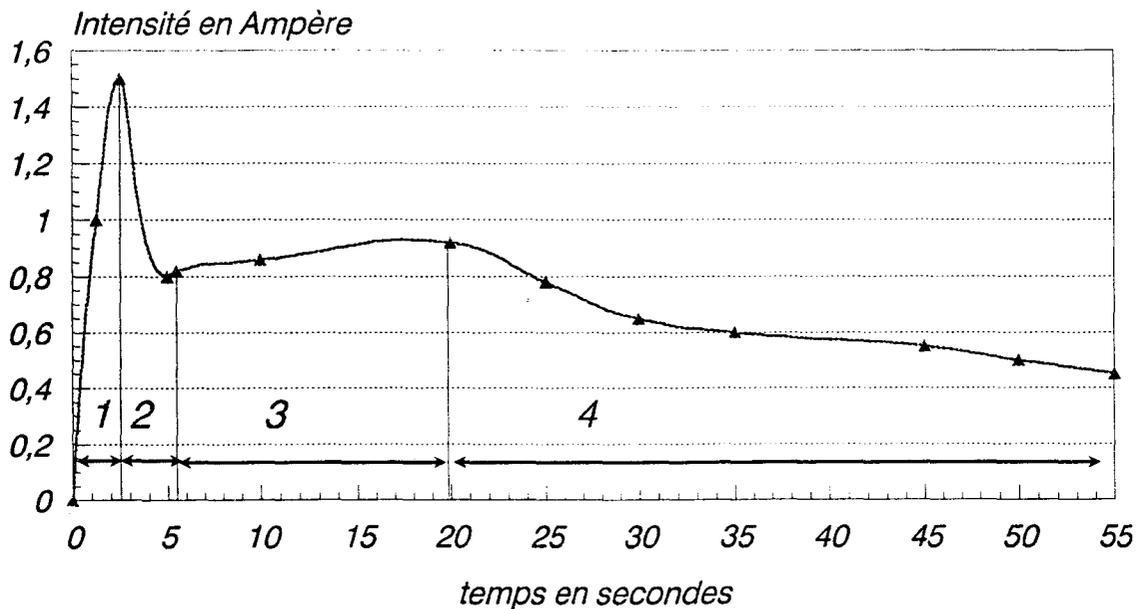


Figure 16 : Evolution de l'intensité au cours de l'électrodéposition

II 515 Le circuit d'anolyte.

Le rôle du circuit est d'éliminer au fur et à mesure l'acide libéré au cours de l'électrodéposition. L'absence de cellules d'anolytes entraîneraient au niveau industriel une corrosion des installations et enrichirait le bain en acide provoquant une déstabilisation de la résine. De plus cette acidification entraînera une surneutralisation du polymère cationique qui risque d'induire une électrolyse excessive de l'eau et donc un claquage du film. L'élimination d'acide augmente le pH, il faut prévoir un ajout d'acide afin de conserver le pH d'application.

Ce circuit nous permet donc au voisinage de l'anode d'éliminer l'acide acétique ou formique ainsi que des acides chlorhydrique ou sulfurique. L'origine de ces deux derniers acides dépend directement des matières pulvérulentes et entre autre de l'oxyde de titane. En effet, suivant le procédé de fabrication il y a une quantité résiduelle d'ions NaCl et Na₂SO₄ que l'on désigne sous le terme de sels solubles et qui se transforme en acides chlorhydrique et sulfurique au voisinage de l'anode.

II 516 L'ultrafiltration.

Cette opération est essentielle pour permettre de rincer les pièces en sortie du bain de cathorèse en circuit fermé (les eaux de rinçage retournent dans le bain). La peinture est envoyée sous pression sur une membrane microporeuse avec un diamètre de pore compris entre 100 et 200 Å. L'eau traverse avec les composés solubles et les molécules de faibles poids moléculaires (< 500). La membrane permet donc d'éliminer:

- *Les solvants organiques solubles dans l'eau qui s'accumulent lors des recharges successives en produit frais en compensation de la consommation, ce qui permet de réguler la conductivité du bain.
- *Les sels minéraux solubles qui accroissent la conductivité et modifient par conséquence, l'épaisseur du film.
- *Les fractions organiques de bas poids moléculaires qui n'ont pas réagi lors de la synthèse du polymère cationique.

Par contre, le polymère, les pigments et les solvants organiques non solubles dans l'eau ne traversent pas les membranes d'ultra-filtration et sont donc recyclés dans le bain.

II.52 Les conditions opératoires

L'obtention d'un film homogène doit satisfaire à certaines conditions physiques d'application que nous proposons de résoudre de la façon suivante:

- * Pour éviter la sédimentation des particules pigmentaires au fond du bain ou sur les parties horizontales de la carrosserie, il est nécessaire de maintenir le bain de peinture sous agitation continue.
- * Pour éviter la redissolution du film fraîchement électrodéposé, il faut limiter le temps d'immersion du subjectile qui sera fixé dans notre cas à 300 secondes.

- * Il est recommandé au niveau industriel, de filtrer la totalité du volume du bain 4 fois/heure. Cela permet d'éliminer les particules solides de diamètre supérieur à 50 μm et ainsi d'éviter les défauts d'aspect du film qui en découlent.
- * Après le dépôt de peinture, le rinçage du support métallique fraîchement peint, permet d'éliminer la partie liquide non électrocoagulée. Il doit débiter dans la minute qui suit l'électrodéposition, afin d'éviter le séchage du dépôt excédentaire qui peut produire un film rugueux.
- * La cuisson est indispensable pour provoquer la réticulation du film. Les conditions de cuisson sont dépendantes du type de primaire cationique utilisé. Pour chacun d'eux, des températures (150-180 °C) et des temps minimaux doivent être respectés (20-35 min.). Un non respect de ces consignes, conduit à une diminution des propriétés anticorrosives.

**PARTIE EXPERIMENTALE
DU CHAPITRE II**

II.1-FORMULATION DE LA PATE DE BROYAGE.

II.112 Evaluation de la dispersion.

a) Matériel:

Une burette graduée de 50 ml dont la pointe a été coupée pour permettre l'écoulement de liquide visqueux.

Un verre de 22 ml (Duralex gigogne type 105).

Une spatule métallique.

b) Mode opératoire.

Préparer des solutions de concentrations de résine différentes. Dans un verre, peser 20 g d'oxyde de titane. Dans une burette graduée, verser une des solutions préparée puis incorporer approximativement 3 ml de la solution dans le verre, en évitant d'en mettre sur les bords du verre. Mélanger soigneusement avec la spatule métallique. Répéter l'opération plusieurs fois en diminuant l'incrément jusqu'à l'obtention d'une pâte. Le point d'écoulement est atteint lorsque, après avoir incliné le fond du verre presque à la verticale et tracé rapidement à l'aide de la spatule un trait horizontal dans la pâte recouvrant le fond du verre, on observe un écoulement uniforme de la partie de la pâte mise à nue. (Figure17). On relève le volume de résine permettant d'obtenir le bon écoulement afin de calculer la concentration pigmentaire en volume (CPV).

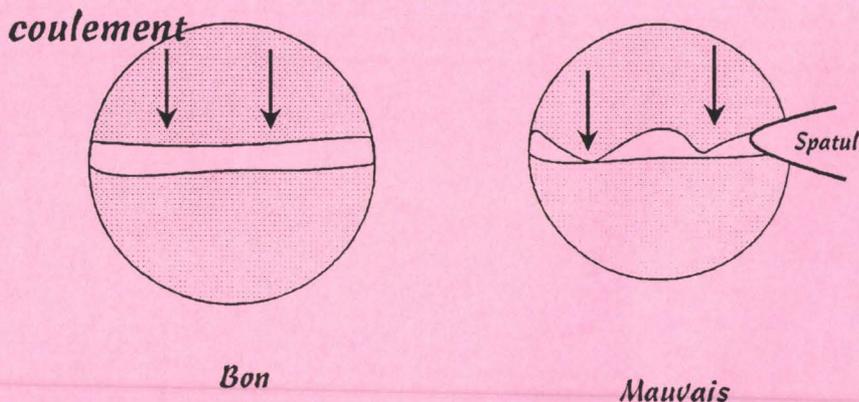


Figure 17: Evaluation du point d'écoulement au fond du verre

c: Résultats:

ES de la résine	26.5	28	31.6	34.5	36.8	40
Volume de résine	12.4	10.5	8.7	9.4	9.8	10.9
CPV	28.4	32	36.3	34.5	33.4	31

$$CPV = \text{Volume de TiO}_2 / (\text{Volume de résine} + \text{Volume de TiO}_2)$$

Nous nous sommes attachés à mettre au point un protocole de formulation des pâtes de broyage en tenant compte des caractéristiques propres aux résines hydrodiluable et aux pigments. Pour cela dans une première étape nous avons mouillé les différents constituants de la pâte. Une fois cette opération réalisée, on disperse les charges par l'intermédiaire d'un broyeur à sable (Sand - Mill).

a) Matières premières.

Désignation	Description	Référence	Fournisseur
Résine de broyage	Epoxyde amine à 53 % ES dans le butylglycol	FRD 2269	PPG ind.
TiO ₂	Rutile ou anatase enrobés.		Tioxide Europe
DBTO	Oxyde de dibutylétain	DBTO	PPG ind
SiPb	Silicate de plomb	Eagle Picher 202	PPG ind.
Noir de Carbone		Noir Printex 200	PPG ind
Eau déminéralisée	> 40 000 ohms.cm		Tioxide Europe
Neutralisant cationique	Solution d'acide nitrique et d'acide acétique	FA 609	PPG ind.

b) Le matériel:

Dispermat CV.(VWA Getsmann GMBH Rieschshoft

Sand Mill

Viscosimètre de type Brookfield.(Rv3 50 tr/mn)

Bécher en plastique hauteur 190 mm diamètre 175 mm.

Pelle de pesée.

Thermomètre +/- 0.1 °C.

Passoire métallique fine de forme conique (Chinois).

c) Montages utilisés.

La préparation de la pâte électrodéposable nécessite deux opérations. La première consiste à mélanger au dispermat les différents composés constituant cette peinture. La seconde va permettre de disperser au sand mill les matières inorganiques comme l'oxyde de titane.

Le dispermat.

L'appareil est équipé d'une pale circulaire dentelée de diamètre 80 mm tournant à 600 tr/mn.(Figure 18).

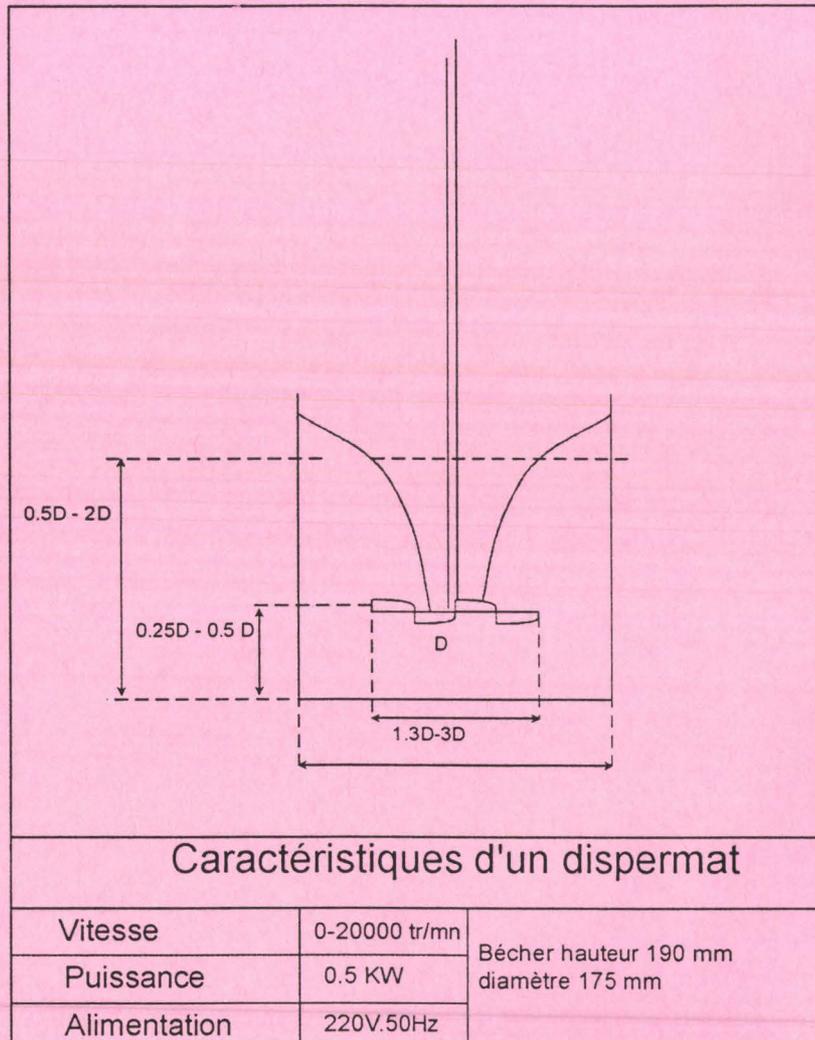


Figure 18 Caractéristiques techniques d'un Dispermat utilisé pour le prémélange des charges

Le Sand Mill.

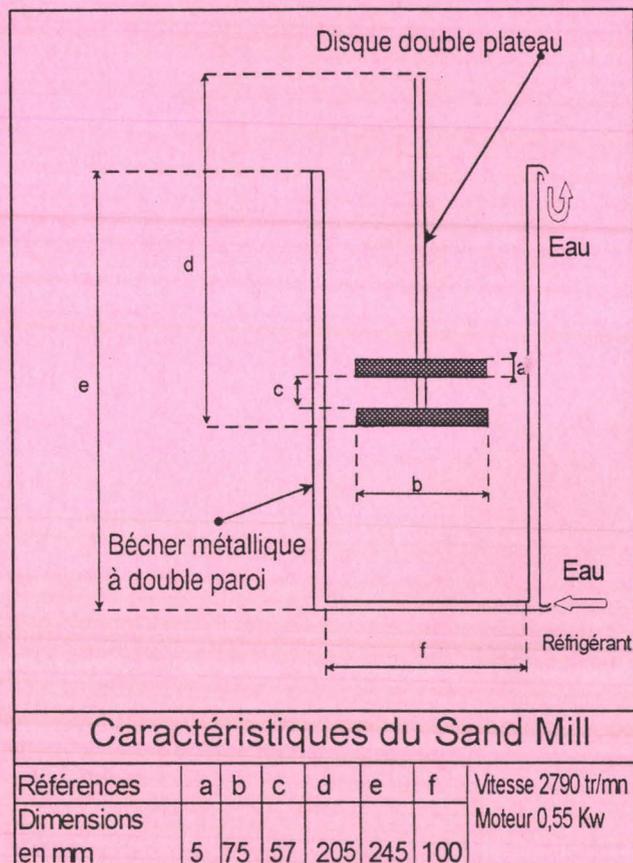


Figure 19 : Caractéristiques techniques d'un Sand Mill utilisé pour la dispersion de l'oxyde de titane.

Afin d'être dans les conditions idéales de broyage, nous avons monté un Sand Mill selon la figure 19 . La vitesse de rotation du broyage est maintenu à 2790 tr/mn pendant une heure. L'efficacité du broyage va dépendre de la quantité de billes en zircon (diamètre 0.8 à 1.2 mm) introduites dans la pâte. Dans notre cas pour 1500 g de pâte il nous faut 2400 g de bille.

d) Protocole de préparation de la pâte.

La première opération correspond au mouillage des matières pulvérulentes. Pour cela on pèse sur une balance précise à 0,01g les différents constituants de la formule de mouillage que l'on introduit dans le bécher.

Formule du mouillage.

Résine de broyage à 53% d'extrait sec	15,93g
Eau	14,77g
DBTO à 25%	6,68 g
Neutralisant cationique	0,25 g

Sous agitation du Dispermat (600 tr/mn) introduire:

TiO ₂	47,67g
Silicate de plomb	3,06g
Noir de carbone	0,35g

Dispersion avec un DISPORMAT à 600 tr/mn pendant 30 minutes

Eau pour amener l'Extrait Sec à 22%	7,67g
Eau pour la viscosité de broyage	3,84

Après 30 minutes, on ajuste la viscosité de la solution avec de l'eau pour avoir une viscosité comprise entre 800 et 1800 cp. Cette étape terminée, on prélève 1500 g de pâte que l'on introduit dans le béccher du Sand Mill. On ajoute ensuite 2400 g de bille en zircon. On broie la peinture pendant une heure en réglant la température de broyage à 40 °C. Après une heure, on récupère la pâte en filtrant celle-ci sur un chinois.

II.2 FORMULATION DU BAIN.

Les bains utilisées dans l'industries doivent présenter les caractéristiques suivantes:

$$P/L=0,3 \text{ et } ES=25 \quad P=5,8 \text{ et } L=19,2$$

L'apport de liant se fait avec une résine à 36% diluée dans l'eau. On ajuste le pH avec de l'acide acétique pour avoir $5,95 < \text{pH} < 6,02$. Pour éviter la sédimentation, le bain est maintenu sous agitation.

II .21 Formule d'un bain cationique.

a) Le matériel:

Un seau en plastique de 5,5 litres (Jockey).

Un IKA (0 à 1800 tr/mn).

Neutralisant cationique.

b) Mode opératoire:

Avant de réaliser le bain il est nécessaire d'en établir la formule. Pour cela on doit connaître l'extrait sec (X) de la pâte de broyage (A). Sachant que la formule de pâte de broyage que l'on a établi possède un extrait sec de 60,02 et un rapport pigment sur liant de 4,59 on peut calculer le nouveau P/L et ES pour la pâte A.

Caractéristiques de la pâte	
ES	X
P/L	$(60,02 * 4,59) / X$
L	$(X/(1+4,59))*(X/60,02)$
P	$(X*4,59/(1+4,59))*(X/60,02)$

Formule du bain.

Dans le seau on mélange sous agitation les constituants suivant:

Formule	pour 100 g
Pâte de broyage réalisée	$((25*0,3)/(1+0,3)*(X-P))*100$
Liant cationique à 36 %	$(25/(1+0,3)) - (((25*0,3)/(1+0,3)*(X-P)))*L/0,36$
Eau	complément à 100 g

II.3 METHODES DE CARACTERISATION DE LA PATE DE BROYAGE.*II. 31 L'extrait sec (ES)*

L'extrait sec de la pâte sera évalué en appliquant la méthode MC 131 de la Norme AFNOR

a) matériel:

- Une balance analytique à 0,1 mg de précision.
- Cupelle en aluminium de diamètre 50 mm environ.
- Etuve de laboratoire 0-200 °C à +/- 1°C

b) Mode Opératoire:

Sécher dans l'étuve les coupelles pendant 10 à 15 minutes. Peser précisément environ 0,8 à 0,9 g d'échantillon dans chaque coupelle. Répartir le produit sur le fond de la coupelle par inclinaison, placer les coupelles dans l'étuve réglée à 105 °C +/- 1°C pendant 3 heures. A la sortie, laisser refroidir quelques minutes et peser de nouveau.

c) Expression des résultats.

L'extrait sec en poids est = $(\text{Poids après étuvage} / \text{Poids initial}) * 100$

Dans notre cas la pâte pigmentaire destinée à la cataphorèse possède un OES de 60 %.

II.32 Viscosité.

Des mesures de rhéologie sont régulièrement réalisées au cours des différentes phases de préparation et de stockage des peintures. Les renseignements obtenus sont exploités diversement selon que l'on utilise des chaînes de mesure très sophistiquées ou de simples viscosimètres rotatifs de type Brookfield., largement répandu dans l'industrie des peintures.

a) Matériel:

Viscosimètre Brookfield à lecture digitale réglé à la vitesse 50 RPM et équipé d'un mobile RV 3.

Coupe DIN ou FORD 4

Bécher de 120 ml en verre.

Bain thermostaté à 20 ° C

Thermomètre précis à +/- 0,5 °C

b) Mode Opérateur:

Viscosité Brookfield: Verser environ 110 g de pâte dans le bêcheur placé dans un bain thermostaté à 20 °C. Attendre que la pâte ait atteint cette température pour mesurer la viscosité Brookfield.

Viscosité coupe: La coupe est remplie avec la pâte en obturant l'orifice inférieur. Laisser alors la pâte s'écouler en déclenchant le chronomètre jusqu'à la rupture du filet s'écoulant de l'orifice inférieur.

II.34 densité au picnomètre 290

a) Matériel:

Un picnomètre 290

Une balance à +/-0.01 g.

D'un bain thermostaté à 20 ° C

Thermomètre précis à +/- 0,5 °C

b) Mode Opérateur:

La pâte est amenée à la température de 20 °C par le même protocole que celle de la viscosité. Le picnomètre 290 est pesé à vide (m_1) à 20 °C; puis il est rempli de pâte

presque jusqu'au bord, en évitant l'inclusion de bulles d'air. Le couvercle est mis à sa place par un léger mouvement de rotation et le surplus de produit qui s'échappe du récipient est essuyé. On pèse alors le récipient plein m_2 .

$$\text{La densité en g/cm}^3 = (m_1 - m_2) * 2 / 100$$

III.4 ELECTRODEPOSITION D'UNE PEINTURE.

a) Matériel:

Agitateur Ika équipé d'une pale d'agitation de diamètre 80 mm.

Redresseur Blevin et le coulomètre.

Thermomètre +/- 0.1.

Thermostat permettant de réchauffer le bain à 28 °C.

Electrode en cuiver .

Seau en plastique.

Etuve à 180 °C.

Plaque métallique standardisée (Bonder 26 OC).

Conductimètre.

pH-mètre

b) Electrode:

La distance séparant l'anode de la cathode doit être de 50 mm.

c) Mode opératoire:

La première opération consiste à appliquer un feuil de peinture de 25 μm car les tests de contrôle s'effectuent à cette épaisseur. Pour l'obtenir, il suffit d'appliquer sur une plaque "Bonder" la peinture à différente tension (**d** tension d'application). Pour l'application les paramètres sont: une montée en tension de 30 secondes (**h** temps de montée) pour un temps d'application de 2 minutes 30 secondes(**e** temps d'application) pour une température du bain de 28 °C. Après chaque application les plaques seront rincées et cuites à 180°C. Pour déterminer la tension permettant d'obtenir 25 μm , on mesure pour chaque tension l'épaisseur avec le permascopie.

Ayant obtenu, la tension T utile pour une application à 25 μm , on réitère l'opération à la tension trouvée en plongeant 140 mm de la plaque dans le bain. Après application, on relève la valeur donnée par le coulomètre (**a**) et l'intensité I débitée en fin d'application (**g**). Après rinçage et cuisson de la plaque, on contrôle l'épaisseur E.

d) Résultats :

Nous avons reporté dans le tableau toutes les méthodes de test pratiquées sur la bain d'électrodéposition.

Mesures effectuées	Appareils utilisés	Indications
pH du bain	PH-mètre à +/- 0.01	à 20 °C
Conductivité du bain	Conductimètre Metrohm	à 20 °C
Sédimentation du bain	Balance équipée de la coupelle BYK	Au bout de 60 minutes
Tension d'application	Coulomètre	à 25 µm
Rendement coulombique	Coulomètre	à 25 µm
La pente	Coulomètre et permascope	Pente de la courbe tension en fonction de l'épaisseur
La résistance du film	Coulomètre	$R = T \cdot 0.014 / I$
La résistivité du film	Coulomètre	$r = R \cdot 140 / E$
Le brillant à 60 ° du film	Brillancemètre BYK	Plaque à 25 µm

III PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES PEINTURES ELECTRODEPOSABLES

Après avoir analysé les principales phases d'obtention d'un dépôt cathodique puis les paramètres physiques susceptibles d'influencer les dépôts, nous allons aborder la caractérisation des matières principales d'une peinture électrodeposable.

III.1 LA RESINE.

III.1.1 La chimie de la résine

Les propriétés des revêtements réalisés par électrodéposition dépendent des résines employées et du substrat utilisé³⁰. La chimie des peintures pour électrophorèse n'a cessé d'évoluer depuis l'avènement du procédé en 1809. Ces modifications vont toutes dans le même sens et visent à augmenter la résistance à la corrosion, au gravillonnage et le pouvoir de pénétration³¹.

Les résines cationiques sont des résines à caractère basique susceptibles de s'ioniser et d'être mises en suspension ou dispersées dans l'eau^{4,22}. Alors que les résines anioniques ne font appel qu'à l'ionisation de groupes carboxyliques^{5,15,28}, le choix est beaucoup plus vaste pour les résines cationiques^{15,31}. En effet, la charge positive peut être portée par un atome d'azote pour les composés les plus répandus, mais elle peut également être localisée au niveau d'un atome de soufre ou de phosphore. On distingue essentiellement trois grands types de résines dans l'électrodéposition :

Les résines acryliques constituent le premier type de résine^{4,10,15}. Elles peuvent être obtenues par polymérisation d'un monomère porteur d'une fonction amine et d'un motif acrylique tel que le diéthylaminoéthylméthacrylate¹⁵. La charge positive du polymère résulte de la réaction de neutralisation de l'amine. (Figure 20)

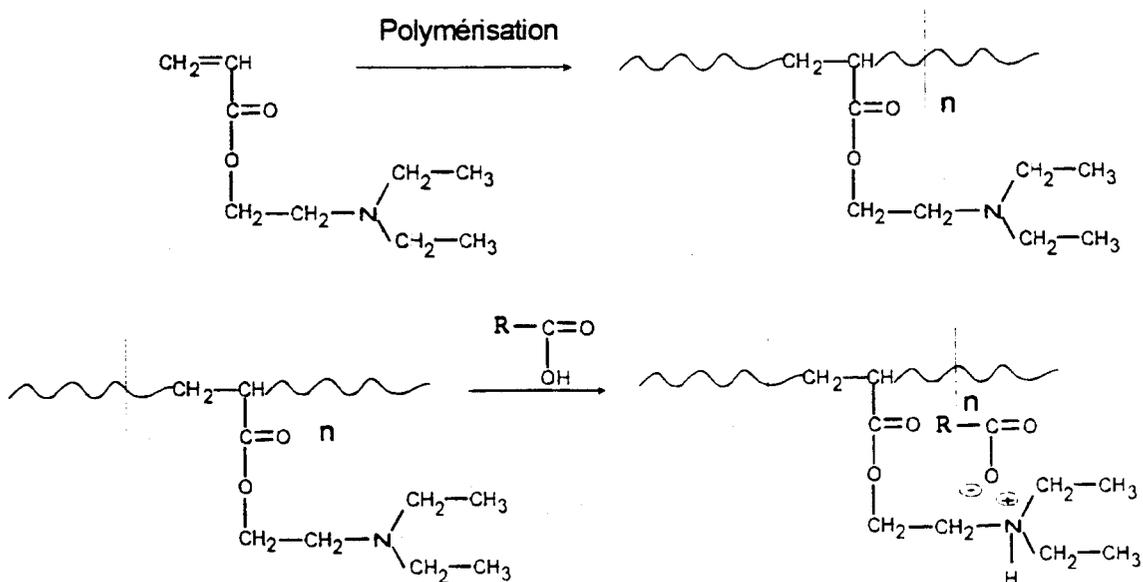


Figure 20 : Synthèse d'une résine acrylique utilisée en électrodéposition¹⁵

Les résines polybutadiènes³² représentent le second type. Elles sont obtenues en faisant réagir des amines secondaires sur un polybutadiène modifié par voie oxydante. Dans une deuxième étape, la réaction d'un acide tel que l'acide acétique, confère à l'ensemble une charge positive, rendant l'édifice soluble dans l'eau.

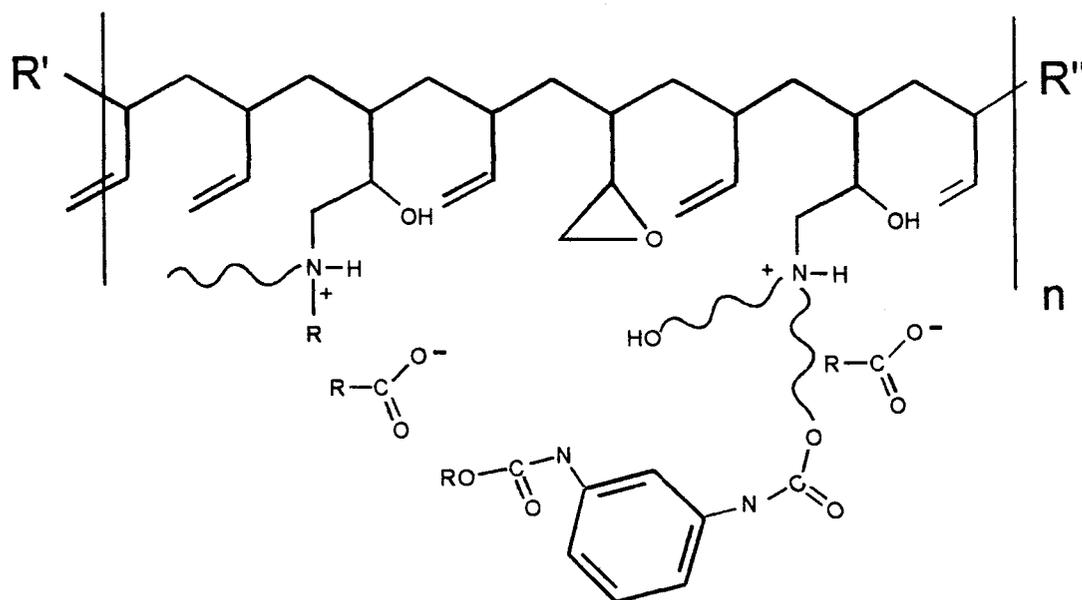


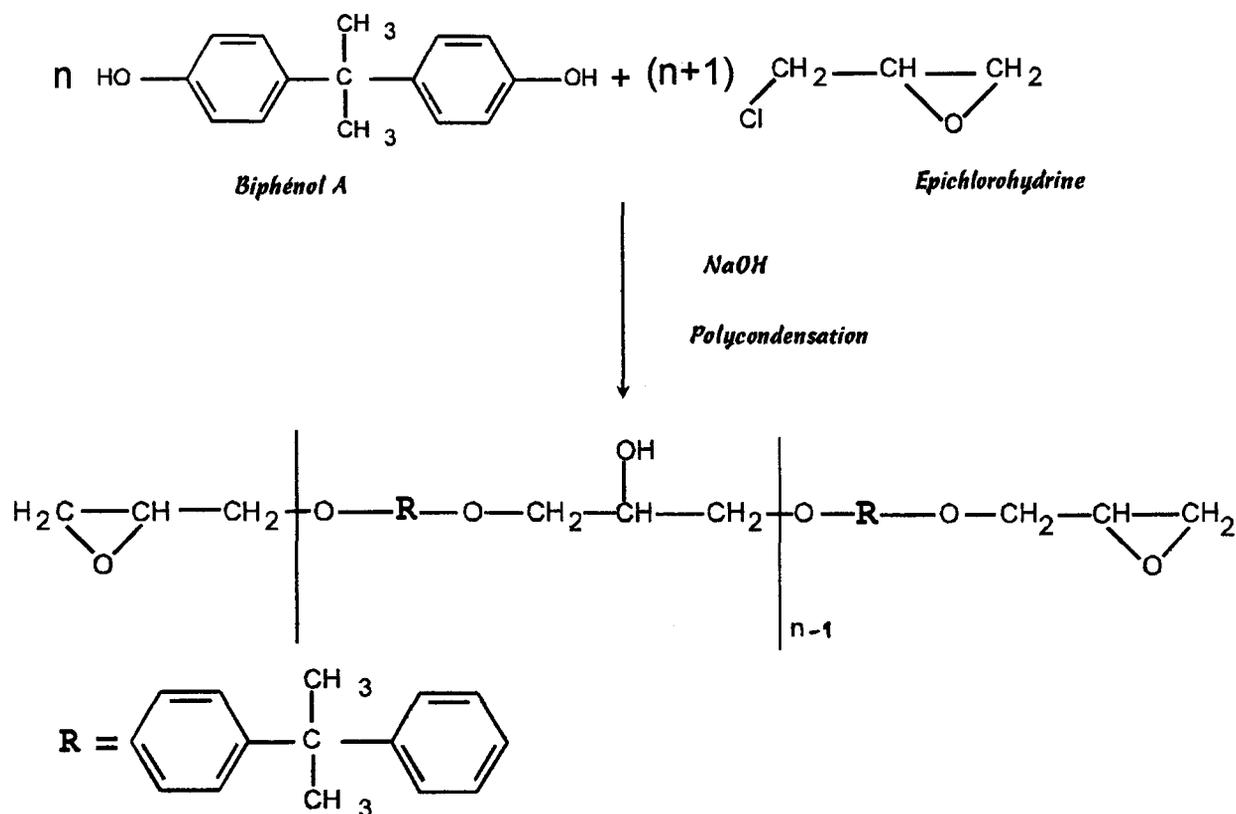
Figure 21: Résine polybutadiène destinée à l'électrodéposition³²

Il est à noter que cette résine ainsi que les polyacryliques possèdent une résistance médiocre à la corrosion et que les bains formés sont assez sensibles à la pollution ionique. Dès lors, ces résines présentent peu d'intérêt dans l'application d'une primaire en électrodéposition.

Le troisième type de résine à base de polymère époxy-amine est de très loin le plus employé pour leur résistance à la corrosion. En effet les films présentent une excellente résistance à l'eau, aux bases, aux acides faibles et aux solvants organiques. De plus, elles présentent une excellente résistance à la corrosion.

III.111 La résine époxyde

La préparation d'une résine époxyde s'effectue par étherification d'un polyol avec une dihalogénohydrine ou avec une épihalogénohydrine telle que la dichlorohydrine ou l'épichlorohydrine^{33,34,35,36}. La résine diglycidyl éther du biphenol A ou encore DGEBA est la résine époxyde la plus couramment utilisée en cataphorèse^{15,17,18}. Elle est obtenue par la réaction suivante:^{33,34,35,36,37,38}



Le poids moléculaire du polymère est contrôlé par le rapport des réactifs (tableau 1). Les résines époxydes seront liquides pour un poids moléculaire inférieur à 400 et deviendront solides lorsque ce poids excédera 700.³⁵

Rapport Epichlorohydrine/biphénolA	Poids moléculaire
10 : 1	370
2 : 1	451
1,4 : 1	791
1,33 : 1	802
1,25 : 1	1133
1,2 : 1	1420

Tableau 1: Influence du rapport épichlorohydrine sur biphénol A sur la polymérisation d'une résine époxyde³⁵

Dans notre cas², la résine utilisée est une DGEBA de poids moléculaire d'environ 800. Les chaînes sont très stables, très résistantes aux agents chimiques et possèdent des fonctions oxiranes susceptibles de réagir avec des hydrogènes mobiles. Elles ont cependant l'inconvénient d'être cassantes et d'avoir un poids moléculaire encore trop faible. Afin de palier ces inconvénients, ces résines seront allongées par polycondensation avec un biphénol A³⁸ ou un polyool dans le cas d'une résine de broyage.

Une autre classe de polyépoxydes très utilisés se prépare à partir de résines novolaques³⁴ ou de résine polyphénol. Comme on peut le voir sur le (tableau 2), il existe une multitude de résines époxydes ayant des propriétés physiques ou chimiques différentes.

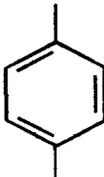
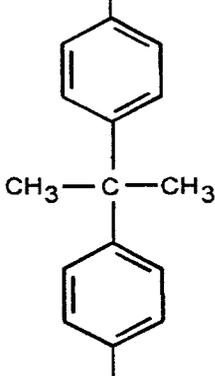
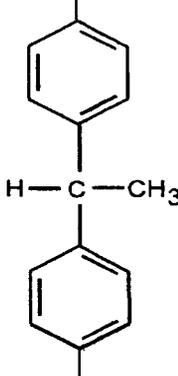
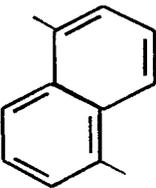
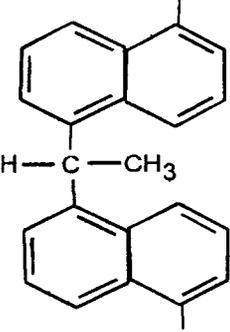
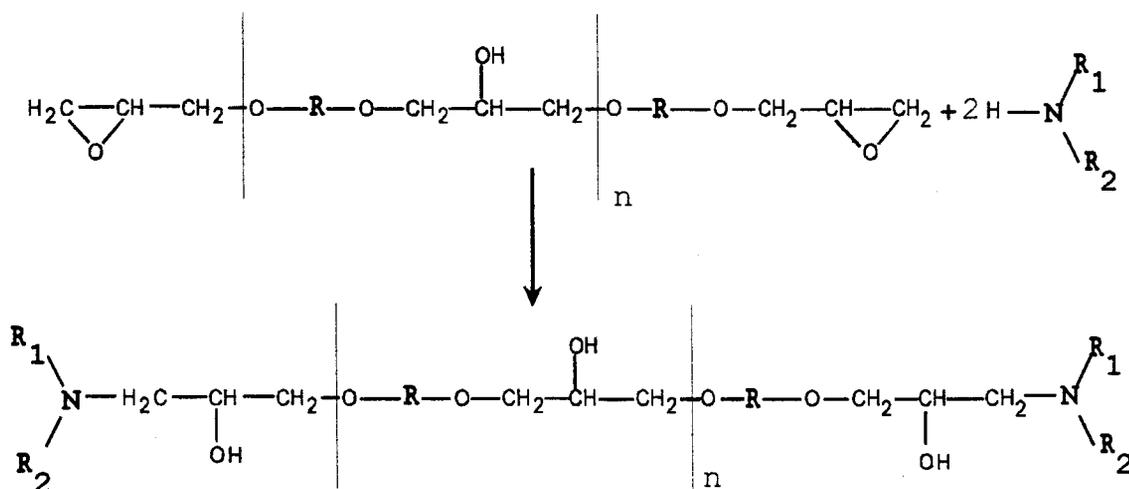
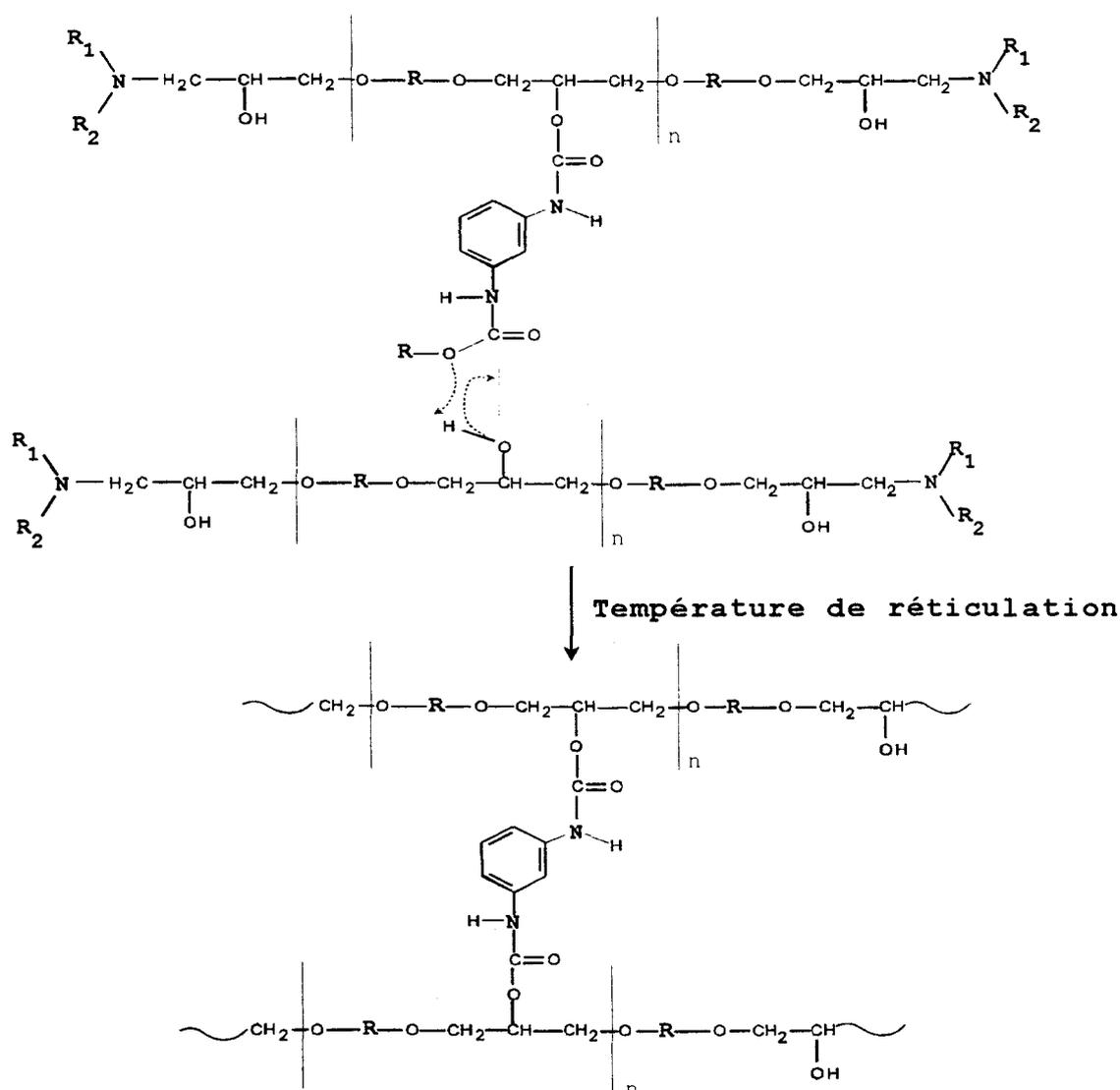
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R} - \text{O} - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2$	
R	
	
	
	
	

Tableau 2: Principales résines époxydes utilisées³³

Pour permettre la dissolution de la résine dans l'eau, on fait réagir ses époxydes terminaux avec des amines primaires, secondaires telles que la propylamine ou la diéthylamine ou avec des alkanolamines telle que l'éthanolamine de façon à obtenir une résine époxy-amine.^{15,18,38}





Pour bloquer les isocyanates on utilise des alcools^{3,38,39} comme l'hexanol. Sous l'action de la température, on assiste à un déblocage du durcisseur restituant ainsi une fonction isocyanate capable de réagir avec les hydrogènes actifs de la résine.

III.115 Les solvants

Ils servent de véhicules à la résine et aux pigments avant le dépôt^{3,21}. Le plus important d'entre eux est l'eau (25-30 %), les autres solvants sont des glycols² qui permettent d'améliorer les performances de la résine en régulant les vitesses de dépôt et les phénomènes thermoplastiques. Ces solvants se distinguent par leur affinité pour l'eau ou le milieu organique et leur polarité.

III.12 Le comportement rhéologique de la résine

La résine est associée à des pigments au sein d'une pâte qui doit présenter une stabilité suffisante pendant le stockage. L'évolution au cours du temps de cette dispersion est reliée directement à la viscosité du liant. En effet, si cette viscosité est trop élevée, elle entraînera une mauvaise circulation de l'ensemble pigment/résine et donc une diminution de la dispersion pigmentaire. Si elle est trop faible, le pigment, par manque de viscosité, ne pourra se disperser.⁴⁰

La viscosité de la résine de broyage a été estimée, dans une première approche à l'aide d'un viscosimètre rotatif simple et pratique de type Brookfield qui est largement répandu dans l'industrie des peintures. Il est équipé d'un microprocesseur permettant une lecture digitale directe de la viscosité et fournit une mesure relative qui s'avère suffisante pour les produits newtoniens⁴⁰.

III.121 Influence de la dilution par l'eau.

La résine possède des caractéristiques rhéologiques, très différentes des solutions vraies d'un polymère dissous dans un bon solvant tel que les alkydes. On peut observer sur la figure 22 une variation importante de la viscosité en fonction de la dilution de la résine. Le comportement de la résine neutralisée à la dilution ressemble à ce que l'on observe quand on réalise une émulsion huile/eau en introduisant l'eau progressivement dans la phase organique. Dans un premier temps la phase organique reste la phase continue et la viscosité augmente jusqu'à un maximum qui est le point d'inversion de l'émulsion. Point à partir duquel l'émulsion adopte une structure H/E et par laquelle l'eau devient la phase continue. L'addition complémentaire d'eau conduit à un abaissement de la viscosité par simple effet de dilution^{41,42}.

Ce type de comportement dépend de la masse moléculaire et du taux de neutralisation. L'augmentation de ces deux facteurs accentue la viscosité au point d'inversion.

Nous distinguons trois zones sur la figure 22 qui s'interprètent de la manière suivante.⁴¹

- 1) Entre 53-40 % d'extrait Sec (ES), on observe une chute de la viscosité due à la dilution de la résine dans un mélange eau/solvant qui dissout bien la résine.
- 2) Entre 40-28 % d'extrait sec, on assiste à une remontée de la viscosité malgré le phénomène de dilution. Ceci peut s'interpréter sur la base d'une inversion de phase.

En effet, les groupements hydrophobes s'orientent vers l'intérieur de la résine tandis que les groupements polaires périphériques s'orientent vers l'extérieur. Le solvant de la résine, selon son caractère hydrophile/lipophile, se répartira entre les parties hydrophobe et hydrophile de la résine, provoquant ainsi un gonflement de la macromolécule, on passe ainsi d'une émulsion eau/organique à une émulsion organique/eau.

Au niveau de la formulation, la connaissance d'un tel comportement nous permettra de définir de façon pertinente la zone de travail la plus adéquate à la dispersion du pigment. En effet, si l'extrait sec de la résine de broyage est supérieur à 28 %, on risque d'avoir une floculation, des agrégats et de la sédimentation pigmentaire, ceci en raison de la variation importante de la viscosité de la résine.

3) Si l'extrait sec est inférieur à 28 pour-cent, on s'affranchit des problèmes apportés par la viscosité. On cherche, dès lors, la viscosité la plus élevée pouvant offrir une contrainte suffisante pour l'empâtage soit un broyage à 27.5 % d'extrait sec.

Pour un extrait sec égal à 28 %, on risque une évaporation de solvants au cours du broyage qui peut entraîner une remontée de l'extrait sec. Cette observation va avoir une importance quant à la valeur de l'extrait sec de la pâte de broyage.

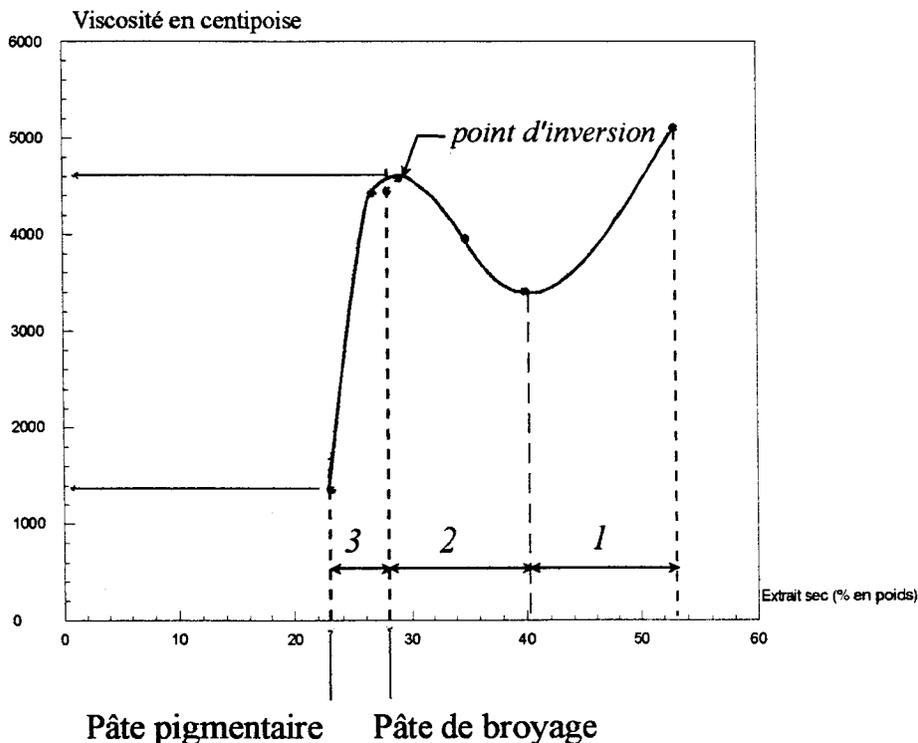


Figure 22: Evolution de la viscosité Brockfield de la résine de broyage en fonction de la quantité d'eau ajouté

III.122 Analyse rhéologique de la résine.

Après avoir mis en évidence, à l'aide d'un viscosimètre Brookfield la variation de viscosité en fonction du taux de dilution, nous avons étudié de façon plus détaillée le comportement rhéologique de la résine dans ces différents états de dilution avec un rhéomètre à contrainte imposée de type Carri-Med CSL 100.

Pour observer une éventuelle modification de structure au cours du processus de dilution, nous avons analysé des solutions dont l'état de dilution se trouve de part et d'autre du pic observé précédemment.

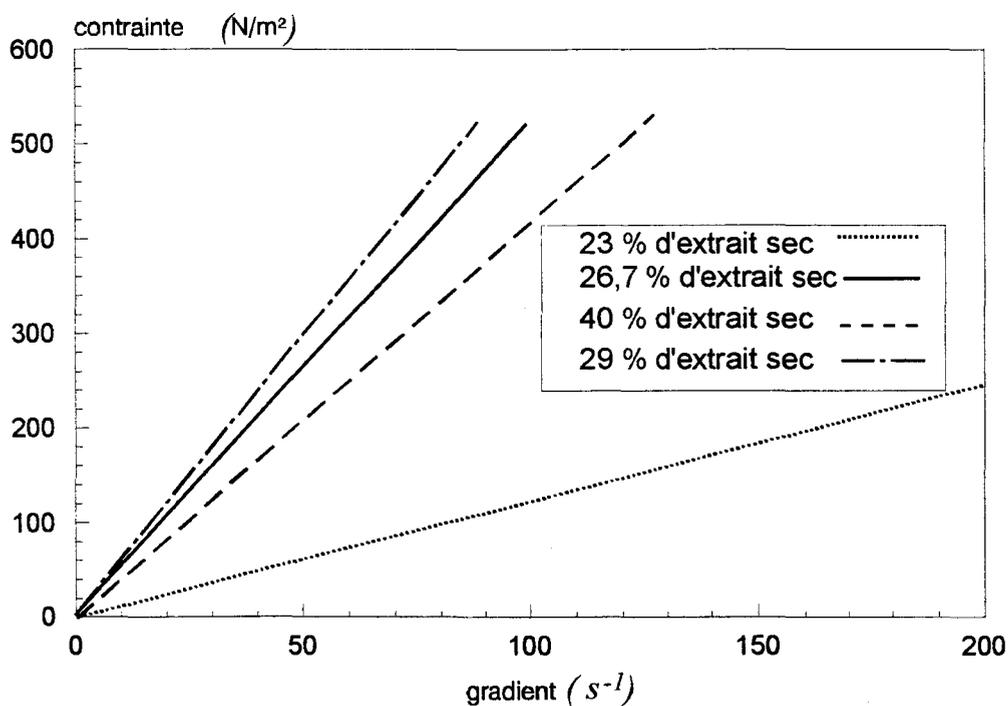
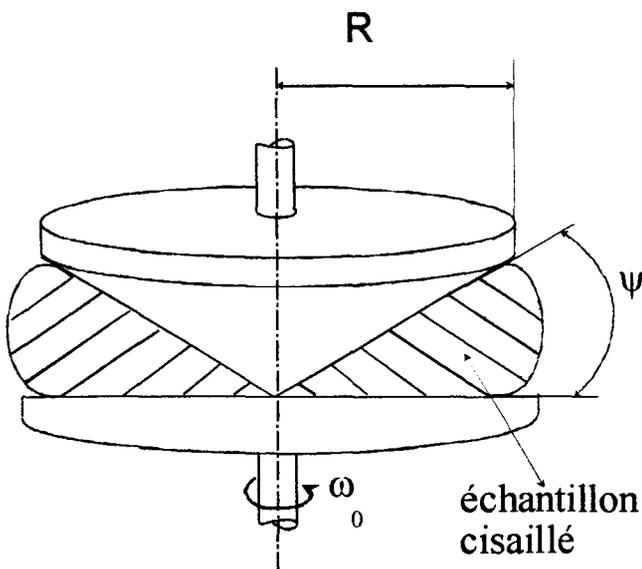


Figure 23: Comportement rhéologique d'une résine électrodéposable à différents taux d'extrait sec

Ce rhéomètre est équipé d'un dispositif cône plan dont le principe consiste à appliquer un couple de force sur l'échantillon et à mesurer la vitesse résultante. La substance étudiée est emprisonnée entre un plateau et un cône de révolution R, dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau, et dont le sommet est situé sur le plateau; (figure 24).



Avec un angle très petit $\Psi (< 5^\circ)$, la contrainte τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\epsilon}$ sont constantes pour tout l'échantillon elles s'expriment par les relations:⁴⁴

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3}$$

$$\dot{\epsilon} = \omega_0 / \Psi$$

Figure 24 : Schéma d'un rhéomètre cône plan

Nous pouvons constater sur la figure 23 que la résine de broyage conserve un comportement newtonien quel que soit son état de dilution⁴⁰. Elle est donc convenablement décrite par sa seule viscosité, η , (tableau 3). Ce type de comportement est souvent recherché dans les peintures afin d'éviter tout choc pigmentaire qui pourrait survenir au cours du broyage⁴⁰

% en ES	23	26,7	29	40
Viscosité en Pa.s	1,2	8,47	5,92	4,14

Tableau 3 : Viscosité d'une résine de broyage à différent taux de dilution.

III 123 Influence de la force ionique sur la stabilité de la résine de broyage.

Les peintures destinées à l'électrodéposition sont généralement obtenues en diluant sous agitation mécanique une pâte pigmentaire dans un mélange de résine cationique et d'eau. Il importe dans cette opération que l'eau de dilution soit déminéralisée. En effet, les ions minéraux pourraient s'accumuler dans le bain car ils ne sont pas consommés par le processus d'électrodéposition.

La présence d'ions a un effet coagulant⁴⁵ qui nuit à la stabilité de la peinture et d'autre part, elle augmente la conductivité du milieu et favorise le dégagement électrolytique gazeux néfaste à l'aspect de la peinture déposée⁴⁵. Ces ions proviennent soit de l'eau de dilution, soit de l'eau de rinçage avant le traitement de surface ou encore des sels solubles apportés par le pigment.

Depuis quelques années les formulateurs ont pris conscience de l'importance des sels solubles apportés par le pigment au niveau de la stabilité de la pâte et du bain. Nous avons donc entrepris d'évaluer l'influence des électrolytes minéraux apportés par le pigment sur la stabilité de la résine de broyage.

a) Principe de mesure

Pour évaluer l'influence d'électrolytes, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type Beckmann DU 62 équipé pour la mesure de la transmittance et de l'absorbance. Mesurer optiquement l'influence de l'électrolyte sur la stabilité d'une solution de résine revient dans notre cas, à mesurer l'augmentation de l'opalescence de la solution. Cette mesure sera effectuée en évaluant la variation de transmittance en fonction de la concentration en électrolyte.

On définit l'opacité O_p d'un milieu homogène comme le rapport de l'intensité I_0 de la lumière incidente, à l'intensité I_1 de la lumière transmise par ce milieu.⁴⁶

$$O_p = I_0 / I_1$$

L'absorbance a est le logarithme de l'opacité.

$$A = \text{Log} O_p = \text{Log} I_0 - \text{Log} I_1$$

et la transmittance est égale à l'inverse de l'opacité

$$T = 1 / O_p = I_1 / I_0$$

Pour évaluer l'influence de l'électrolyte, nous prendrons le point correspondant à une perte de 50 % de la transmittance et ceci à différentes concentrations de résines.

b) Analyse des résultats

Dans un bécher de 250 ml, on prépare des solutions aqueuses contenant des concentrations en résine variable. On analyse l'influence de l'électrolyte sur la stabilité des solutions ainsi préparées, en additionnant une quantité fixe d'électrolyte à la solution en agitation. Après 2 à 3 minutes d'homogénéisation, on prélève 2 ml de solution afin d'évaluer la transmittance. On répète cette opération pour chaque volume d'électrolyte introduit. Le calibrage de l'appareil s'effectue sur la solution exempte d'électrolyte.

Nous pouvons observer qu'un ajout d'électrolytes diminue la transmittance (figure 25) Ceci traduit un phénomène de coagulation provoqué par l'écrantage des charges positives du polymère par les anions des électrolytes. Le polymère chargé peut être assimilé à une particule possédant une double couche qui se comprime par l'effet de l'augmentation de la concentration en électrolytes.

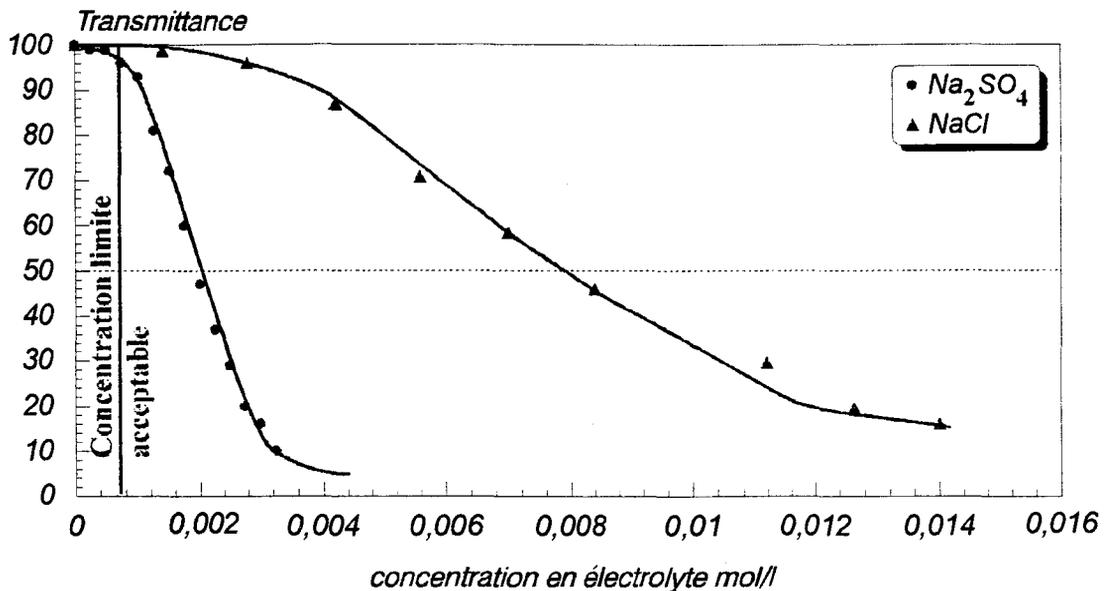


Figure 25: Influence de l'électrolyte sur la stabilité de la résine dans les conditions de préparation de la pâte de broyage (18.6 % en poids de résine)

Nous pouvons observer sur la figure 25 que suivant la valence du contre-ions de l'électrolyte (Cl⁻ ou SO₄²⁻), la sensibilité de la résine à la coagulation varie. Ce type de comportement est conforme aux règles de Schulze-Hardy et la théorie DLVO⁴⁷. Cette dernière permet d'établir pour une particule sphérique possédant une densité de charge uniforme, il existe une concentration critique de coagulation (c. c. c.) qui s'exprime en fonction de la moyenne géométrique γ de la contribution des forces dispersives d'une surface d'énergie libre ψ_0 et de la valence z de l'ion utilisé.

$$c.c.c = 3,84 \times 10^{-39} \gamma^4 / A^2 Z^6$$

On constate sur la figure 26, que la concentration de coagulation ne varie pas en z^6 , ce qui implique une modification des hypothèses qui ont servi à l'établissement de la concentration critique de coagulation. La concentration de coagulation dépend, du temps d'analyse, de l'uniformité du potentiel de surface, de la polydispersité de l'échantillon, de la valeur de la constante d'Hamaker (A) et de la valence des ions.

On peut donc relier l'écart observé aux hypothèses qui ont prévalu pour l'établissement de la c. c. c. En effet, l'une d'entre elles suppose qu'il n'y pas de déformation de la double

couche. Or nous pouvons observer sur la figure 27 que l'augmentation de la force ionique s'accompagne d'une variation de viscosité. L'analyse rhéologique effectuée par Bell⁴⁸ sur les solutions de polymère chargé ou neutre soumises à un effet électrovisqueux (III.222) démontre que la modification de viscosité s'accompagne d'un changement de configuration du polymère en solution. Ainsi, on peut supposer que la répartition ionique au voisinage du polymère est modifiée ce qui rend l'expression de la c. c. c. difficile à appliquer quantitativement.

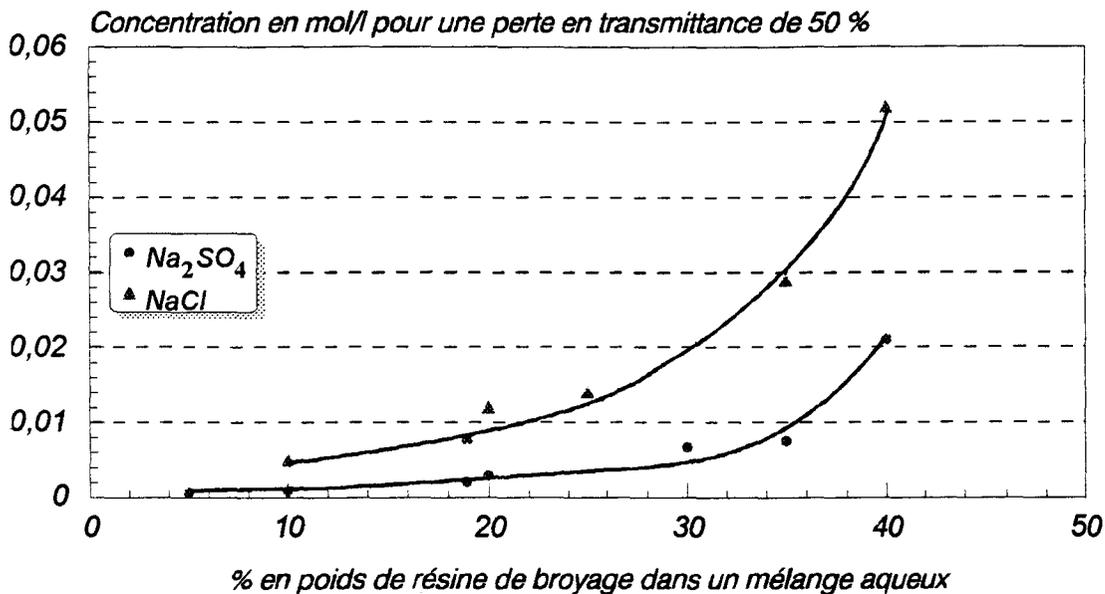


Figure 26 : Influence de la nature de l'électrolyte sur la stabilité d'une résine époxyde.

Des mesures ont été effectuées pour déterminer la teneur en sulfate de sodium relargué par le pigment. (tableau 4). L'analyse s'effectue en mesurant la raie d'émission d'un atome qui accompagne le retour d'un état excité à un état fondamental.

Pigment	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻
A	62 ppm	102 ppm	1.302	38 ppm	0.135 ppm	<1
A	74 ppm	96 ppm	1.135	39 ppm	0.086 ppm	<1
A	62 ppm	79 ppm	1.055	34 ppm	0.070 ppm	<1

Tableau (4) Analyse par émission atomique des minéraux présent sur un rutile enrobé d'alumine.

La concentration d'électrolyte maximum imposée pour un pigment obtenu par un procédé au sulfate est d'environ 200 mg pour 1 kg de TiO₂, ce qui représente une concentration de 6 10⁻⁴ mol/l de Na₂SO₄ dans le cas d'une pâte de broyage. En comparant cette valeur avec celles obtenues dans le tableau(4), nous constatons que le pigment A respecte les normes imposées.

Le procédé d'enrobage de l'oxyde de titane et plus particulièrement la phase de neutralisation influence la nature des électrolytes relargués. Pour un grade fabriqué par le procédé dit "au sulfate", on neutralise avec de la soude et de l'acide sulfurique. Pour un pigment fabriqué par le procédé au chlore, la neutralisation est généralement effectuée avec de l'acide chlorhydrique et de la soude. Il suffit pour limiter la concentration en sulfate de sodium de changer la nature de l'acide.

On a pu constater que la résine flocculait plus rapidement avec des ions sulfates qu'avec des ions chlorures. Ceci aura pour conséquence d'être plus stricte sur le taux de sulfate relargué par un pigment. Néanmoins, il suffit de changer la nature de l'acide employé dans la neutralisation pour s'affranchir de cette contrainte.

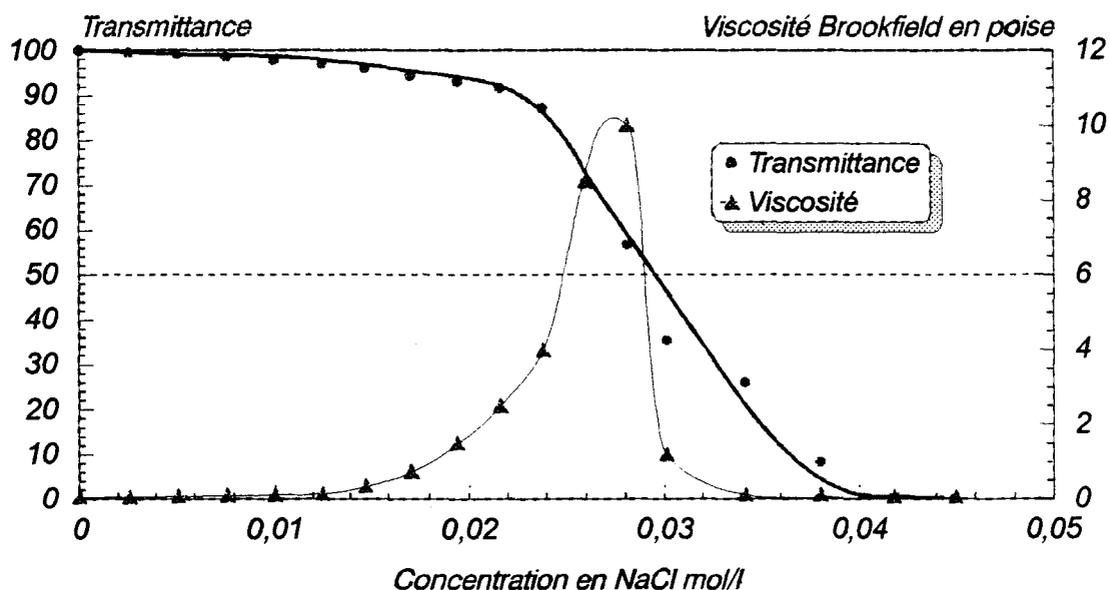


Figure 27 : Evolution de la transmittance et de la viscosité Brookfield en fonction de la concentration de NaCl ajoutée à une solution à 35 % en poids de résine sèche

III 1.4 Paramètres de solubilité de la résine de broyage

Les problèmes de solubilité et de compatibilité des polymères sont parmi les plus importants de l'industrie des peintures. En effet, les polymères ou résines que l'on utilise sont souvent dilués dans des solvants afin d'en faciliter la mise en oeuvre⁴¹. Le problème résultant de cette opération est la compatibilité du système obtenu avec les autres composants de la peinture et, entre autres, avec l'oxyde de titane. La compréhension des phénomènes chimiques intervenant au cours du mélange polymère/solvant/charge passe par la description thermodynamique des systèmes étudiés.

III. 131 Rappels théoriques

Sur le plan thermodynamique, le mélange de deux composés se traduit par une variation d'énergie de mélange de Gibbs.^{49,50,51,52,53}

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

ΔG_m : variation de l'énergie libre de mélange

ΔS_m : variation de l'entropie du mélange

ΔH_m : variation de l'enthalpie du mélange

Si $\Delta G_m > 0$, les corps en présence ne sont pas miscibles.^{50,51,52}

Si $\Delta G_m < 0$, Les corps en présence sont miscibles sans que cette condition ne prenne en compte la cinétique du mélange.^{50,51}

L'entropie de mélange est toujours positive, puisque le nombre de complexion du mélange est supérieur à celui des constituants initiaux. Dans le cas d'une solution constituée de N_1 molécules de solvant et N_2 de polymère, Flory propose de calculer l'entropie de mélange en assimilant le nombre N_2 de chaînes macromoléculaires à xN_2 segments élémentaires de taille similaire à celle des N_1 molécules de solvant.⁴⁷ Le nombre de complexions dû au mélange des deux espèces chimiques se calcule par l'équation de Boltzmann.⁴⁷

$$\Delta S = k \log (\Omega)$$

$$\text{avec } \Omega = (N_1 + xN_2)! / N_1! xN_2!$$

Pour qu'un mélange puisse se réaliser avec $\Delta S_m > 0$, il faut que ΔH_m soit inférieur à $T\Delta S_m$. Le signe de ΔG_m dépend donc essentiellement de la valeur de ΔH_m .^{50,51,52}

Dans les liquides à température ambiante, les molécules sont très proches les unes des autres et entre elles existent des liaisons suffisamment fortes pour assurer une bonne cohésion. Si la température augmente, le solvant se vaporise. L'énergie nécessaire pour vaporiser le liquide pour une mole de solvant est défini par la relation suivante:⁵⁰

$$\Delta E = \Delta H_v - RT$$

ΔH_v Chaleur latente de vaporisation

R Constante des gaz parfait

T Température.

ΔE Représente l'énergie nécessaire pour passer de l'état condensé à un gaz infiniment dilué.

Hildebrand introduit le paramètre de solubilité du mélange δ qu'il relie à l'énergie de cohésion par la relation $\delta = \Delta E / V$. L'équation de l'enthalpie de mélange proposée par Hildebrand peut s'écrire:^{50,51,52,53}

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

- ΔH_m : chaleur totale du mélange exprimée en calorie.
 V_m : volume total du mélange.
 ΔE_i : énergie de cohésion des composés en présence.
 V : volume molaire respectif des différents composés.
 ϕ_2 et ϕ_1 : Sont les proportions en volume du polymère et du solvant.

Avec le paramètre de solubilité de Hildebrand l'équation de l'enthalpie de mélange devient:^{50,51,52}

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

L'enthalpie de mélange ΔH_m , sera minimum lorsque $\delta_1 = \delta_2$ et la miscibilité des composés 1 et 2 interviendra.^{50,51}

Le concept de Hildebrand se base sur les deux hypothèses:

- 1) il n'existe pas de sites préférentiels de contact entre les molécules de solvant et le soluté.
- 2) la dissolution n'est jamais exothermique.⁵⁴

L. Brandts-Buys⁵⁴ a montré que les interactions qui s'accompagnent d'un changement important de la distribution spatiale des électrons ne peuvent être décrits par la théorie de Hildebrand pour la simple raison que ces réactions sont exothermiques. C'est le cas de la miscibilité du tétrachlorure de carbone dans le benzène qui s'explique par le transfert d'électron du cycle aromatique vers le carbone du tétrachlorure.⁵⁴

Ces hypothèses sont vérifiées lorsque seules les forces de dispersion et d'interaction dipôle-dipôle et de London entrent en jeu.⁴⁹

Le système d'Hansen^{55,56,57,58}

C'est sans doute actuellement le concept le plus utilisé sur le plan pratique par les formulateurs de peinture. Hansen en 1967 propose de décomposer le paramètre de solubilité de Hildebrand en 3 paramètres partiels qui sont:

- δ_d Composante dispersive associée aux forces de London^{55,56,57,58}
 δ_p Composante polaire associée aux interactions dipôle permanent-dipôle permanent de Keesom et les inductions dipôle permanent-dipôle induites par Debye.^{51,55,58}
 δ_h Composante représentant les interactions dues au pont hydrogène.^{51,55,58}

La relation entre le paramètre de solubilité de Hildebrand et Hansen est la suivante.^{49,51,55,58}

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

La solubilité de deux corps peut se traduire en ces termes : deux corps sont miscibles lorsque leurs paramètres de solubilité sont proches . Pour évaluer les paramètres de Hansen d'un composé donné on peut soit les calculer à partir d'incrémentes caractéristiques de chaque groupe moléculaire^{52,59}, soit les déterminer expérimentalement en mesurant leur solubilité dans différents mélanges de solvants.^{49,50,51,57,60,61}

L'emploi des paramètres de solubilité se révèle utile lorsque l'on désire trouver un solvant susceptible de diluer une résine.

Il est évident que le concept de Hansen présente des lacunes, cependant une certaine cohérence a été observée par Vinther⁶¹, Yasseen⁶² et Eissler⁶⁰ entre le concept acide/base et les paramètres de solubilité des résines et de l'oxyde de titane en particulier. Ils montrent que l'emploi d'un solvant dont les performances en termes "accepteur/donneur" sont similaires à celui du pigment entraîne une affinité minimale en présence de résine et la stabilisation du pigment par le polymère est alors favorisée. Sorensen⁶³, dans son étude du concept accepteur/donneur, montre une bonne concordance entre cette vision des choses avec les résultats obtenus.

Dans notre étude, la méthode d'Hansen nous a semblé la plus adaptée pour rendre compte de la solubilité de la résine de cataphorèse ainsi que de l'affinité du pigment étudié vis à vis des solvants. Elle nous aidera également à comprendre les mécanismes intervenant dans les étapes de dispersion et de stabilisation des peintures électrodéposables.

En revanche, comme tout système tridimensionnel, il est assez difficile à visualiser. Nous avons donc projeté l'ensemble des points dans un plan δ_p, δ_h , la composante dispersive δ_d présentant une influence moindre que les deux autres.⁶⁴

Selon Hansen, les paramètres de solubilité d'un mélange de solvants sont représentés par la somme pondérée des paramètres de chacun des solvants.^{55,58,64}

$$\begin{aligned}\delta_{d_{mél}} &= \Phi_1 \delta_{d_1} + \Phi_2 \delta_{d_2} \\ \delta_{p_{mél}} &= \Phi_1 \delta_{p_1} + \Phi_2 \delta_{p_2} \\ \delta_{h_{mél}} &= \Phi_1 \delta_{h_1} + \Phi_2 \delta_{h_2}\end{aligned}$$

Dans notre cas $\phi_1 \phi_2$ sont les proportions en volume d'un mélange de 2 composés 1 et 2 caractérisés par leurs paramètres respectifs $\delta_{p_1}, \delta_{d_1}, \delta_{h_1}$ et $\delta_{p_2}, \delta_{d_2}, \delta_{h_2}$.

Par l'expérimentation, Hansen a montré que certains mélanges de non solvants sont capables de dissoudre une résine à condition que ces mélanges possèdent des paramètres de solubilité proches de celui du polymère.

III 132 Solubilité de la résine.

Le recours à la notion des paramètres de solubilité va nous permettre de comprendre l'évolution de la dispersion pigmentaire en montrant une corrélation entre les zones de solubilité de la résine et la zone d'affinité maximum du pigment. Habituellement, la détermination expérimentale de la zone de solubilité s'effectue en mettant en présence une quantité donnée de polymère dans un volume défini du solvant à tester. Hansen⁵⁵ préconise d'ajouter 10% en poids de résine dans un solvant alors que Burrell préfère effectuer le test dans les conditions plus proches de l'application.

Cependant, ces protocoles ont été développés pour des polymères purs exempts de toute trace de solvant. Or dans notre cas nous sommes confrontés à l'étude d'une résine en solution à 47 % dans du butylglycol. Le processus de dissolution sera influencé par la présence de solvant, qui dans certains cas, peut transformer un non solvant, en bon solvant du polymère. Nous avons donc mis au point un protocole, qui minimisait la contribution du butylglycol. Pour cela nous avons mélangé 1 gramme de résine sèche avec 70 ml de solvant. Les solutions étaient placées dans un pilulier hermétiquement clos avec un bouchon à vis en bakélite pour éviter l'évaporation du solvant. L'évaluation de la miscibilité s'effectuant visuellement après 24 heures de repos.

Nous classons nos observations en quatre familles, solution transparente, suspension laiteuse, insoluble et sédimentation de la solution. Nous considérons comme solution laiteuse, les solutions opaques stables et instables.

L'opalescence est obtenue lorsque le solvant de la résine possède une affinité avec le solvant de dilution, ce qui permet de solubiliser la résine sachant que celle-ci n'est pas miscible dans ce solvant. L'insolubilité se manifeste lorsque le butylglycol et la résine n'ont aucune affinité avec le solvant utilisé.

Dans certains cas, après 24 h de repos, on observe une sédimentation de la résine. Ce phénomène s'obtient lorsque le butylglycol est miscible dans le solvant. La résine se trouve alors déployée dans un solvant pour lequel elle ne possède pas d'affinité provoquant un enroulement de celle-ci qui fini par sédimenter.

On parle de solution transparente lorsque la miscibilité de la résine et du butylglycol est totale.

b) Observations

Abréviation	SOLVANTS	δ_d	δ_p	δ_h	Observations
AcisoPrOH	Acétate d'isopropyl	7,04	4,1	2,8	Dissolution puis précipitation
AcEt	Acétate d'éthyle	7,36	4,53	2,52	Insoluble
Ac	Acétone	7,58	5,7	2	Dissolution puis précipitation
AcOH	Acide acétique	7,1	3,9	6,6	Solution transparente
BuOH	Butanol 1	7,81	2,5	7,8	Solution opalescente
BG	Butylglycol	7,7	2	6,6	Solution transparente
Cell	Cellosolve	7,85	4,5	7	Solution transparente
CF	Chloroforme	8,65	1,5	2,8	Insoluble
CHO	Cyclohexanone	8,65	4,1	2,5	Dissolution puis précipitation.
DAA	Diacétonealcool	7,65	4,9	4,5	Dissolution puis précipitation
dichloroM	Dichloromethane	8,91	3,1	3	Insoluble
DMF	Diméthylformamide	8,52	6,7	5,5	Solution transparente
Diox	Dioxanne 14	9,3	0,9	3,6	Insoluble
DPG	Dipropyléneglycol	7,77	6,5	11,7	Solution opaque stable
H₂O	Eau	7	8	20,9	Dissolution puis précipitation
EtOH	Ethanol	7,73	4	9,7	Solution opaque stable.
Et₂O	Ether	6,98	2,44	1,05	Insoluble
EG	Ethyléneglycol	8,25	4,5	13,3	Solution opaque stable
Glyci	Glycérol	8,46	5,9	14,3	Solution opaque stable
Hex	Hexane	7,24	0	0	Insoluble
isoBuOH	Isobutanol	7,4	2,8	7,8	Insoluble
Isoph	Isophorone	8,1	4	3,6	Dissolution puis précipitation
MeOH	Méthanol	7,45	5,5	11,2	Solution opaque instable
MP	Méthoxypropanol2	7,76	2,6	6,8	Solution transparente
MC	Méthylcarbitol	7,9	3,8	6,2	Solution transparente
MCell	Méthylcellosolve	7,9	4,5	7,9	Solution transparente
MIB	Méthylisobutylcétone	7,49	3	2,8	Dissolution puis précipitation
NB	Nitrobenzene	8,2	6	2	Insoluble
PentOH	Pentanol1	7,81	2	6,9	Insoluble
PrOH	Propanol 1	7,75	3	8,6	Solution opalescente.
PG	Propyléneglycol	8,24	3,5	11,8	Insoluble
Sty	Styrène	8,95	1	2,3	Insoluble.
A	2/3 MP et 1/3 H ₂ O	7,43	4,39	11,49	Solution transparente
B	1/10 MP et 9/10 H ₂ O	7,77	7,69	19,5	Solution transparente
C	1/2 MP et 1/2 H ₂ O	7,38	5,3	13,85	Solution opaque stable
D	1/2 MP et 1/2 EG	8	3,55	10	Solution opaque stable
F	1/10 DAA et 9/10 DMF	8,43	6,52	5,4	Solution transparente
G	1/2 Isoph et 1/2 MP	7,93	3,3	4,7	Solution transparente
H	1/2 DPG et 1/2 H ₂ O	7,38	7,25	16,3	Solution opalescente
I	1/2 BG et 1/2 EtOH	7,71	3,75	8,9	Solution transparente
J	1/2 DMF et 1/2 BG	8,11	4,35	6,05	Solution transparente
K	1/4 Isoph et 1/4 MeOH	7,77	4,75	7,4	Dissolution puis précipitation.

L	½ BG et ½ EtOH	7,7	3	8,15	Solution transparente
M	½ EG et ½ DAA	7,95	4,7	8,9	Solution transparente
N	1/7 EG et 6/7 DAA	7,72	4,84	5,75	Solution transparente
O	½ I et ½ DPG	7,73	5,12	10,3	Solution transparente
P	1/7 I et 6/7 DEG	7,47	6,95	9,58	Solution opalescente.
Q	½ DPG et ½ DAA	7,71	5,7	8,1	Solution transparente
R	½ DAA et ½ EtOH	7,69	4,45	7,1	Solution transparente
S	½ BG et ½ Et ₂ O	7,34	2,22	3,82	Dissolution puis précipitation.
T	¼ H ₂ O et ¾ DPG	7,57	6,87	14	Insoluble
U	½ Sty et ½ BG	8,32	1,5	4,45	Dissolution puis précipitation
V	½ DAA et ½ DEG	7,75	6,2	7,1	Solution transparente
W	½ MeOH et ½ Ac	7,51	5,6	6,6	Solution transparente
X	½ Ac et ½ DEG	7,72	6,6	5,85	Solution transparente
Y	¼ MeOH et ¾ Isoph	7,93	4,37	5,5	Solution transparente
Z	½ EG et ½ DPG	8,01	5,5	12,5	Solution transparente
A1	½ EG et ½ PrOH	8	3,75	10,9	Solution opaque stable
A2	½ EG et ½ MeOH	7,85	5	12,25	solution opaque instable
A3	½ EtOH et ½ MCell	7,81	4,25	8,8	Solution transparente
A4	½ Mcell et ½ MeOH	7,67	5	9,55	Solution transparente
A5	½ MeOH et ½ DEG	7,88	6,18	8,8	Solution transparente
A6	½ EG et ½ DEG	8,05	6	11,5	Solution transparente
A7	½ NB et ½ BG	7,95	4	4,3	Solution transparente
A8	½ NB et ½ DMF	8,36	6,35	3,75	Solution transparente
A9	½ COH et ½ DMF	8,58	5,4	4	Solution transparente
A10	½ A8 et ½ DMF	8,44	6,52	4,62	Solution transparente
A11	½ A7 et ½ BG	7,82	3	5,45	Solution transparente
A12	½ A7 et ½ NB	8,07	5	3,15	Solution transparente
A13	½ COH et ½ BG	8,17	3,05	4,55	Solution transparente
A14	½ A8 et ½ NB	8,28	6,17	2,87	Solution transparente

On peut observer sur la figure 28 que les solvants capables de dissoudre la résine se situent pratiquement tous à l'intérieur de la zone délimitée par la courbe en trait plein. La forme de cette zone est assez proche de celle établie par Hansen pour une résine époxyde apparentée (épikote 1001)⁶⁴. Néanmoins, nous observons un glissement de la zone vers les δ_h croissants. Le polymère que nous avons étudié est modifié par greffage d'un polyol sur une résine époxyde. La présence de ces fonctions hydroxyles augmente la polarité de la résine et son aptitude à échanger des liaisons hydrogènes, elle sera d'une importance vitale pour les mécanismes de dispersion de l'oxyde de titane⁶⁵

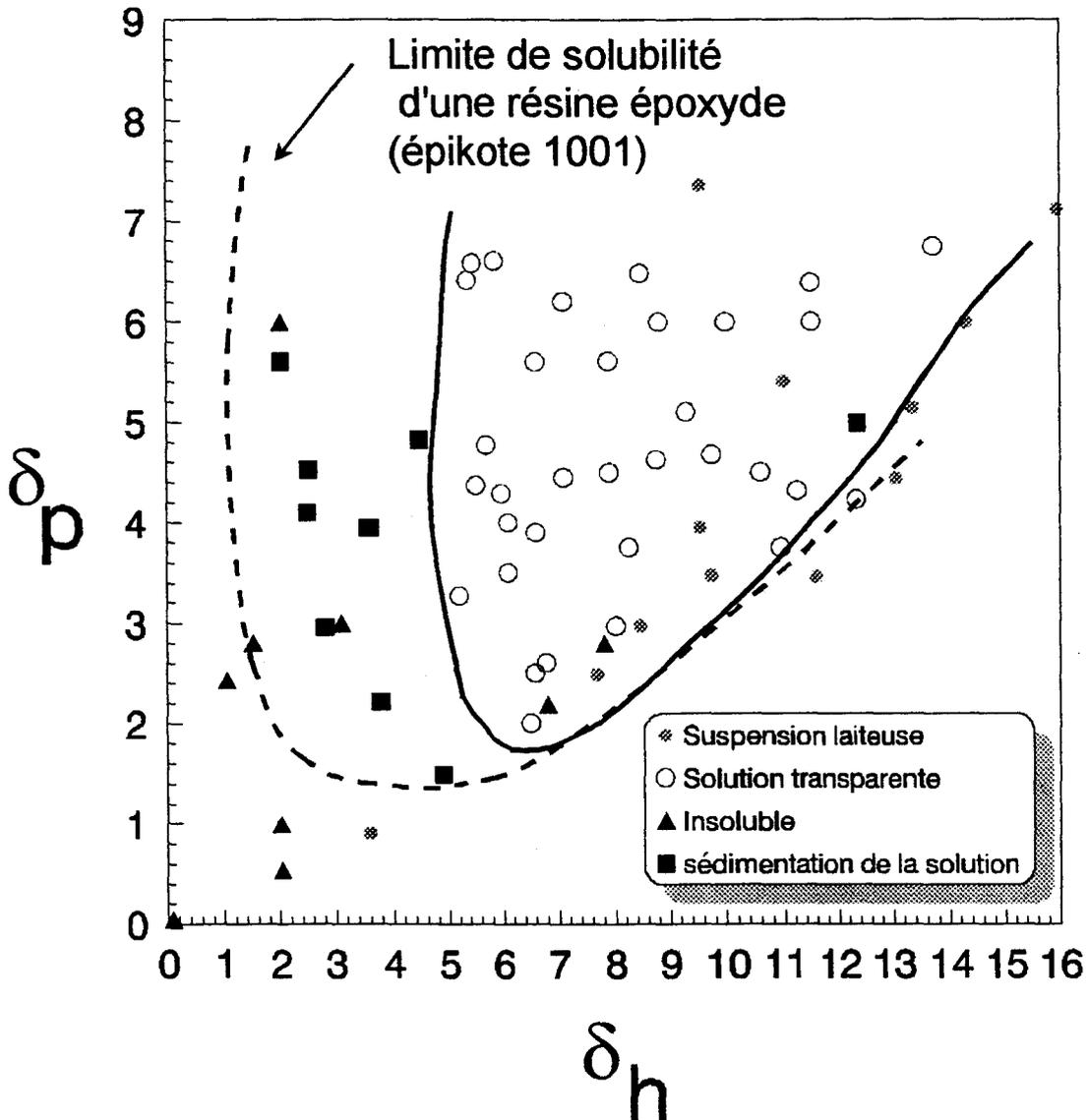


Figure 28 : Représentation, selon les paramètres de Hansen δ_p et δ_h , des solvants capables de dissoudre la résine de broyage

III.2 L'OXYDE DE TITANE

Largement répandu sur l'écorce terrestre le titane est le neuvième élément par ordre d'abondance. Son utilisation en temps qu'oxyde métallique est très répandue dans l'industrie des peintures, des encres, des papiers, des polymères, de l'agro-alimentaire ^{66,67}.

Grâce à son indice de réfraction élevé ($n = 2,7$), il confère aux milieux dans lesquels il est dispersé, opacité, blancheur et brillant ⁶⁷.

Deux formes d'oxyde de titane présentent un intérêt au niveau des applications, l'anatase et le rutile. L'obtention de ces deux formes cristallines s'effectue par deux voies, le procédé au sulfate et le procédé au chlore.

III.21 Fabrication de l'oxyde de titane.

III.211 Le procédé au sulfate ^{66,68}.

La matière première utilisée est du rutile ou de l'ilménite. L'ilménite étant une roche noire de formule chimique FeTiO_3 , dont la teneur en oxyde de titane atteint environ 50 %.

Le procédé au sulfate est basé sur des réactions chimiques relativement simples, mais délicates à mettre en oeuvre. La première d'entre elles, consiste à mélanger à l'acide sulfurique le minerai préalablement broyé. La solution obtenue est agitée par des injections d'air comprimé et réchauffé par de la vapeur surchauffée. Lorsque la température atteint 160 °C, une réaction exothermique violente démarre et le mélange se transforme en un gâteau contenant des sulfates ferreux, ferriques et du sulfate de titanyl.

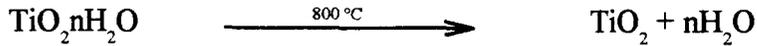


Après digestion, ce gâteau est récupéré et lavé avec de l'eau ou de l'acide dilué. La solution résultante est ensuite clarifiée par sédimentation afin de la débarrasser des résidus insolubles tels que la silice, l'oxyde de zirconium et le minerai n'ayant pas réagi. En refroidissant la solution à 10 °C on élimine par cristallisation le fer sous forme d'un sulfate ferreux.

L'étape suivante est une phase particulièrement critique du procédé. La solution additionnée en présence de soude pour former un précipité d'oxyde de titane hydraté. Des germes de cristallisation peuvent être introduits à ce stade ou durant la calcination afin d'obtenir des cristaux ayant la structure et la taille correcte à l'issue de la calcination. L'étape peut être schématisée par cette équation.



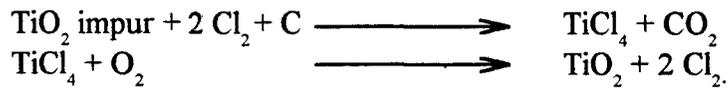
L'hydroxyle ainsi formé est lixiviée dans des conditions réductrices afin d'ôter les dernières traces de fer. Après un ultime lavage, on ajoute en quantités minimales des germes favorisant le contrôle de la croissance des cristallites. La pulpe est ensuite calcinée entre 800 et 1000 °C pour former l'oxyde de titane.



Le pigment obtenu sera ensuite enrobé d'oxydes métalliques (voir paragraphe III.212)

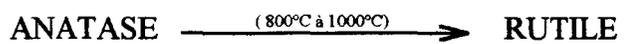
III.212 Le procédé au chlore

Avec du minerai plus enrichi en oxyde de titane, il est possible d'effectuer l'extraction par les réactions chimiques suivantes.^{66,67,69}



Le minerai séché est envoyé dans une tour de chloruration dans laquelle il est fluidisé par l'air. On augmente la température à l'aide d'une source de chaleur externe jusque 650°C environ. On ajoute du coke broyé au dessus du minerai et sa combustion augmente la température, ce qui permet d'arrêter le chauffage externe. Quand la température souhaitée est atteinte, on insuffle du chlore à la place de l'air et la réaction de chloration démarre, produisant des vapeurs de tétrachlorure de titane. Le courant gazeux est refroidi à la sortie et les matières solides sont précipitées. Le tétrachlorure de titane est purifié par distillation puis brûlé en présence d'oxygène pour donner l'oxyde de titane.⁶⁷

Dans les deux procédés, le passage à la forme anatase vers la forme rutile se fait par élévation de la température.^{67,68,69}



III.213 L'enrobage minéral et organique.

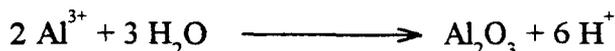
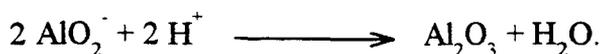
L'oxyde de titane est un catalyseur des réactions de photodégradation des polymères. Sous l'action des U.V celui-ci va fabriquer des radicaux libres qui interviendront dans les réactions de Norrish qui se trouvent être à la base de nombreuses réactions de dégradation. De manière à inhiber ces réactions, l'oxyde de titane est enrobé d'un "coating" qui limite les effets catalytiques tout en conservant les autres propriétés optiques de l'oxyde de titane.

Qu'il soit fabriqué par le procédé au chlore ou par le procédé au sulfate, il est nécessaire d'enrober le pigment afin d'améliorer certaines propriétés et en particulier la durabilité; qui correspond à son aptitude à empêcher le jaunissement de certains types de peintures au cours du

temps. Pour cela, la surface de l'oxyde de titane est recouvert d'oxydes blancs, comme l'oxyde d'aluminium ou les silicates.

a) L'enrobage minéral

Les enrobages minéraux sont obtenus en faisant précipiter sur l'oxyde de titane des oxydes d'alumine et de silice soluble.^{68,70} En tenant compte des propriétés recherchées au niveau des applications, telles que la stabilité vis à vis de la floculation et le brillant, les enrobages à base d'aluminate semblent être les plus adaptés. Pour cette raison, nous décrivons dans ce chapitre ce type d'enrobage. Il est obtenu en faisant précipiter en phase aqueuse une alumine basique ou acide selon le schéma suivant:^{70,71}



Pour disposer d'un domaine de précipitation assez important (figure 29), il faut opérer avec une concentration en sel d'aluminium suffisamment élevée pour obtenir un domaine de précipitation compris entre pH 4 et pH 10^{70,71,72,73}. On évite ainsi la redissolution de notre enrobage d'alumine.

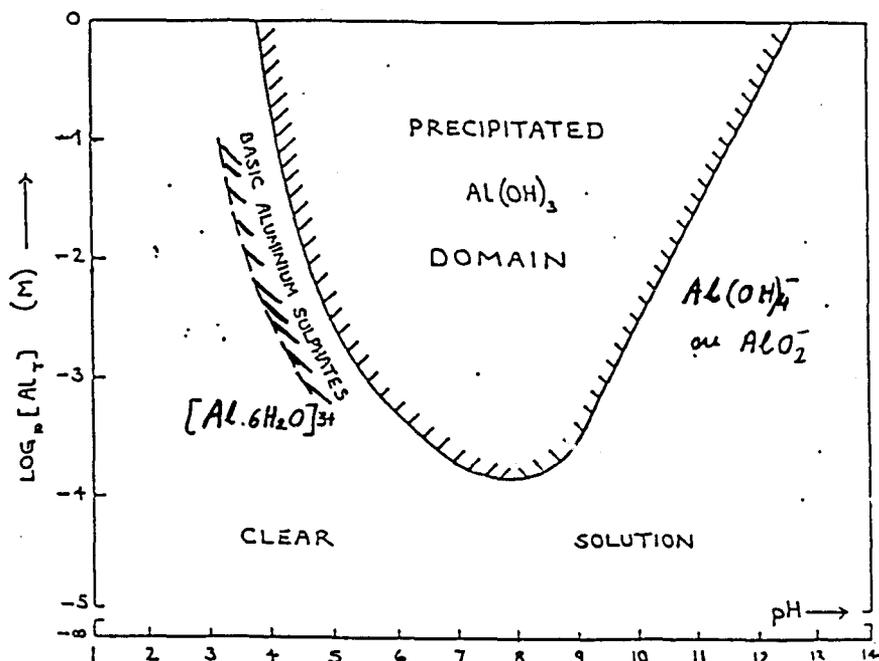


Figure 29: Diagramme expérimental de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium⁷⁰

La structure cristalline de cet enrobage est relativement complexe: il dépend en effet d'un grand nombre de facteurs dont les plus importants sont le pH de précipitation et le temps de

précipitation. En première approximation, nous pouvons considérer que l'alumine précipite sous la forme d'un mélange composé d'ions $(Al_6H_2O)^{3+}$ et d'alumine cristallisée et amorphe.⁷²

b) L'enrobage organique.^{74,75}

La mise en place d'un enrobage organique formé de polyol ou de de silicones se justifie par la nécessité d'accroître l'affinité du pigment pour des matrices hydrophobes telles que les plastiques ou les peintures solvants. Cependant, cet enrobage n'a aucun effet sur les propriétés photocatalytiques du pigment vis à vis des polymères..

La qualité finale de l'enrobage va dépendre de façon importante du protocole utilisé pour déposer les différents oxydes métalliques. Nous avons tenté de recenser les principaux facteurs susceptibles d'intervenir sur la qualité de l'enrobage pigmentaire. Une fois ces facteurs sélectionnés, nous avons préparé un certain nombre de pigments expérimentaux en modifiant la valeur de ces facteurs selon un plan d'expériences.

III .214 Description des facteurs influençant l'enrobage⁷⁶

la base

La base est une suspension contenant de l'eau et du dioxyde de titane. On distingue plusieurs bases qui diffèrent essentiellement selon le pourcentage de rutil, la quantité d'alumine déjà présente et de la quantité de nucléi introduit au moment de la formation du TiO_2 . Ce dernier facteur influence directement la répartition granulométrique du produit fini. Nous pouvons sélectionner les bases d'après leurs répartitions granulométriques et en fonction des domaines d'application dans lesquels l'oxyde de titane considéré est utilisé.

l'origine du réactif

La nature exacte des réactifs reste du domaine du secret de fabrication et donc les différents réactifs seront désignés par des termes génériques exemple: réactif alumine basique

Avant tout, les réactifs ou oxydes métalliques tel que l'oxyde d'aluminium, sont utilisés pour limiter les réactions de photodégradation mais leurs emplois permettent d'améliorer la compatibilité de l'oxyde de titane avec les milieux auxquels on l'incorpore. Ainsi dans le cas de peintures émulsions, la dispersion pigmentaire est facilitée lorsque l'on emploie un pigment dont l'enrobage comporte de la silice. Pour déposer un oxyde métallique, on peut partir de plusieurs types de réactifs. Ainsi, pour faire précipiter un oxyde d'aluminium, on peut utiliser $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_2$ et l'alumine de soude. Suivant la nature acide ou basique, de ces sels, nous aboutissons à différentes formes d'oxyde métallique qui conditionnent en partie, les propriétés physico-chimiques de surface de l'oxyde de titane.⁷⁷

la quantité de réactifs

Ce facteur, comme le précédent, aura un effet sur les propriétés physico-chimiques de surface de l'oxyde de titane^{6,72}. Suivant la nature et le ratio des différents réactifs présents dans l'enrobage, ce facteur va influencer directement sur les propriétés physiques du feuil de peinture.

On sait par exemple, que les pigments renfermant de l'alumine flocculent moins dans les peintures base solvant que ceux comportant de la silice. Néanmoins, la présence de silice dans l'enrobage favorise la dispersion de l'oxyde de titane dans les peintures aqueuses.

le temps d'addition du réactif

Une augmentation de ce facteur permet d'améliorer l'homogénéité de l'enrobage. En tenant compte des contraintes industrielles, celui-ci est généralement compris entre 30 et 90 minutes.⁷³

le pH de maturation

Ce facteur est à relier directement au diagramme de solubilité des hydroxydes utilisés lors de la précipitation de l'enrobage. Comme nous avons pu l'observer suivant le pH, la nature du réactif qui précipite varie, influençant ainsi les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de titane. Ainsi pour obtenir une alumine amorphe, on introduit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en maintenant le pH de maturation à 7-7,8.

le temps de maturation

Bien que la maturation du réactif à divers stades du procédé ne soit pas essentielle pour l'obtention de bonnes propriétés du pigment, elle est considérée comme souhaitable dans le cas où l'on privilégie la forme cristalline du réactif précipité. Il est toutefois à noter que cette étape nécessite le maintien d'une température minimum de 60°C pendant un temps de maturation d'au moins 15 minutes et de préférence 30 minutes.⁷³

le temps de neutralisation

Après addition des réactifs, la base enrobée se trouve à des pH fortement acides ou basiques qu'il est nécessaire de ramener au pH de neutre par addition de base ou d'acide. Le temps utilisé pour cette addition peut influencer directement sur l'homogénéité de l'enrobage.

la nature de l'organique

La présence d'un enrobage organique favorise le micronisage et la dispersion de l'oxyde de titane. Le choix de la substance organique dépend essentiellement des applications dans lesquelles l'oxyde de titane est mis en oeuvre. Nous pouvons citer l'utilisation de polyol pour les peintures et d'additifs hydrophobes pour les matières plastiques.^{74,75}

la filtration

A l'issue de l'enrobage, la solution contient une quantité importante de sels solubles provenant des réactions acides ou basiques de l'enrobage. Pour éliminer ces sels et récupérer l'oxyde de titane, la suspension est filtrée sous vide. Suivant les spécifications pour la teneur en sels solubles du produit fini, filtrée jusqu'à obtention de la valeur désirée. Le produit ainsi obtenu sera séché à environ 100°C pendant 2 à 3 jours. Après ce temps de séchage, il sera broyé par micronisage.

III.22 Caractérisation de l'oxyde de titane

Dans les peintures, les interactions entre le pigment et le liant ou le solvant sont de nature extrêmement complexes. Pour comprendre les mécanismes et améliorer les performances de l'oxyde de titane, nous devons mettre en oeuvre une batterie de mesures chimiques, physico-chimiques ou physiques de surface capable de refléter les interactions qui s'établissent entre le pigment et le milieu.

En effet, la dispersion des pigments et matières de charge dans les peintures est conditionnée pour l'essentiel par les affinités qu'ont les pigments et les charges avec leur environnement. On sait que la dispersion et la stabilisation pigmentaires sont favorisées lorsqu'il existe une affinité élevée entre pigment et résine, pigment et solvant et enfin, entre pigment résine et solvant.

L'étude des interactions pigment/résine a été réalisée grâce à des isothermes d'adsorption (voir page 107). Celle des interactions pigment/solvant a été effectuée par des mesures de potentiels zèta et de paramètres de solubilité.

III.221 Le potentiel zèta

La dispersion et la stabilisation des pigments sont nettement influencées par la nature chimique de la surface⁷⁹ ou l'enrobage superficiel physique⁷⁷. Si l'on cherche à accroître la dispersibilité, on peut jouer sur la nature de l'enrobage pigmentaire. Une des techniques les plus utilisées pour caractériser ces modifications est le potentiel zèta⁷⁸

a) Le principe de mesure .

La détermination du potentiel zèta permet d'appréhender le comportement électrostatique et électrocinétique de l'oxyde de titane.

La mesure du potentiel zèta est essentiellement assurée par des procédés électrophorétiques. Sous l'effet d'un champ électrique, on évalue la mobilité des particules chargées à partir de leur observation microscopique.

Le laboratoire dispose d'un zétamètre Pen Kem 500 (figure 30) qui permet la mesure dans des milieux extrêmement dilués (0.01 g/l) assez éloignés des concentrations des applications étudiées. Le Pen Kem 500 est constitué d'une partie optique (microscope + laser), d'un module compact de contrôle ainsi que d'une cellule d'électrophorèse amovible (quartz ou plexiglass) possédant dans chaque réservoir une électrode de platine. On peut imposer une tension (0-400 V), mesurer la conductivité de la solution et le potentiel zèta. Celui-ci est calculé par la formule de Smoluchowsky à partir de la mesure de la mobilité des particules. Cette dernière est obtenue par l'expérimentateur qui peut (avec un système de prisme rotatif) immobiliser les particules observées au microscope. Les particules paraissent immobiles quand la vitesse de rotation du prisme compense leur vitesse de déplacement. Un système électronique

relié au prisme permet de transformer la vitesse de rotation en mobilité électrophorétique et finalement par l'équation de Smoluchowski en potentiel zèta.

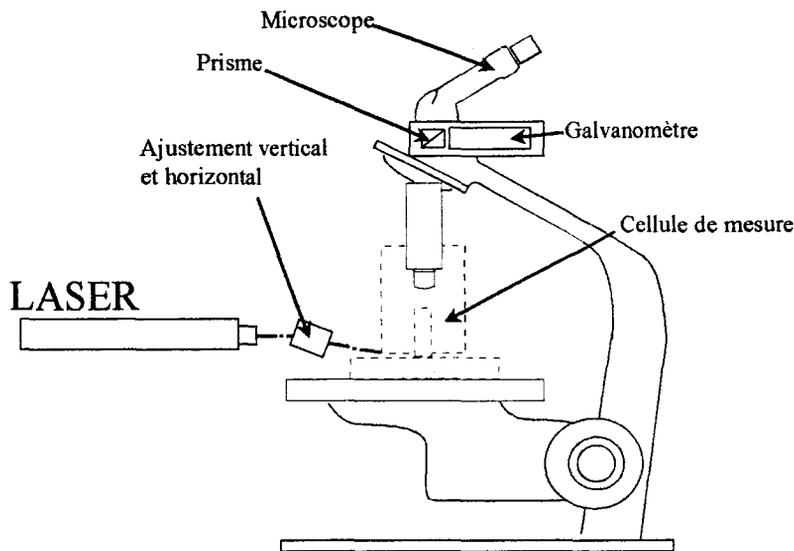


Figure 30 : Schéma d'un zétamètre PenKem 500

Le choix de l'équation de Smoluchowsky convient bien à l'étude des pigments de titane: elle est valide pour la condition $\kappa a \gg 1$.⁴⁷ Or, pour une concentration en électrolyte 1:1 de 10^{-5} M (respectivement 10^{-3} M) et une particule de pigment de l'ordre de $0.25 \mu\text{m}$, κa vaut 2.6 (respectivement 26).

b) Les principaux paramètres influençant la mesure:

L'utilisation du Pen Kem permet d'acquérir un signal (potentiel zèta) entaché d'un certain bruit de fond. Pour aboutir à un signal/bruit correct, il est nécessaire de limiter les effets parasites qui peuvent modifier la mesure. Ceux-ci sont classés en quatre effets principaux

1. Les variations de pH sont à la base des modifications du potentiel zèta. Nous avons pu constater qu'une dérive due aux électrodes, un mauvais rinçage de la cellule, une stabilisation du pH imparfaite après ajustement de la solution et le courant d'électrolyse aux électrodes sont à l'origine des modifications de pH.^{80,81}

2. Les erreurs de mesure dues à la cellule sont provoquées par l'encrassement de la cellule, la fuite de celle-ci qui entraîne une dérive des particules sans aucune tension imposée (bien serrer les vis) et les bulles d'air modifiant la distribution des lignes de courant (vider et remplir la cellule lentement).

3. Les erreurs ponctuelles de lecture vont dépendre du choix entre des populations de particules qui migrent à des vitesses différentes voire en sens opposées, du mauvais repérage du niveau stationnaire (crémaillère du microscope capricieuse), de l'effet Joule et une variation de pH pour des temps de mesures trop longs ou des tensions imposées trop fortes.

4. L'influence de la force ionique est le paramètre le plus connu. Une augmentation de la concentration en électrolyte entraîne une compression de la double couche et donc une diminution du potentiel zèta.

Pendant la mesure il faut s'assurer que la quantité d'ions ajoutés au cours des dosages acide/base, est négligeable par rapport à la quantité initiale de sels, (travail à conductivité constante en ajoutant un minimum de sels).

Le principe du potentiel zèta est très largement décrit dans de nombreuses publications nous n'en ferons qu'un rappel. ^{6,81,82,3,84,85,86,87,88}

c) La théorie

Dans le cas des particules ionisables, la charge électrique est obtenue au contact de certains liquides qui favorisent l'ionisation. La particule possède une charge localisée à sa surface. Le principe d'électroneutralité impose la présence autour de la particule d'une couche d'ions de signe opposé dont la charge électrique compense exactement celle de la particule⁸². La théorie du potentiel zèta repose sur cette double couche électrique qui possède deux zones, l'une adjacente à la surface contenant les ions adsorbés, l'autre comportant des ions soumis aux interactions électrostatiques et à l'agitation thermique. Pour décrire cette double couche plusieurs modèles ont été proposés. ^{6,47,81,82,83,84,85,86,87,88}

Le modèle d'Helmholtz ^{84,86,87}

Les ions et les molécules ionisées qui peuvent exister ou apparaître à la surface des particules des phases dispersées et qui sont à l'origine de la charge de surface, sont uniformément réparties à une distance r de la surface. On peut considérer cette couche comme un condensateur à armature fixe et de capacité constante. Le potentiel électrique de surface décroît linéairement de ψ_0 à zéro depuis la surface jusqu'à la distance r . (Figure 31) La densité de charge ρ_0 est liée au potentiel ψ_0 par:

$$\rho_0 = \psi_0 \epsilon / d$$

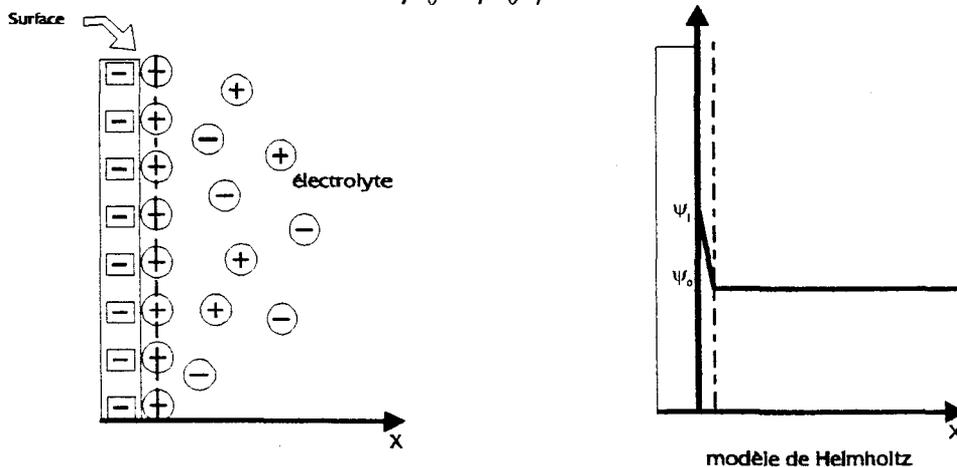


Figure 31: Définition du potentiel zèta selon Helmholtz

Ce modèle convient très bien pour des condensateurs métalliques, mais il n'est pas satisfaisant lorsque l'on traite des densités de charge faibles.

Modèle de Gouy Chapman ^{84,87}

Ce modèle introduit la notion de double couche engendrée par l'agitation thermique (Figure 32). Celle-ci provoque un déplacement des ions localisés au niveau du plan parallèle à la surface solide. Selon ce modèle, la concentration des contre ions est importante près de la surface et décroît lorsque l'on s'en éloigne.

La double couche:

La double couche est généralement constituée d'une couche d'ions adsorbés à la surface et d'une couche diffuse dont la distribution est donnée par l'équation de Boltzmann:⁸⁴

$$n_+ = n^0 \exp(+ze\psi/kT)$$

$$n_- = n^0 \exp(-ze\psi/kT)$$

n_- et n_+ représentent la concentration des anions et respectivement de cations dans la couche diffuse.

n^0 représente la concentration des ions à l'infini.

T Température.

e Charge élémentaire

z Valence des contre-ions.

La densité de charge est donnée par $\rho = ze(n_+ - n_-)$.

La relation existante entre la densité de charge et le potentiel est donnée par l'équation de Poisson.

$$\frac{\partial \psi^2}{\partial r^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

La résolution de ce problème amène à résoudre l'équation suivante :

$$\frac{\partial \psi^2}{\partial r^2} = -\epsilon^{-1} \sum z_i e n_i^0 \exp\left(\frac{z_i e \psi}{kT}\right)$$

En utilisant les approximations de Debye Huckel, on aboutit à pour $r \gg 1/k$ et pour $ze\psi_0/2kT \gg 1$

$$\psi = \psi_0 \exp(-kr)$$

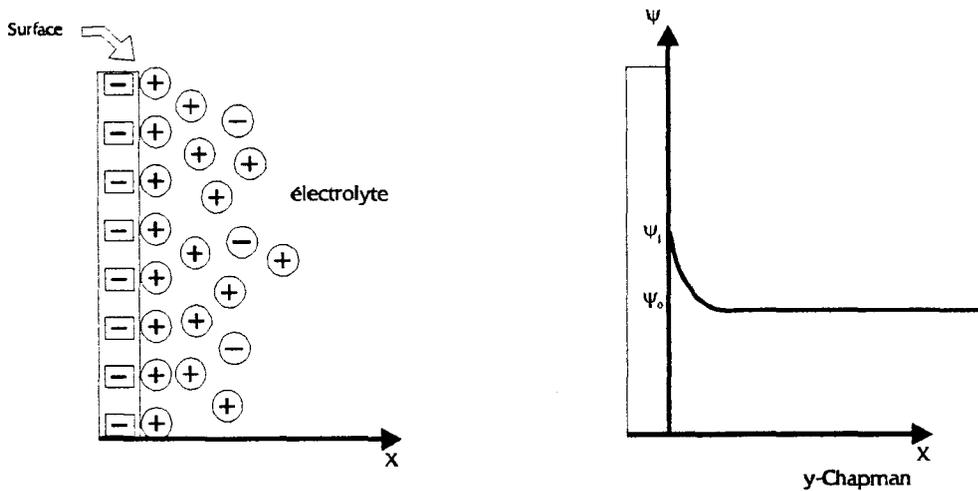


Figure 32 : Définition du potentiel zèta selon Gouy Chapman

Modèle de Stern ^{47,84}.

La proposition de Stern est un compromis des deux modèles précédents. En effet, la théorie de Gouy Chapman suppose que les ions sont des charges ponctuelles qui peuvent s'approcher jusqu'à une distance nulle de la surface sans tenir compte des interactions pouvant exister entre les ions adsorbés à la surface et les ions de la couche diffuse. Stern, en utilisant les isothermes d'adsorption de Langmuir, propose une distance minimum d'approche qui correspond au rayon de l'ion adsorbé. Il distingue au niveau de la surface deux couches qui constituent la double couche. (Figure 33) La première couche est constituée de contre-ions adsorbés à la surface par des forces électrostatiques et de Van der Waals qui l'emportent sur l'agitation thermique. La deuxième couche, est une couche diffuse dont la répartition ionique obéit à la théorie de Gouy Chapman.^{6,84}

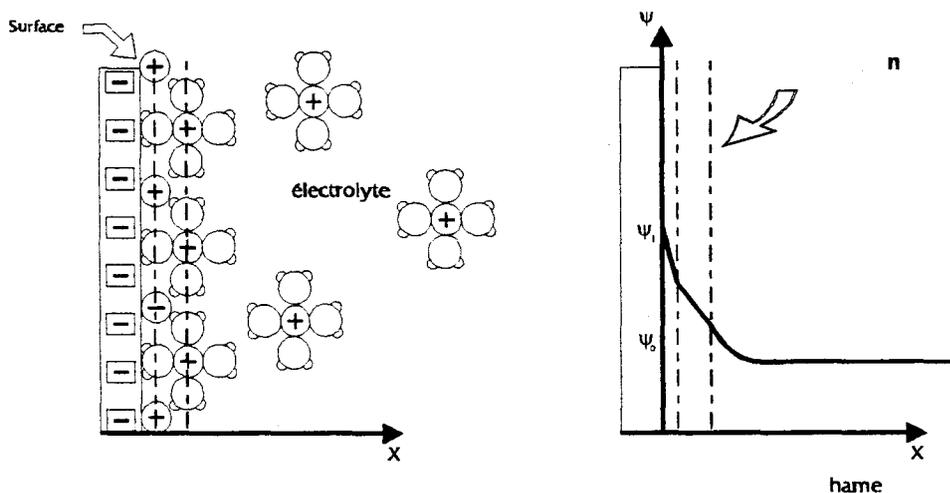


Figure 33 : Définition du potentiel zèta selon Stern

Calcul du potentiel zèta dans l'électrophorèse ^{82,84,87}

Sous l'influence d'un champ électrique E, des particules dispersées dans un liquide se déplacent à une vitesse v, qui dépend de la charge de la particule. La mobilité électrophorétique U est le rapport entre la vitesse de ces particules et le champ électrique.

$$U = \frac{V}{E}$$

U la mobilité électrophorétique en cm/s/volts,
 V la vitesse de la particule en cm/s,
 E l'intensité du champ en volts.

Calcul du potentiel selon Smoluchowsky ^{6,82,84,87,88}

L'équation fondamentale de Von Smoluchowsky relie le potentiel zèta à la mobilité électrophorétique U par la formule suivante :

$$U = \frac{V}{E} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta}$$

ζ potentiel zèta en mV.
 ε permittivité du milieu.
 η viscosité dynamique en Pas/s

Cette équation repose sur des approximations à ne pas négliger. En effet, elles considèrent que la viscosité et la constante diélectrique sont inchangées au niveau de la double couche électrique. De plus, cette équation ne tient compte ni de la taille ni de la forme de la particule. Enfin, elle ne s'applique qu'aux solutions ayant des forces ioniques élevées.

Calcul du potentiel selon Hückel ^{84,85,87,88}

L'équation établie par Hückel peut s'écrire de la façon suivante :

$$U = \frac{V}{E} = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}$$

Cette équation repose sur l'hypothèses selon laquelle la double couche devient importante lorsque la force ionique décroît.

Calcul du potentiel selon Henry ^{84,85,87,88}

Les formules de Smoluchowsky et Hückel sont en fait des cas limites de l'équation développée par Henry. Si l'on désire donner une équation plus générale du potentiel zèta, on utilise l'équation de Henry :

$$U = \frac{V}{E} = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} \rho(Ka)$$

$\rho(Ka)$ étant le paramètre de Henry.

d) Influence de l'enrobage sur le potentiel zèta

Pour notre étude, il est important d'évaluer l'influence du pH sur le potentiel zèta. En effet, un changement de pH provoque des réactions acido-basiques à l'interface pigmentaire et modifie son potentiel zèta et donc la stabilité de la dispersion par répulsion électrostatique. Les alumines et les silices constituent l'essentiel de l'enrobage des oxydes de titane. Leurs réactivités aux acides et aux bases différentes permet de les caractériser par des mesures de potentiel zèta. On sait que la silice chargera négativement le pigment, tandis que l'alumine chargera positivement celui-ci. ^{6,89,90} (Figure34),

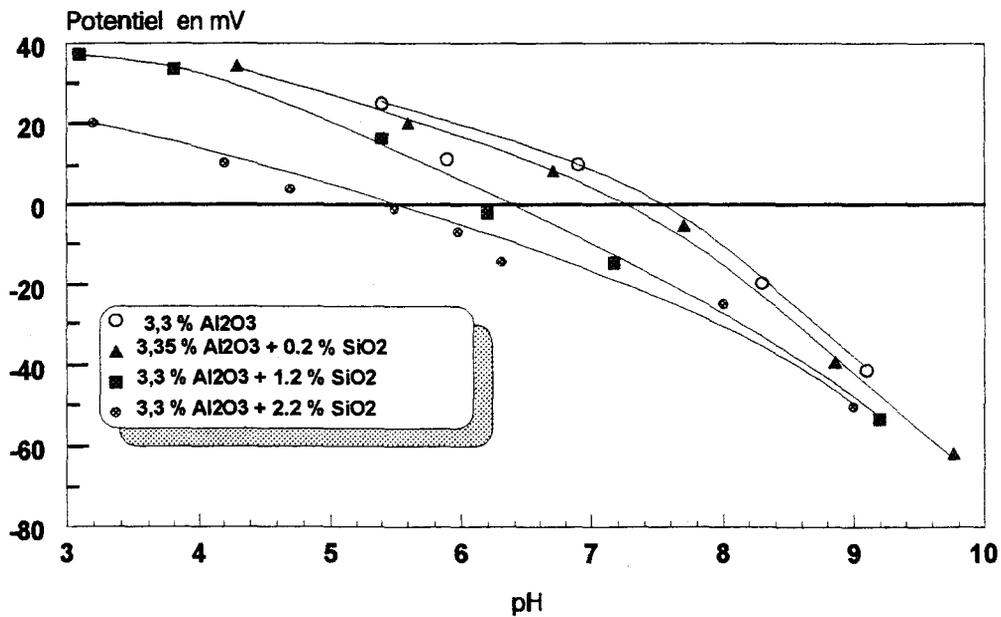
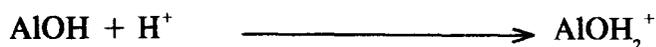


Figure 34: Influence de l'enrobage d'un oxyde de titane sur le potentiel zèta

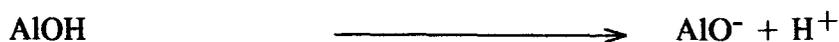
Les phénomènes physico-chimiques intervenant à la surface du pigment peuvent être résumés par les réactions suivantes:

Pour les silicates:Milieu acide:^{6,81,85,91}

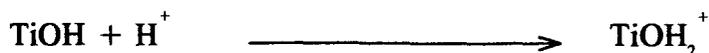
Milieu basique:

**Pour les aluminates:**Milieu acide:^{92,93}

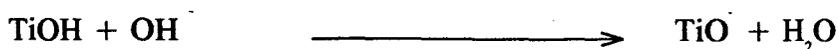
Milieu basique:



Dans le cas de l'oxyde de titane non enrobé, les sites sont de nature hydrophile, ce qui lui confère un caractère amphotère⁸⁵. Furlong⁹⁴ met en évidence par des mesures de potentiel zèta que l'existence des fonctions -OH- de surface, sont dues aux molécules d'eau physisorbées et chimisorbées ainsi que par les groupements TiOH de surface. Par une étude de déshydratation en fonction de la température, il met en évidence en mesurant un point isoélectrique, le caractère amphotère de l'oxyde de titane. Le potentiel zèta sera donc grandement influencé par le pH du milieu de suspension par les réactions suivantes.

Milieu acide:⁹⁵

Milieu basique:



Les mesures de potentiel zèta, nous permettent de mettre en évidence les réactions acido-basiques à la surface du pigment et donc d'évaluer l'influence de ces réactions sur la forme et l'intensité de l'adsorption des molécules de liant. La plupart du temps, les oxydes de titane sont enrobés de plusieurs minéraux dont il est difficile de prévoir l'effet total sur le potentiel zèta. Dans notre étude, nous nous sommes limités à l'étude de l'influence de l'alumine et de la silice. Comme nous l'observons sur la figure 35 le pH correspondant au point isoélectrique d'un pigment augmente avec la quantité d'alumine ^{6,89}. Néanmoins, à partir de 2% , l'alumine n'a plus aucun effet sur le point isoélectrique mais agit sur l'homogénéité de l'enrobage. Cette remarque nous permettra de concevoir un enrobage ayant

d'alumine relativement faible limitant ainsi le pontage par l'enrobage des grains d'oxyde de titane.

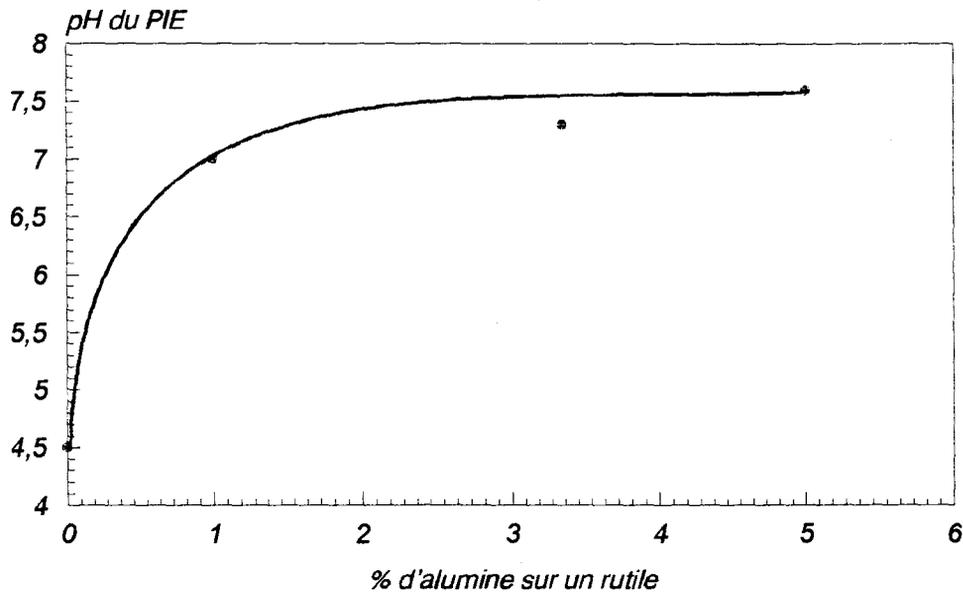


Figure 35 : Influence de l'alumine sur le point isoélectrique d'un oxyde de titane enrobé

Pour évaluer l'influence de la silice, nous avons réalisé des enrobages avec des taux de silice croissant. Comme nous pouvions nous y attendre (figure 36), nous avons diminué le pH du point isoélectrique. Néanmoins, cette modification ne s'opère qu'à partir de concentration supérieure à 0,4 % en silice soit un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,1 %. Sachant que la silice augmente le pouvoir de dispersion du pigment⁹⁶, cette remarque semble intéressante dans le domaine où les propriétés acido-basiques sont peu modifiées.

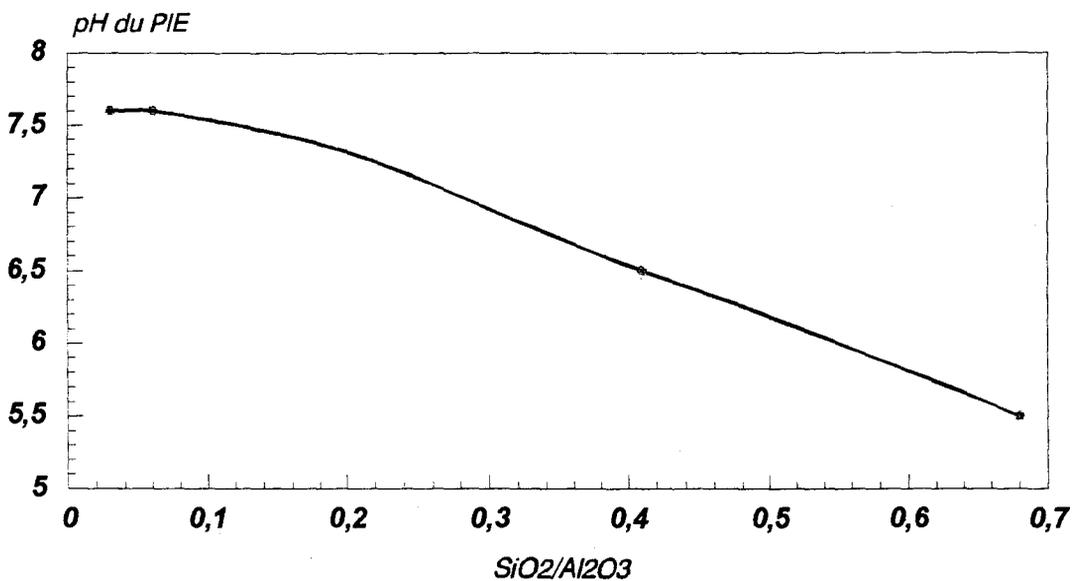


Figure : 36 Influence de la silice sur un rutile enrobé avec 3,35 % d'alumine

III.222 Les courbes viscosité pH ^{84,97,98,99,100}

Selon Einstein, la viscosité d'une suspension de particules sphériques non chargées varie selon l'équation: ^{84,96,100} : $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + k_1 \phi$

où η et η_0 sont respectivement les viscosités de la suspension et celle du milieu support étant ϕ la fraction volumique des particules en suspension et k_1 est une constante valant 2,5 dans le cas de particules sphériques.

Pourtant des déviations de viscosité peuvent apparaître à cause de la géométrie des particules, de la concentration et de la double couche électrique ⁹⁸. En effet, la présence d'une double couche électrique autour du pigment va profondément modifier les propriétés rhéologiques du liquide dans lequel il est dispersé. Tous ces effets qui se trouvent être à la base des modifications rhéologiques, sont désignés par le terme d'effets électrovisqueux ^{84,47,98,99,100}.

Les effets électrovisqueux responsables d'une augmentation ou diminution de la viscosité sont la coagulation (troisième effet électrovisqueux), l'effet Dorn et le recouvrement des doubles couches de la suspension colloïdale (premier effet électrovisqueux).

a) Le principe.

Les suspensions très concentrées de particules sont sensibles aux effets électrovisqueux engendrés par l'interaction de la double couche. Les concentrations pondérales en phase solide permettant d'observer ce phénomène doivent être supérieures ou égales à 40 % ^{98,99}.

Le principe des courbes viscosité/pH consiste, à partir d'une dispersion concentrée (slurry) à 40 % en masse d'oxyde de titane dans l'eau, à mesurer la variation de viscosité de la solution lorsque le pH varie. ^{84,98,99}

b) Relation entre la viscosité d'une suspension de particules sphériques et le potentiel zèta

La coagulation (Troisième effet électrovisqueux).

Si l'on compare la viscosité mesurée avec le diamètre moyen des particules en suspension (Figure 37), on observe une augmentation simultanée de cette taille et de la viscosité pour des pH voisins du point isoélectrique du pigment étudié. ¹⁰⁰ Cette relation entre le potentiel zèta et la viscosité a été très largement exposée dans le livre de Hunter ⁸⁴. Celui-ci relie l'effet observé à la coagulation de la suspension.

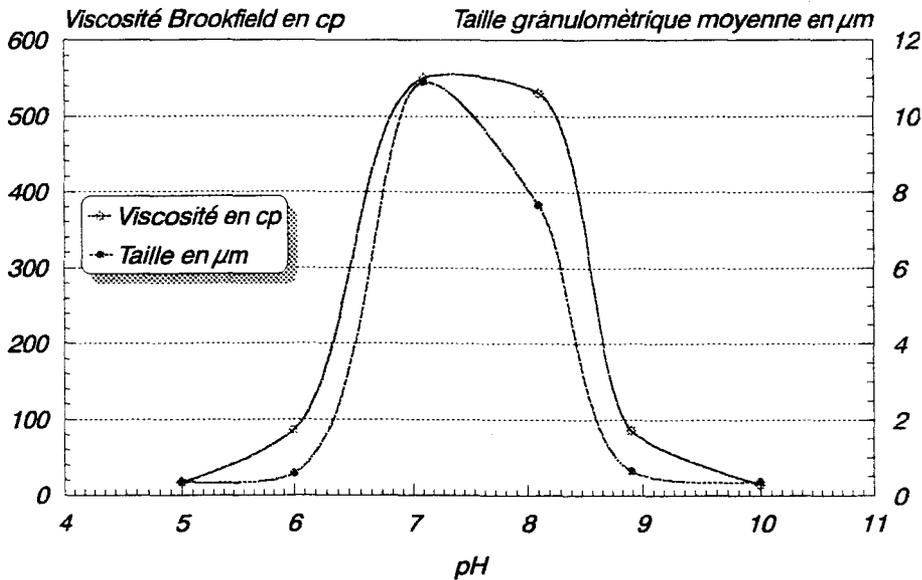


Figure 37 Comparaison entre la viscosité et la granulométrie moyenne d'un slurry à 40 % d'oxyde de titane enrobé d'alumine est obtenu par le procédé au sulfate en fonction du pH

La coagulation modifie considérablement le comportement rhéologique^{99,100} d'une suspension aqueuse (figures 37 et 39). Le bilan des forces attractives et répulsives détermine la stabilité et la structure géométrique d'une suspension. Ce mécanisme peut s'interpréter par l'augmentation de la concentration des ions, provoquée par la compression de la double couche. Cette compression permet un rapprochement des surfaces des particules résultant d'une prédominance des forces de London van der Waals sur les forces de répulsion électrostatique, ce qui conduit à une déstabilisation de la dispersion vers une coagulation des particules. Une modification des forces entraîne une restructuration de la suspension, d'où les variations de viscosité.

Hunter⁸⁴ suggère que l'augmentation de la viscosité d'un milieu s'explique par la formation d'un système composé de plus ou moins d'agglomérats sphériques contenant plusieurs centaines de particules élémentaires assemblées sous forme d'un réseau tridimensionnel qui renferme un certain volume du milieu de dispersion. L'ouverture de ce réseau est mesurée par C_{FP} qui représente le rapport en volume des particules flocculées sur le volume total des particules, traduisant ainsi l'augmentation des forces de répulsion vis à vis des forces attractives. Il propose de relier la floculation et le potentiel zeta par la relation suivante.

$$C_{FP} = \frac{1}{20\eta_0 r \dot{\gamma}_{C_{FP}}} \left[\frac{A}{12d_1^2} - B(d_1)\zeta^2 \right]$$

- d_1 Distance pour laquelle l'interaction entre les particules est maximum.
- ζ Potentiel zeta.
- η_0 Viscosité du milieu de suspension
- $\dot{\gamma}_{C_{FP}}$ Vitesse d'écoulement du milieu de suspension.
- A et B sont des constantes

Il démontre ainsi qu'une diminution du potentiel zéta augmente la floculation du système et donc la viscosité relative du milieu de dispersion. (figure 38)

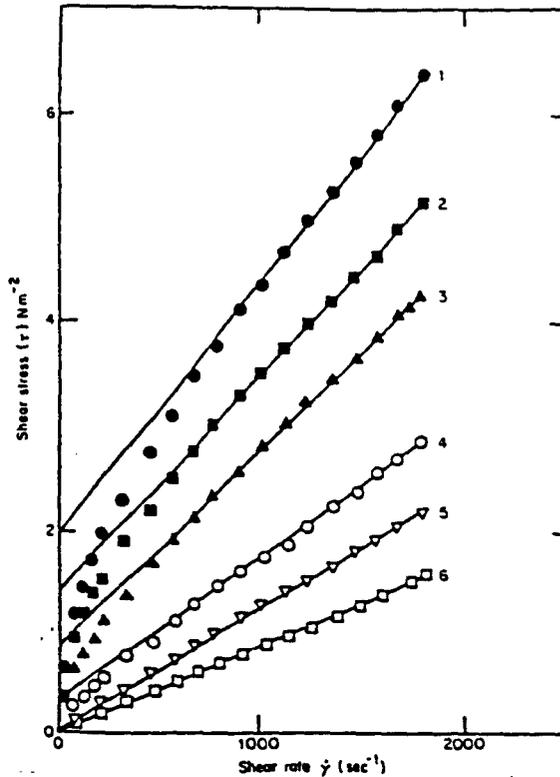


Figure 38 : Variation rhéologique d'un polyméthylmethacrylate en suspension en présence d'un électrolyte à 0.02 mol/l et ceci lorsque celui-ci possède des charges de surface de 14,6 mV (1); 21,6 mV (2); 29,3 mV (3); 35,9 mV (4); 55 mV (5).⁸⁴

Dans notre milieu la coagulation (floculation) est l'effet principal qui induit l'augmentation de viscosité au point isoélectrique. Néanmoins, la viscosité apparente du slurry ne dépend pas seulement de la coagulation du pigment. Comme nous le constatons sur la figure 39 l'augmentation de la viscosité au point de floculation n'est pas proportionnelle à la quantité d'oxyde de titane introduite. Il faut donc envisager en plus de l'effet de coagulation d'autres effets permettant de comprendre le phénomène observé.

On parlera plus spécifiquement du premier et du second effet électrovisqueux qui d'après Hunter peuvent être à l'origine d'une augmentation de viscosité.

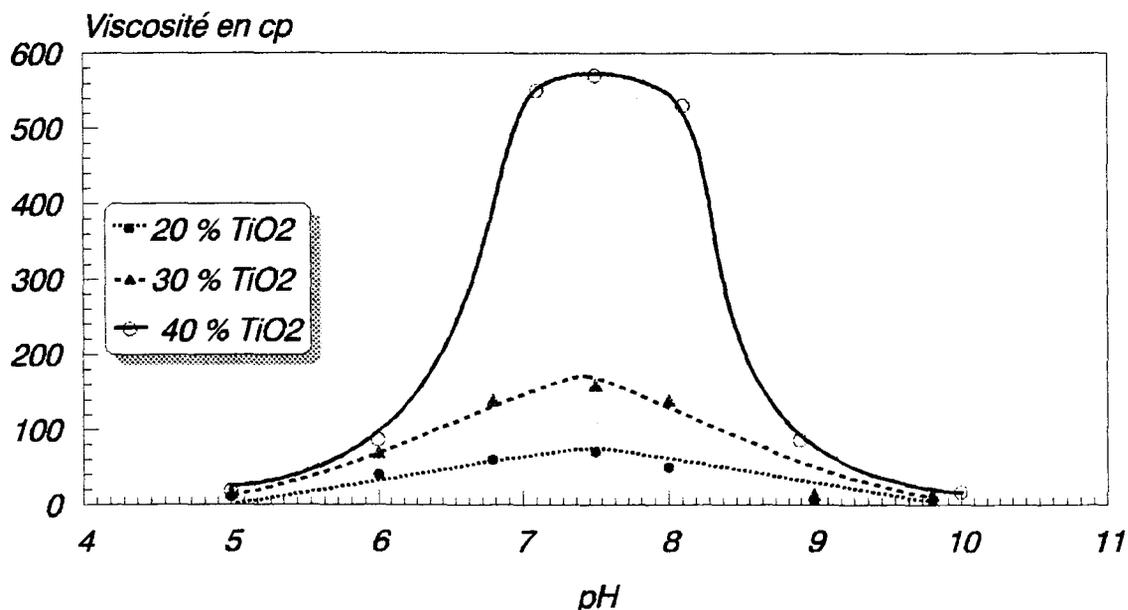


Figure 39 Influence du taux d'oxyde de titane dans les mesures de viscosité en fonction du pH

Le premier effet électrovisqueux.

Dans un mouvement de cisaillement, la couche diffuse va voir modifier sa répartition d'équilibre autour de la particule. Il en résultera une interaction d'origine électrique entre la particule et la couche diffuse, l'énergie dissipée correspondante traduit une augmentation de la viscosité. Smoluchowski fut le premier à examiner ce problème pour lequel il propose la relation suivante:

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi \left[1 + \frac{1}{\lambda_0 \eta_0 a^2} \left(\frac{\zeta \epsilon}{2\pi} \right)^2 \right]$$

Où λ_0 et a sont respectivement la conductivité de l'électrolyte présent dans le milieu et la rayon des particules dispersées.

Les restrictions à l'application de cet effet sont nombreuses. Celui-ci n'est applicable que pour des solutions fortement concentrées avec des potentiels zèta élevés et des tailles granulométriques faibles. En effet, une agglomération des particules influence directement le facteur 2,5.

Le recouvrement des doubles couches (le second effet électrovisqueux)

Cette fois, l'effet sera obtenu par l'interpénétration des doubles couches qui aboutit à l'augmentation apparente de la viscosité. Ce phénomène est difficile à dissocier du premier effet. Aucune approximation analytique ne nous permet de prévoir le moment où cet effet sera non négligeable par rapport au premier effet. La restriction de celui-ci se fera sur l'épaisseur de la double couche; plus celle-ci sera faible, plus l'effet de compression sera négligeable.

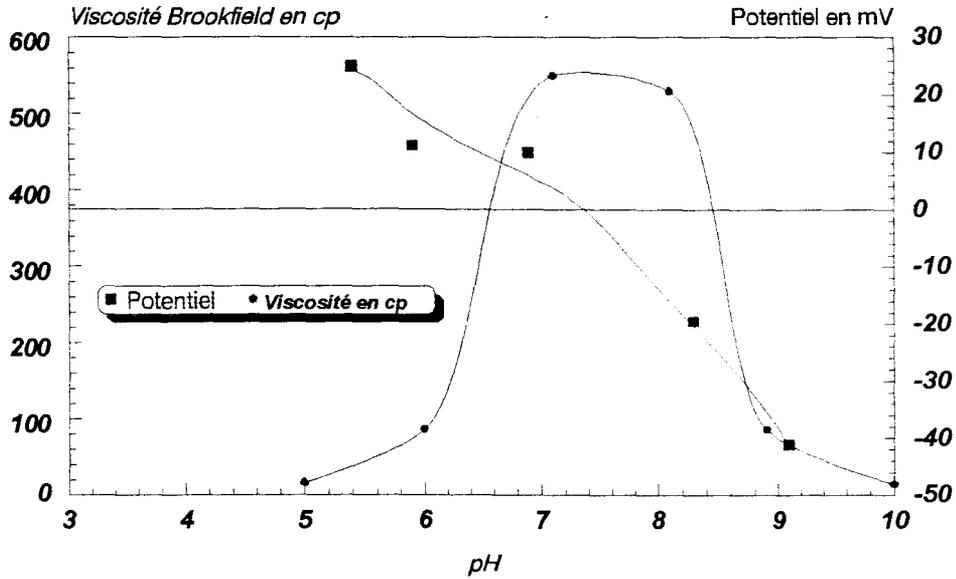


Figure 40: Influence du potentiel zeta sur la viscosité Brookfield d'un slurry à 40 % d'un oxyde de titane enrobé d'alumine et obtenue par le procédé au sulfate en fonction du pH

Nous pouvons observer l'influence de ces effets lorsque la concentration pigmentaire augmente. Une augmentation de la concentration provoque une compression de la double couche obtenue par un accroissement de la force ionique. La compression de la double couche entraîne alors une diminution du potentiel zeta et l'élévation de la viscosité apparente.

La relation entre la viscosité et le potentiel zeta est de la forme.^{84,100}

$$\eta_a = \frac{\eta}{\left(1 - \frac{3C\xi^2}{2(1+H)(kh)^2}\right)}$$

- η_a Viscosité apparente
- C Conductivité du milieu.
- ξ Potentiel zeta.
- kh Epaisseur de la double couche.
- η Viscosité du milieu

Par l'approche des courbes viscosité pH, nous avons un moyen de repérer rapidement le point isoélectrique d'un pigment et de valider ainsi les mesures de potentiel zeta qui sont relativement délicates à mettre en oeuvre. L'avantage de cette méthode vis à vis des mesures du potentiel zeta, c'est d'avoir la possibilité de travailler en milieu concentré et d'être proche de l'application. Cependant, il est nécessaire d'avoir un pigment parfaitement enrobé pour coroborer les mesures de potentiel zeta.

III.223 Influence du solvant sur la vitesse de sédimentation des pigments

L'opération de dispersion des pigments et des matières de charges dans les peintures fait intervenir une succession de phénomènes physico-chimiques au premier rang desquels figurent le mouillage des produits pulvérulents et la stabilisation des dispersions. A chacune de ces étapes, le solvant présent joue un rôle important; il doit faciliter la dispersion du pigment ¹⁰¹ tout en assurant une solvatisation convenable du polymère. Ces exigences sont en partie incompatibles car il faut un niveau d'affinité élevé entre le pigment et le polymère pour assurer une bonne stabilité. Or, cette affinité ne doit pas masquer celle qui existe entre le pigment et le solvant. Nous devons de ce fait considérer qu'il existe une compétition entre les adsorptions du solvant et du polymère à la surface du pigment.¹⁰¹

Grace au concept de Hansen, nous avons pu déterminer les paramètres de solubilité de la résine; il nous reste à vérifier que le pigment utilisé dans l'électrodéposition des peintures possède la même affinité avec les bons solvants de la résine.

Hansen^{56,58} a tenté d'appliquer son concept de paramètres de solubilité δ_a , δ_p , δ_h , à la dispersion des pigments dans les solvants organiques. En effet, il a estimé qu'un pigment pouvait être considéré comme un polymère insoluble possédant en surface des groupes organiques susceptibles d'échanger des liaisons faibles. Avec le milieu de dispersion, ces groupes organiques proviennent soit du pigment lui même lorsque celui-ci est de nature organique (Azoïques, phtalocyanimes) soit de l'enrobage organique appliqué fréquemment sur les pigments minéraux pour améliorer leur dispersibilité dans les matrices organiques. Les expériences qu'il a réalisé sur ce sujet l'ont amené à avancer une conclusion importante. *L'adsorption du polymère sur un pigment donné est d'autant plus importante que les paramètres de solubilité entre pigment et polymère sont proches.*

Cette conclusion a été confirmée par Vinther⁶¹ dans son étude concernant l'application du concept des paramètres de solubilité aux dispersions pigmentaires. Sorensen⁶³ en classant les solvants sur leurs capacités accepteur/donneur de protons, s'accorde avec les résultats obtenus par Hansen⁵⁴ et Vinther⁶¹. Il constate que l'on peut décrire de façon satisfaisante la dispersibilité d'une charge en utilisant le concept de Hansen. Celui-ci s'avère complémentaire des mesures de charge de surface rendant bien compte des interactions électrostatiques entre particules de pigment.

C'est généralement par une simple méthode de sédimentation que l'on évalue l'affinité pigment/solvant. Hansen préconise pour cela de mélanger 0,1 g de pigment dans 5 ml de solvant, d'agiter et d'observer l'aspect du surnageant⁵⁵. L'inconvénient de cette méthode est de ne pas prendre en compte la répartition granulométrique des particules, la viscosité du solvant et les densités respectives du pigment et du solvant. Dans ces conditions, Eissler⁶⁰ a évalué une erreur sur l'appréciation des paramètres de solubilité et estime que l'analyse visuelle du surnageant ne fournit pas des indications claires sur la valeur de ces paramètres. Celui-ci préconise de mesurer le volume de résidu. Pour cela, il propose de disperser aux ultrasons 10 g de pigment dans 50 ml de solvant pendant 10 minutes. Après ce traitement, il verse la solution dans une burette graduée de 100 ml et complète à 100 avec le solvant de départ. Après avoir mélangé manuellement la solution, il analyse la sédimentation

en mesurant, en volume, la position de l'interface de la suspension et du surnageant. Cette méthode a le mérite de mettre en évidence les insuffisances du protocole d'Hansen. Néanmoins, elle ne prend en compte ni la distribution granulométrique, ni l'influence de la densité des deux corps en présence.

En tenant compte des remarques faites par Eissler⁶⁰, nous proposons de mesurer la quantité pondérale de résidu grâce à une balance de sédimentation (figure 42), nous donnant accès à la répartition granulométrique.

a) Le principe de mesure.

Pour évaluer l'influence des solvants sur la capacité à disperser l'oxyde de titane, nous proposons de réaliser des dispersions à 5 % en poids d'oxyde de titane (% pondéral du bain d'électrodéposition) dans des mélanges solvants. Afin de minimiser les phénomènes provenant du mécanisme de dispersion, celle-ci se fait par simple agitation magnétique pendant 10 minutes rendant ainsi le solvant responsable de la stabilité de la suspension pigmentaire. Avec une balance Mettler équipée d'une coupelle de sédimentation BYK 1941, on suit l'évolution de la suspension pendant 25 minutes; temps estimé pour lequel toutes les suspensions sont stabilisées.(figure 41) On exprime le résultat en notant la sédimentation X à 25 minutes et en le ramenant à l'expression d'une pente (X/25).

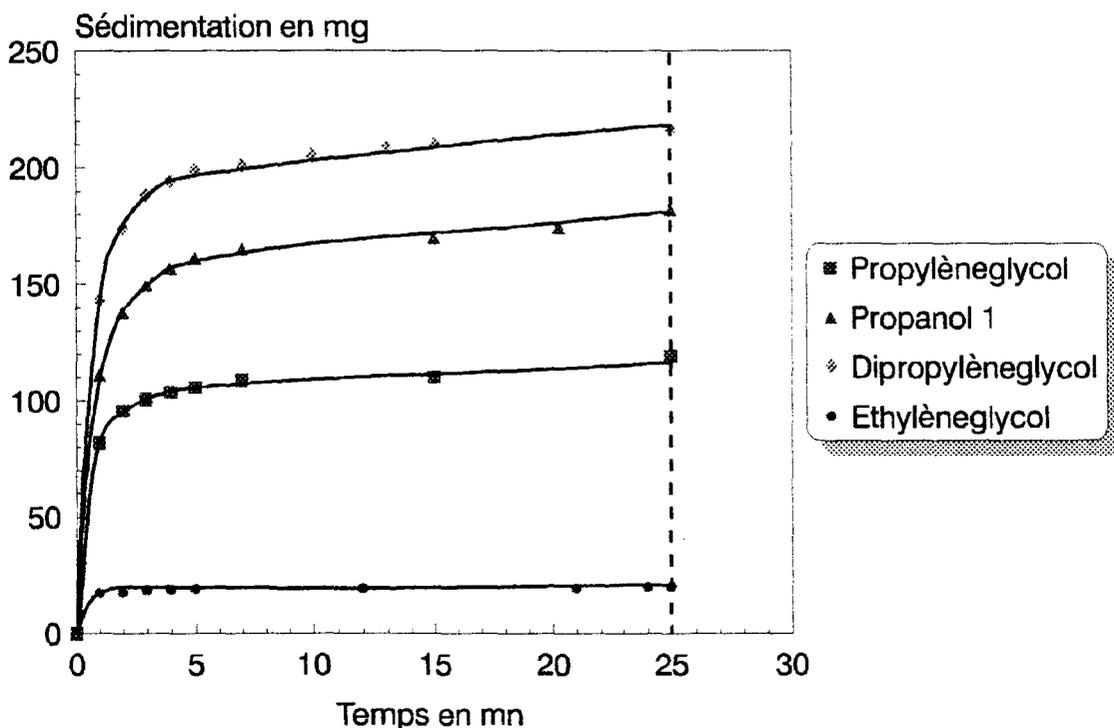


Figure 41 : Exemple du comportement d'un oxyde de titane enrobé d'alumine dans quelques solvants.

On constate ainsi figure 41 une variation des profils de sédimentation suivant la nature du solvant étudié. On observe dans la première minute une stabilisation rapide de l'oxyde de titane dans l'éthylèneglycol alors que pour le dipropylène glycol il est nécessaire d'attendre 10 à 15 minutes pour que la suspension soit considérée comme stabilisée.

En fonction des résultats, nous distinguons quatre types de sédimentation:

- 0-5 mg/mn:** solvants possédant une affinité élevée pour le pigment (Sédimentation difficilement perceptible).
- 5-10 mg/mn** solvants pour lesquels l'affinité pour le pigment a diminué sans faire apparaître un front de sédimentation
- 10-20 mg/mn** Pour les solvants dont l'affinité avec le pigment se manifeste par l'apparition d'un front de sédimentation.
- > 20 mg/mn** Pour les solvants incompatibles avec le pigment

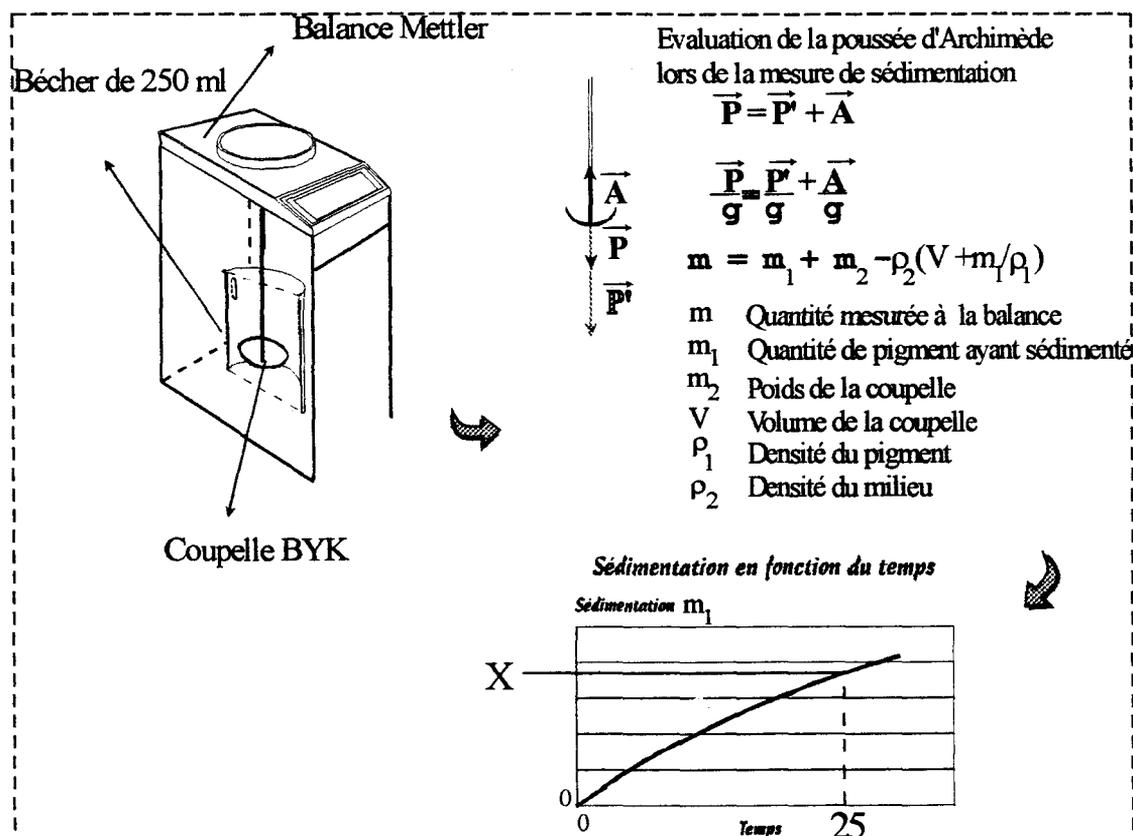


Figure 42 : Schéma de montage de la balance de sédimentation

b) les résultats

Solvants	Vitesse de sédimentation en mg/mn		
	A	B	Rutile
Cyclohexane	53	40	non mesurable
Acétone	30	26	non mesurable
Diméthylformamide	9	30	non mesurable
Acétate d'éthyl	57	27	54
Eau		insoluble	31
Isophorone	38	23	55
Méthanol	4,4	27	47,5
Dipropylèneglycol	6,7		33
Ethylèneglycol	0,8		34
Ethanol	1,7	25	43,5
Propanol 1	7,3	21	46
Butanol 1	2	28	46
½ Propanol 1/ ½ Isophorone	5,4	29	53
Diacétonealcool	34	43	53
Propylèneglycol	4,7		68
Diéthylèneglycol	36		33
1/3 Méthanol 2/3 Eau			35
½ Dipropylèneglycol / ½ Eau			45
Méthylisobutylcétone	44		6
Butylglycol	9,8	7	
Benzène	43	23	
Ether	50		
Pentanol 1	2		
Methylcellosolve	30		
½ Dipropylèneglycol/ ½ Diéthylèneglycol	1,5		
½ Butylglycol/ ½ Isophorone	6	6,7	
½ Propanol/½ Isophorone	5,4	29	
½ Méthanol/½ Isophorone	4		
½ Diacétonealcool/½ Diéthylèneglycol	0,99		
½ Méthanol/½ acétone	39,9		
½ Dipropylèneglycol /½ Acétone	3,5		
½ Méthylisobutylcétone / ½ Butylglycol	6,8		
½ Diéthylèneglycol / ½ Ethanol	4,55		
DOP		12	
½ Butylglycol/½ DOP		8,3	
½ Acétone /½ Diacétonealcool		13	
½ Benzène / ½ Methyléthylcétone		23	
Toluène		25	
½ Toluène/½ butylglycol		20	
2/3 butylglycol 1/3 Toluène		10	
2/3 Isophorone 1/3 Méthanol	2,7		
½ Ethylèneglycol /½ Ethanol	1,5		
Cyclohexanone	53		
½ Dipropylèneglycol / ½ Propylèneglycol	0,52		
½ Butylglycol / ½ Cyclohexane	15		
½ Ethanol/½ Isophorone	5	25	
½ Glycérol / ½ Ethanol	13		
½ Diacétonealcool/ ½ Ethanol	7		
½ Dipropylèneglycol/½ Ethanol	3,5		

Tableau 5 : Comportement des oxydes de titane A, B et rutile dans des solvants et mélange de solvants

c) Influence de l'enrobage.

Pour évaluer l'influence de l'enrobage minérale et organique d'un oxyde de titane sur les phénomènes de stabilisation, nous avons estimé pertinent de sélectionner trois pigments caractéristiques. C'est ainsi que nous avons testé dans des solvants, un rutile pur non enrobé, un oxyde de titane enrobé d'alumine et d'un polyol et enfin un pigment enrobé d'alumine et d'un mélange de polyol et de réactif hydrophobe. Le manque d'affinité du rutile avec la zone de solubilité de la résine, nous permet de mettre en évidence l'influence de l'alumine sur les modifications de surface de l'oxyde de titane. L'effet de l'enrobage organique est évalué par les pigments A et B. (Tableau 5)

Pigments	Rutile pur	A	B
% de TiO ₂	99	98	97
% Al ₂ O ₃	0	3,35	1,25
% SiO ₂	0	0,2	0,3
Organique	0	polyol	polyol/réactif hydrophobe

Tableau (5) Analyses par fluorescence X des enrobages pigmentaires

Le Rutile.

Dans tout le domaine de solubilité accessible le rutile pur s'est révélé incompatible avec les solvants (sédimentation > 20 mg/mn). En comparant la zone de solubilité de la résine avec le comportement du rutile, on explique l'instabilité de ce dernier dans les peintures électrodéposables. En effet, on a observé que la résine possède une zone de solubilité bien définie. Or on constate dans cette même zone que le rutile ne peut être stabilisé par les interactions qui ont été à la base de la stabilisation de la résine. (figure 43)

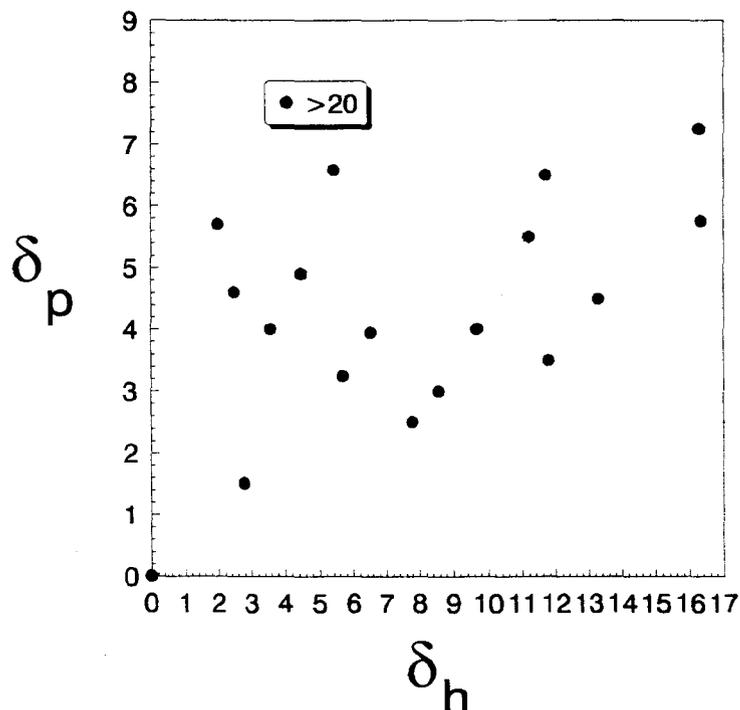


Figure 43 : Vitesse de sédimentation d'un rutile dans différents solvants caractérisés par leurs paramètres de solubilité δ_p et δ_h de Hansen.

Rutile enrobé d'alumine et de polyol (pigment A).

Nous pouvons constater que la présence de l'enrobage minéral a profondément modifié le comportement initial du rutile en le rendant compatible avec les solvants. En mesurant la sédimentation dans un mélange butylglycol/eau nous avons constaté que celle-ci est égale à celle obtenue dans l'éthylèneglycol qui possède des paramètres de solubilité identiques à ceux du mélange (0.5 mg/mn). Cette observation est en accord avec la théorie de Hansen concernant l'additivité des paramètres pour un mélange.

La comparaison des figures 28 et 44 met en évidence une zone de solubilité commune au pigment et à la résine. Or il s'avère que ce pigment possède un bon comportement dans les peintures électrodéposables. Dès lors, l'hypothèse postulée par Hansen suivant laquelle la dispersion dépend de l'affinité entre le pigment et le solvant semble se confirmer.

De plus, les résultats obtenus dans les différents solvants, nous permettent d'entrevoir les groupements fonctionnels qui participent au mécanisme d'adsorption de la résine.

Au regard des vitesses de sédimentation élevées, il est fort peu probable qu'il s'établisse des interactions favorables entre la surface du pigment et les hydrocarbures, les éthers et les aromatiques. Sur la figure 44, nous avons délimité une zone dans laquelle la stabilité du pigment est excellente. Cette zone correspond au domaine occupé par les alcools. Cette affinité pour les alcools laisse supposer, que ce type de groupement fonctionnel est à la base du mécanisme d'adsorption de la résine. Cette observation recoupe celle faite par Sorensen⁶³ sur la base du concept accepteur/donneur de protons. Liphar¹⁰¹ confirme en mesurant l'adsorption par micro-calorimétrie que les liaisons pont-hydrogènes ont un rôle déterminant dans les mécanismes d'adsorption.

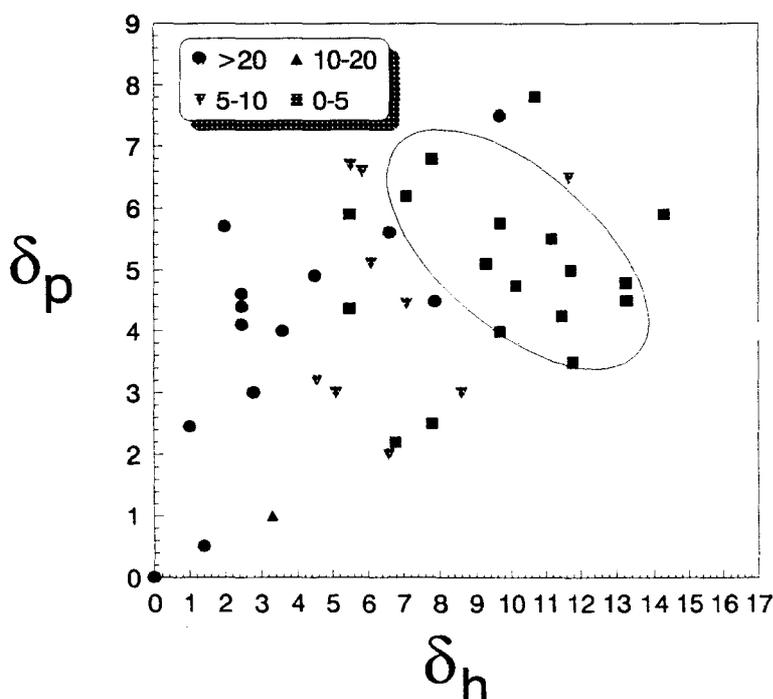


Figure 44: Vitesse de sédimentation d'un rutile enrobé alumine dans différents solvants caractérisés par leurs paramètres de solubilité δ_p et δ_h de Hansen.

Rutile enrobé d'alumine et d'un mélange de polyol et de réactif hydrophobe (pigment B)

Dans un deuxième temps, nous avons désiré évaluer l'influence de l'enrobage organiquesur les vitesses de sédimentation. Nous avons sélectionné un pigment utilisé principalement dans les plastiques et dont les caractéristiques pigmentaires sont reportées dans le tableau (6).

Nous observons sur la figure 45 dans le cas du pigment B une modification des vitesses de sédimentation dans les différents solvants. Ce changement de comportement peut être attribué à la nature même de l'enrobage organique. En effet, la présence de produit hydrophobe va augmenter le caractère hydrophobe du pigment, le rendant compatible avec les polymères types PVC que l'on utilise couramment dans les matières plastiques.

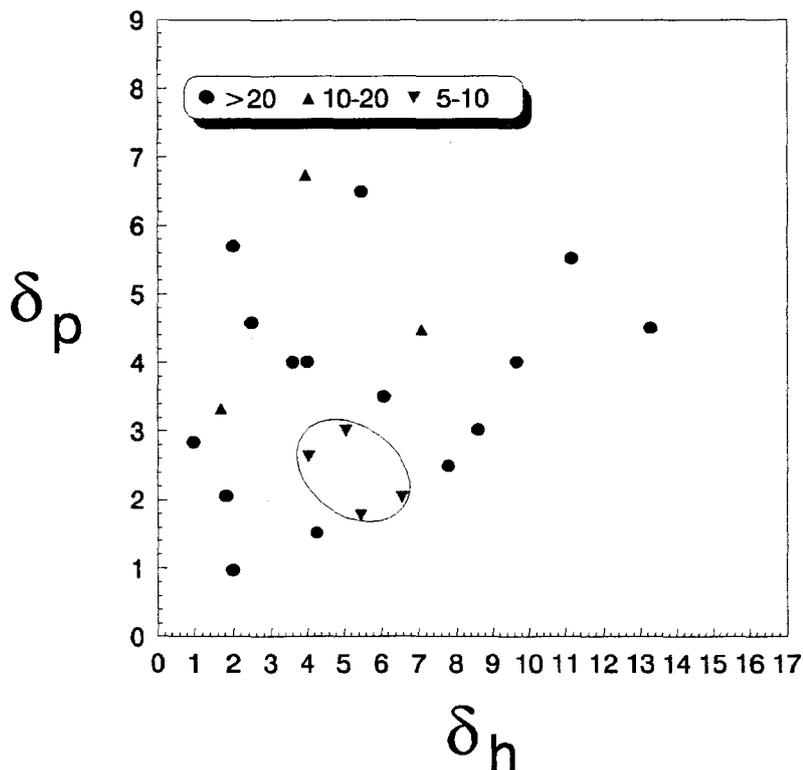


Figure 45: Vitesse de sédimentation d'un rutile enrobé d'alumine et d'un organique hydrophobe représenté en fonction des paramètres de solubilité δ_p et δ_h de Hansen.

Ce résultat confirme, l'hypothèse suivant laquelle on améliore la dispersion en adaptant la nature de l'organique d'un enrobage au milieu de dispersion. Cette méthode d'évaluation est donc un outil conceptuel permettant de sélectionner le pigment le plus adapté à notre application particulière.

b) Influence du groupement fonctionnel sur l'adsorption à la surface pigmentaire.

En nous appuyant sur les mesures de vitesse de sédimentation du pigment A dans les alcools, nous avons tenté d'identifier les mécanismes moléculaires par lesquels s'effectue l'adsorption du polymère.

Principe de mesure.

L'analyse consiste à mesurer la quantité de solvant adsorbé à la surface du pigment. (tableau 7) Pour cela, on mélange 10 g d'oxyde de titane dans 190 g de solvant pendant 30 jours de façon à laisser s'établir l'équilibre d'adsorption. Le titane récupéré par centrifugation est séché dans une étuve à 100 °C et concassé afin d'obtenir un échantillon homogène. La quantité de solvant adsorbé est mesuré par analyse élémentaire du % de carbone (Chap IV)

Solvants	Propanol 1	Propylèneglycol	Glycérol
% de carbone:g de TiO ₂	0,22	0,4	3,02
log(nbre de mole adsorbée/g de TiO ₂)	0,786	1,03	1,92

Solvants	Méthanol	Ethanol	Propanol 1	Butanol
% de carbone:g de TiO ₂	0,19	0,195	0,27	0,347
log(nbre de mole adsorbée/g de TiO ₂)	1,19	0,968	0,875	0,85

Tableau 7 : Analyse du taux de carbone adsorbé à la surface d'un oxyde de titane enrobé d'alumine (pigment A)

En utilisant le propanol 1, propylèneglycol et le glycérol, nous avons voulu évaluer l'influence du nombre de fonction -OH- sur l'adsorption à la surface du pigment. On observe figure(45) qu'une augmentation du nombre de fonctions hydroxyles amplifie l'adsorption du solvant à la surface du titane. On confirme ainsi le rôle des fonctions -OH- dans les mécanismes de stabilisation du polymère.^{63,66,104}

Nous avons constaté dans les hydrocarbures une vitesse de sédimentation élevée indiquant que l'énergie d'adsorption qui se développe à la surface de l'oxyde de titane est relativement faible. En estimant par la mesure du % de carbone la quantité d'alcool tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol adsorbé à la surface, nous avons cherché à appréhender la contribution des groupements -CH₂- dans les mécanismes d'adsorption à la surface d'un oxyde de titane enrobé d'alumine (pigment A).

En examinant la figure 46 on s'aperçoit qu'on diminue l'adsorption du solvant lorsque l'on augmente la chaîne hydrocarbonée. Ce qui confirme les résultats obtenus par le concept de Hansen. Il est donc probable que la présence de chaîne hydrocarbonée sur le polymère doit être compensée par des fonctions hydroxyles de manière à accroître l'adsorption du polymère à la surface de l'oxyde de titane.

Au regard des résultats de la figure 46, il semble que l'adsorption du polymère à la surface d'un oxyde de titane enrobé d'alumine est rendue possible par la présence de groupements fonctionnels qui possèdent une forte affinité avec la surface de l'enrobage pigmentaire.

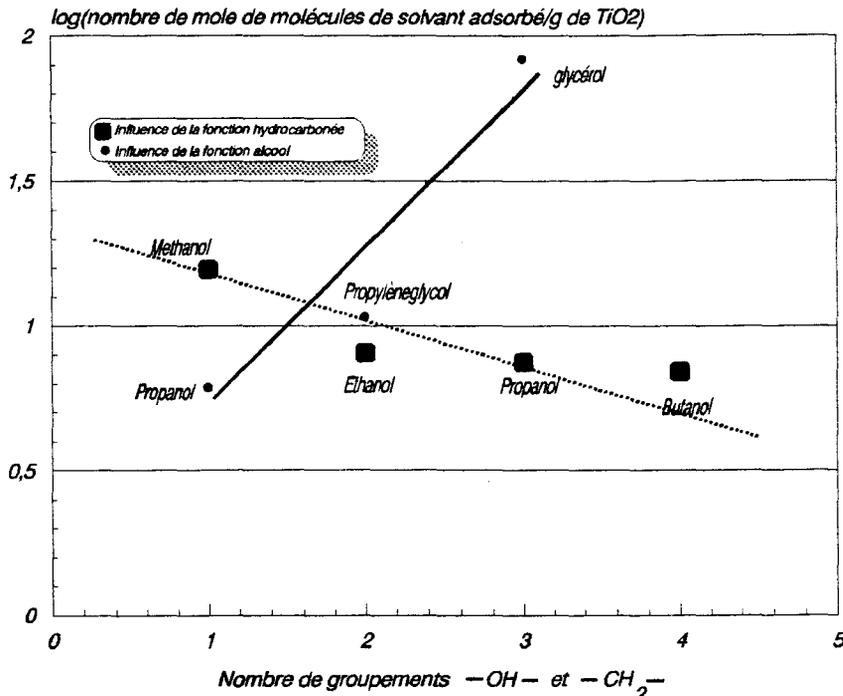


Figure 46 : Influence des groupements -OH- et -CH₂- sur l'adsorption d'un solvant à la surface d'un oxyde de titane enrobé d'alumine (pigment A)

d) Relation avec la dispersion pigmentaire.

Le concept d'Hansen et la mesure du taux du carbone nous ont permis de dresser un bilan des diverses forces qui contribuent à la dispersion du pigment.. Il reste à vérifier que la mesure de vitesse de sédimentation (paragraphe III.223) d'un pigment dans un simple mélange de solvants fournit une indication utilisable pour prédire le comportement de l'oxyde de titane dans une peinture électrodéposable.

Dans une première étape, nous avons mesuré la vitesse de sédimentation de différentes peintures préparées à partir de différents oxydes de titane. Dans la seconde, nous avons évalué la vitesse de sédimentation de ces pigments dans le mélange solvant constituant la pâte de broyage. Pour cela nous avons préparé une solution aqueuse de pH 6(pH de la peinture) contenant 10 % en poids de butylglycol (taux de butylglycol contenu dans la pâte de broyage) dans laquelle on disperse 5 % en poids d'oxyde de titane (taux approximatif d'oxyde de titane présent dans le bain).

En comparant graphiquement ces deux vitesses (figure 47) on constate qu'il existe effectivement une corrélation entre le comportement des pigments dans le mélange solvant et celui dans la peinture. Ceci corrobore notre hypothèse selon laquelle l'interaction pigment/solvant a un effet prédominant dans les mécanismes de dispersion de l'oxyde de titane. Cependant l'affinité élevée entre le pigment et le solvant ne doit pas pour autant entraîner une compétition entre le polymère et le solvant pour leur adsorption à la surface du pigment.

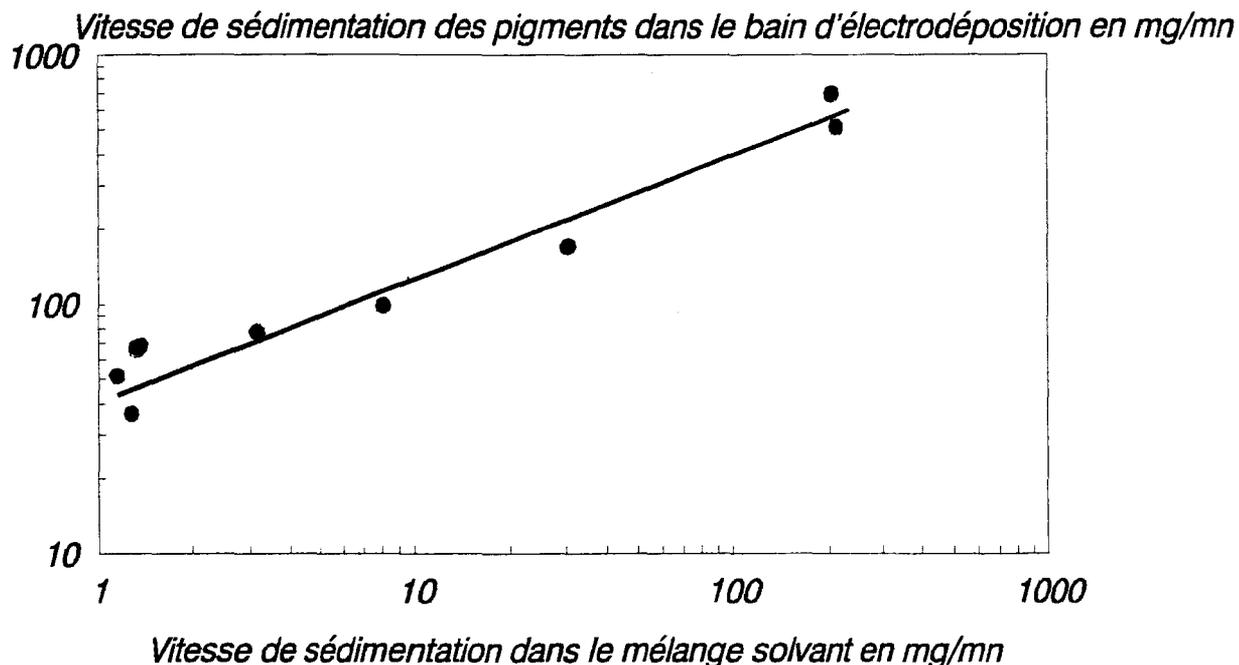


Figure 47: Relation entre la vitesse de sédimentation des pigments dans le mélange solvant de la pâte de broyage avec leurs sédimentations dans le bain d'électrodéposition

**PARTIE EXPERIMENTALE
DU CHAPITRE III**

III.121 Influence de la dilution sur la viscosité Brookfield de la résine de broyage

Préparer des solutions à différents extraits secs en diluant avec de l'eau déminéralisée la résine de broyage (FRD 2269) à 53 % d'extrait sec. Mélanger pendant 10 minutes aux rouleaux et mesurer à température ambiante, la viscosité à l'aide un Brookfield (mobile Rv 3 vitesse 50 rpm).

Extrait sec %	53,2	40	35	29	28	26,76	23,1
Viscosité en cp	5100	3400	3950	4575	4450	4425	1350

III. 123 Influence de l'électrolyte sur la stabilité de la résine de boyage

a) Mode Opérateur.

Dans un bécher de 250 ml peser X g de résine de broyage et Y g d'eau déminéralisée de façon à avoir $X+Y = 200$ g. Après s'être assuré de l'homogénéité de la solution, prélever 2 ml avec une micropipette 5000. Cette solution servira à régler le 100 % de transmittance du Beeckman DU 62.

Avec la micropipette introduire sous agitation à l'IKA 2 ml d'électrolyte (NaCl :0,108 mol/l Na₂SO₄ :0,054 mol). Après 1 à 2 minutes d'agitation prélever avec la micropipette un échantillon de 2ml et mesurer la transmittance (300 nm). Répéter cette opération jusqu'à la floculation de la solution (Liquide blanc opaque)

Le résultat sera exprimé en mmol/l de sel introduit. Cette valeur correspondant à une perte de 50 % de la transmittance.

b) Résultats:

% en poids de résine de broyage	5	10	18,9	20	25	30	35	40
NaCl (mmol/l)		5	8	12	14		29	52
Na₂SO₄ (mmol/l)	0,6	0,75	1	2,9		6,7	7,5	21

III.13 Paramètres de solubilité de la résine de broyage.

a) Mode opératoire.

Dans un pilulier de 100 ml à vis, introduire 1.89 g de résine de broyage (soit 1 g de résine sèche) et 70 ml de solvant. Obturer le pilulier avec le bouchon à vis et agiter aux rouleaux pendant 10 minutes et observer l'état du mélange après 24 heures.

III.221 Le potentiel zèta.

a) le matériel et produits nécessaire:

PenKem 500.
 Bécher en verre de 500 ml
 Balance Mettler (+/- 0,1 g)
 Fiole de 2 Litres
 Bécher en verre de 2 litres
 NaCl
 Pipette 5000
 Seringue de 60 ml
 Un pH-mètre ayant une électrode combinée
 NaOH 1 mol/l.
 HCl 1 mol/l.

b) Mode Opérateur

Préparation du pigment

Dans un bécher de 500 ml, disperser par agitation magnétique 5 g de titane dans 100 g d'eau. Il faut éviter d'utiliser les ultrasons car ils apportent une charge supplémentaire à la particule et ils dégradent l'enrobage organique. Pour permettre au titane de relarguer tous ses sels, l'agitation magnétique doit être maintenue pendant 24 heures.

Une fois la préparation terminée, laissez reposer 10 mn de façon à permettre aux agglomérats les plus lourds de sédimenter. En effet, il a été observé que les gros agglomérats sédimenter dans la cellule, provoquant des déplacements du niveau stationnaire et par conséquence une erreur sur la lecture. Prélever environ 0,5 g du surnageant.

Préparation de la solution.

Dans une fiole jaugée de 2 litres, mettre 0,1168 g de NaCl , 0,5 g de la solution pigmentaire et compléter le tout avec de l'eau déminéralisée. La solution doit contenir environ 1 000 000 de particules.

c) Expression des résultats.

L'étude consiste à mesurer la mobilité d'un oxyde de titane en fonction du pH. Pour cela on ramène le pH de la solution préparée à l'aide de NaOH à un pH basique. Il suffit ensuite de prélever un échantillon et de l'introduire dans la cellule du zétaphorémètre PenKem. Une fois la mesure effectuée, on diminue le pH avec HCl et on recommence une autre mesure et ainsi de suite.

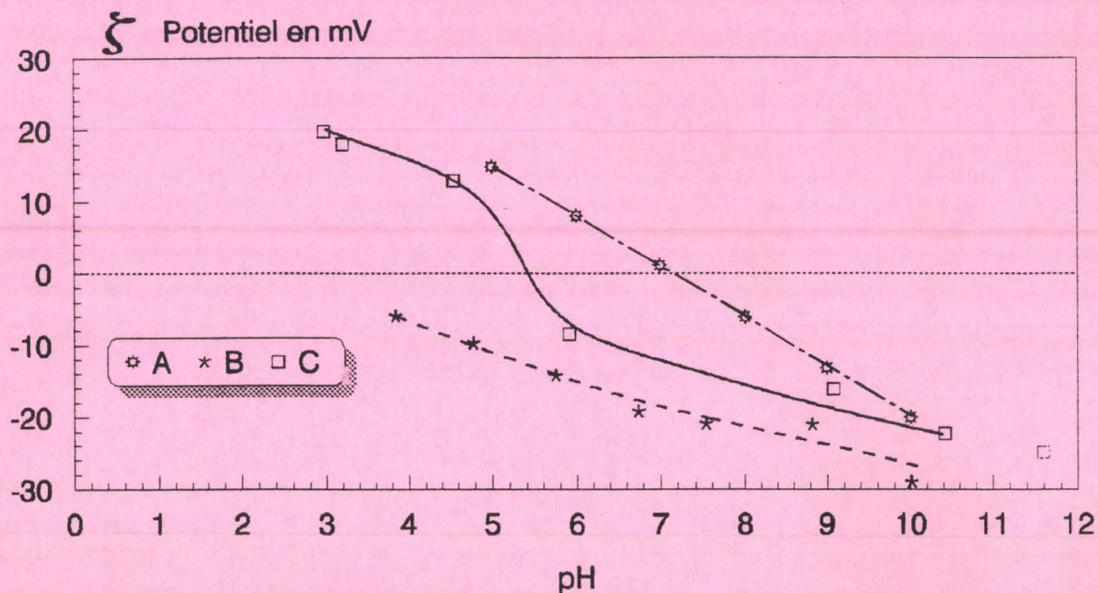


Figure 48: Influence de l'enrobage pigmentaire sur les propriétés acido/basique de l'oxyde de titane A, B, C.

Potentiel zèta de la figure 48.

Pigment A:

pH	10	9	8	7	6	5
Potentiel en mV	-20	-13.14	-6	1.14	8	14.85
Conductivité en mS.cm	0.283	0.250	0.441	0.44	0.42	0.375

Pigment B:

pH	11.6	10.42	9.08	5.91	4.55	3.21	2.98
Potentiel en mV	-24.9	-22.2	-16.1	-8.4	12.94	18.02	19.8
Conductivité en mS.cm	0.183	0.177	0.180	0.144	0.144	0.144	0.144

Pigment C:

pH	10.02	8.85	7.53	5.75	4.78	3.85
Potentiel en mV	-29	-21	-19.2	-14.2	-9.68	-5.96
Conductivité en mS.cm	0.144	0.144	0.133	0.140	0.148	0.208

Enrobage des oxydes de titane.

Pigments	A	B	C
%Al ₂ O ₃	3.35	0	3.7
%SiO ₂	0.1	0	9.1

Potentiel zèta de la figure (34).

Pigment A:

pH	9.76	8.86	7.7	6.7	5.6	4.3
Potentiel en mV	-61.9	-39	-5.1	-8.3	20.3	34.4

Pigment E:

pH	9.1	8.3	6.9	5.9	5.4
Potentiel en mV	-41.1	-19.5	9.9	11.2	25

Pigment F:

pH	9.2	7.17	6.2	5.4	3.8	3.1
Potentiel en mV	-53.2	-14.5	-2	16.5	33.6	37.3

Pigment G:

pH	9	8	6.3	5.98	5.5	4.7	3.2
Potentiel en mV	-50.1	-24.6	-14.1	-6.7	-1	3.8	20.3

Enrobage des pigments:

Pigments	E	F	G
%Al ₂ O ₃	3.3	3.3	3.3
%SiO ₂	0.3	1.2	2.2

III.222 Courbe Viscosité pH.

a) Mode Opérateur

Dans un bécher de 1000 ml, on mélange 400 g d'oxyde de titane dans 600 g d'eau déminéralisée. La solution est maintenue en agitation pendant une heure. Régler le pH (pH-mètre ayant une électrode combinée) de la solution à 10 avec KOH (1 mol/l). Mesurer la viscosité (Viscosimètre type Brookfield) de la solution obtenue. Répéter cette opération pour chaque valeur de pH obtenue par addition de l'acide nitrique (1 mol/l).

b) Expression des résultats

Résultats des figures 37. Pigment A.

pH	10	8.9	8.1	7.1	6	5
Viscosité en cp	14	86	530	550	86	16
Taille granulométrique en μm	0.36	0.63	9.5	10.8	0.56	0.35

III.223 Influence du solvant sur la vitesse de sédimentation.

a) Mode Opérateur

Dans un bécher de 250 ml on mélange par agitation magnétique une solution contenant 10 g de pigment et 190 g de solvant. Après 10 minutes d'agitation, mesurer sur la balance Mettler (+/- 0,1 g) équipée de la coupelle BYK 1941, la sédimentation de la solution pendant 25 minutes.

b) Expression des résultats.

le résultat sera obtenu en prenant la sédimentation à 25 minutes que l'on ramène à l'expression d'une pente. Le résultat sera exprimé en mg/mn

b) Influence du groupement fonctionnel sur l'adsorption à l'adsorption à la surface pigmentaire.

a) Mode opératoire.

Dans un pilulier de 250 ml on mélange 10 g de pigment dans 190 g de solvant pendant 30 jours. Centrifuger (6000 tr/mn pendant 4 minutes) la solution et récupérer le résidu. Sécher dans une étuve à 180 °C pendant 30 minutes, concasser le produit dans un mortier et analyser le pourcentage de carbone adsorbé.

L'appareil utilisé pour analyser le carbone, est un CS 225 qui permet de doser le carbone par adsorption d'un faisceau infrarouge après combustion dans un four haute fréquence. L'échantillon placé dans un creusé en céramique est brûlé dans un four haute fréquence (900 °C). L'atmosphère de combustion est constituée d'oxygène qui avant d'être envoyé dans le circuit, est débarrassé de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. Le carbone présent dans l'échantillon est décomposé en CO₂ véhiculé dans une cellule traversée par un faisceau infra-rouge. Un microprocesseur donne directement le pourcentage de carbone en tenant compte bien évidemment de la calibration et du poids de la prise.

IV INTERACTION ENTRE LE PIGMENT ET LE MILIEU DE DISPERSION

IV.1 LE MECANISME D'ADSORPTION DE LA RESINE SUR L'OXYDE DE TITANE.

IV 11 Mécanismes de stabilisation

La mise en place de mécanismes de stabilisation des suspensions d'oxyde de titane est indispensable si l'on souhaite limiter la floculation des particules dans les peintures électrodéposables. Dans le cas de la mise en suspension de poudres fines, il y a création d'une interface liquide-solide maximum et donc apparition d'un excès d'énergie libre, qui rend le système thermodynamiquement instable. En agissant directement sur les forces qui sont à la base de la déstabilisation d'une telle suspension, le passage vers une stabilité thermodynamique est possible.

Avant d'entrer dans le détail de ces mécanismes, il convient de rappeler brièvement quels sont les facteurs physiques intervenant dans la déstabilisation.

IV 111 Facteurs de déstabilisation.¹⁰⁴

En supposant la température et la pression atmosphérique constantes, deux phénomènes physiques interviennent dans la déstabilisation des suspensions : la sédimentation et le mouvement brownien.

a) les forces de sédimentation.

Lorsqu'une particule supposée électriquement neutre est soumise à un champ de gravitation g , celle-ci sédimente (Figure 49). La résultante des forces s'exerçant sur la particule s'écrit:

$$F = (m - V\rho_l)g$$

m : masse de la particule
 V : Volume d'immersion
 ρ_l : densité du liquide
 g : gravité

Si la particule se déplace à une vitesse dx/dt , le liquide oppose à sa chute une force de frottement F' .

$$F' = f \frac{dx}{dt}$$

f : étant le coefficient de friction.

Dans le cas d'une particule sphérique ce coefficient de friction peut s'écrire:

$$f = 6 \pi \eta r$$

η : viscosité du liquide.
 r : rayon de la particule

La vitesse de déplacement de la particule peut donc s'exprimer selon l'équation.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho - \rho_1)}{9\eta}$$

ρ : densité de la particule

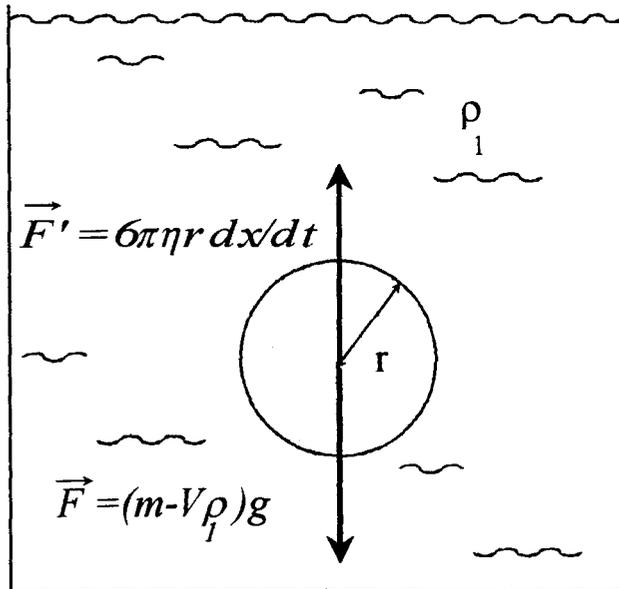


Figure 49: Inventaire des forces intervenant au cours de la sédimentation d'une particule sphérique¹⁰⁴

Pour minimiser la sédimentation, on peut donc diminuer le rayon (r) des particules et/ou accroître la viscosité de la phase liquide. En revanche il est difficile d'agir sur les masses volumiques ρ et ρ_1 qui sont généralement fixées par la nature chimique des composants. Dans le cas des suspensions de TiO_2 , les particules susceptibles de sédimenter se présentent sous forme d'agrégats de particules ($10 \mu\text{m}$ ou plus) composés de particules élémentaires de taille beaucoup plus faible ($0,2$ à $0,6 \mu\text{m}$); agir sur la taille des particules en suspension revient à réduire la taille de ces agrégats en optimisant la phase dite de dispersion. Une fois les particules dispersées, il est alors indispensable d'éviter leur réagglomération. La taille des particules élémentaires de titane est déterminée par les propriétés optiques recherchées et ne peut donc être modifiée. En ce qui concerne la viscosité du liquide environnant elle dépend beaucoup du procédé de dispersion et elle est modifiée par l'incorporation d'agents rhéologiques.

Il est clair que pour des raisons de mise en oeuvre ultérieure, il n'est pas possible d'augmenter indéfiniment la viscosité, d'où le développement depuis ces dernières années de nombreux concepts de dispersion basés sur l'optimisation de la rhéologie des suspensions en fonction des matériels de broyage.

b) Le mouvement brownien.^{47,102}

Le mouvement Brownien qui a pour effet de diminuer la vitesse apparente de sédimentation peut avoir un effet contraire à celui escompté et entraîner une sédimentation accélérée des particules. En effet, si les forces d'interactions solide-solide sont suffisantes, les particules les plus fines s'agglomèrent au cours de rencontres dues au mouvement brownien ou la sédimentation elle-même. La suspension est alors déstabilisée, on dit qu'il y a floculation.

La probabilité que ces rencontres se produisent est d'autant plus importante que le nombre de particules solides par unité de volume est grand. En absence de toute autre force extérieure, le mouvement brownien est lié à l'énergie cinétique de la particule qui, dans une direction donnée, peut s'exprimer par:⁴⁷

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{kT}{2}$$

m : masse de la particule
 dx/dt : vitesse de la particule.
 k : constante de Boltzmann.
 T : température.

Par conséquent à une température donnée, la vitesse moyenne de déplacement de la particule augmente lorsque sa masse diminue.

En résumé, on conçoit que la stabilité d'une suspension vis à vis des forces gravitationnelles dépend essentiellement de la viscosité du milieu et de l'agitation limitée des particules. Dans les systèmes de faible viscosité, la stabilisation sera obtenue en agissant sur les caractéristiques de l'interface solide-liquide, soit en modifiant les propriétés électriques superficielles des particules (stabilisation électrostatique), soit par adsorption d'une molécule de polymère à l'interface pigmentaire (stabilisation stérique).

IV.112 La stabilisation électrostatique^{87,96,102,105}

Afin de comprendre, puis de contrôler la floculation des suspensions, il est nécessaire de connaître la théorie sur laquelle elle est fondée. Le problème le plus facile à maîtriser est celui de la floculation. La théorie DLVO permet de prévoir raisonnablement le comportement des suspensions. Selon cette théorie, l'énergie d'interaction entre deux particules est la somme des forces de répulsion électrostatique, V_r , qui viennent de l'interaction des doubles couches chargées entourant les particules, et du potentiel d'attraction de type Van Der Waals V_a .¹⁰⁵

a) Les forces répulsives.⁸⁶

L'origine de cette force repose sur l'existence d'une charge de surface qui sera plus ou moins importante selon le milieu de dispersion. Dans un milieu aqueux, l'adsorption préférentielle d'une espèce ionique sous l'effet de l'agitation thermique crée à la surface des particules une couche de charge diffuse positive ou négative. Etant donné que les couches diffuses qui interfèrent lorsque les particules se rapprochent, sont globalement de même

signe, l'interaction entre les surfaces chargées est une répulsion qui tend à maintenir les particules éloignées les unes des autres, la phase colloïdale étant alors dispersée

Pour des distances de séparations élevées une particule environnée de sa double couche est électriquement neutre et n'exerce pas d'action coulombique sur une autre particule chargée. Mais si les particules se rapprochent suffisamment, les doubles couches s'interpénètrent et agissent l'une sur l'autre. Au moment où elles se touchent, la double couche diffuse disparaît; c'est le travail nécessaire pour déformer et finalement détruire la double couche qui provoque l'apparition des forces de répulsion.

Les calculs permettant d'établir l'équation du potentiel de répulsion sont basés sur la théorie de la double couche. Lorsque cette double couche est mince et lorsque la distance entre les particules est petite, le potentiel de répulsion V_r prend la forme: (figure 50)

$$V_r = \frac{1}{2} \epsilon r \psi_0^2 \text{Ln}(1 + \exp(-kd))$$

ϵ : constante diélectrique du milieu de dispersion

ψ_0 : potentiel de surface des particules qui est assimilé au potentiel zêta.

d : distance séparant les doubles couches des deux particules.

r : rayon de la particule

$1/k$: épaisseur de la double couche diffuse

Lorsque la double couche est large et la distance entre les particules est grande le potentiel de répulsion prend la forme:^{86,105}

$$V_r = \frac{1}{2} r \epsilon \psi_0^2 \beta \frac{\exp(-kd)}{(d + 2r)}$$

β Paramètre introduit par Verwey et Overbeek pour représenter la déformation de la double couche

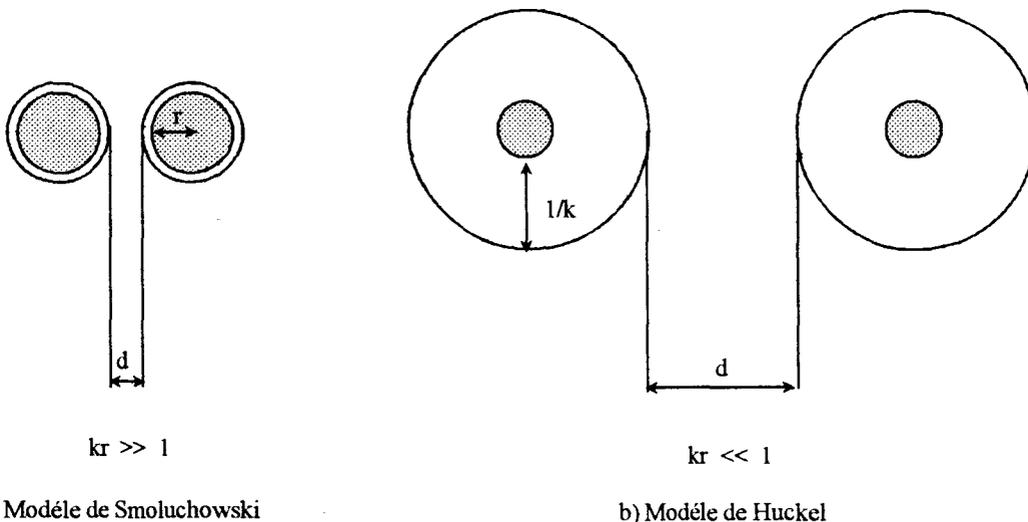


Figure 50: Relation entre la taille des particules et l'épaisseur de la double couche conduisant au calcul de la répulsion électrostatique

b) Les forces attractives¹⁰⁵

En fait il ne peut y avoir stabilisation que si la force de répulsion est supérieure aux forces attractives de Van der Waals. Ces dernières trouvent leur origine dans les interactions électriques existant entre les particules chargées ou neutres.

Les forces d'attractions de Van der Waals sont de trois types:

- * *Les forces Keesom* sont représentées par l'action d'un dipôle instantané sur un dipôle fixe et réciproquement.
- * *Les forces de Debye* envisagent l'induction d'une molécule I sur une molécule II. Le dipôle I induit en II un dipôle qui est constamment en phase avec le dipôle inducteur.
- * *Les forces de London*, appelées forces de dispersion, sont dues à l'action d'un dipôle instantané, oscillatoire, apparaissant dans une molécule et provoquant dans la molécule voisine une influence électrique. Cette dernière entraîne une séparation des charges de cette deuxième molécule d'où un deuxième dipôle instantané qui vibre en phase avec le premier. L'apparition de ces dipôles induits conduit à une réduction de l'énergie potentielle totale du système, provoquant une attraction entre les molécules.

Dans le cas de deux sphères de rayon r placées dans le vide et situées à une distance R l'une de l'autre, le potentiel d'attraction entre ces deux sphères prend la forme:^{86,105}

$$V_a = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{(S^2 - 4)} + \frac{2}{S^2} + \ln \left(\frac{S^2 - 4}{S^2} \right) \right)$$

$A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} =$ constante d'Hamaker
 A_{11} :représente l'interaction particule-particule.
 A_{22} :représente l'interaction liquide-liquide.
 A_{12} :représente l'interaction liquide-particule.
 $S = R/r$

Pour une distance faible entre les particules, on introduit $H = (R - 2r)$ et l'expression se simplifie:

$$V_a = \frac{-Ar}{12H}$$

En posant comme approximation $A_{12} = (A_{11}A_{22})^{1/2}$ le terme A est toujours positif, dès lors pour toutes particules et dans tous les milieux, on aura attraction.¹⁰⁵

La particule dans une suspension va donc être soumise à deux énergies, l'une attractive et l'autre répulsive.(figure 51)

$$V_p = V_a + V_r$$

On peut considérer que le terme V_a ne dépend que de la nature des surfaces en regard et le terme V_r , au contraire, dépend directement de la concentration en électrolyte et de la valence des ions. L'énergie potentiel résultant de la somme du potentiel d'attraction et de répulsion en fonction de la distance interparticulaire a la forme indiquée dans la figure 51.

Les particules en collision, situées à une certaine distance les unes des autres, vont se trouver dans le minimum secondaire où il existe une nette attraction entre particules. Comme l'énergie requise pour déplacer les particules de cette position, le rapprochement dans cette région est réversible. Une agitation des systèmes est suffisante pour disperser les floculats, on parlera de floculation contrôlée.



La floculation irréversible se produit lors des mouvements des particules dans le minimum primaire, où les particules sont si proches les unes des autres que la force d'attraction est suffisante pour vaincre la force de répulsion.

V_{max} représente la barrière correspondant à l'énergie à surmonter pour que les particules puissent s'agglomérer. Cette énergie doit être supérieure à l'énergie du mouvement brownien pour considérer la suspension stable.

Le processus de stabilisation que nous venons de décrire est lié à l'existence de charges électriques que l'on rencontre essentiellement dans les milieux aqueux et de manière générale dans les milieux à constante diélectrique élevée. Dans les autres milieux la double couche ne suffit plus pour assurer la stabilisation et d'autres processus d'origine stérique doivent être mise en oeuvre.

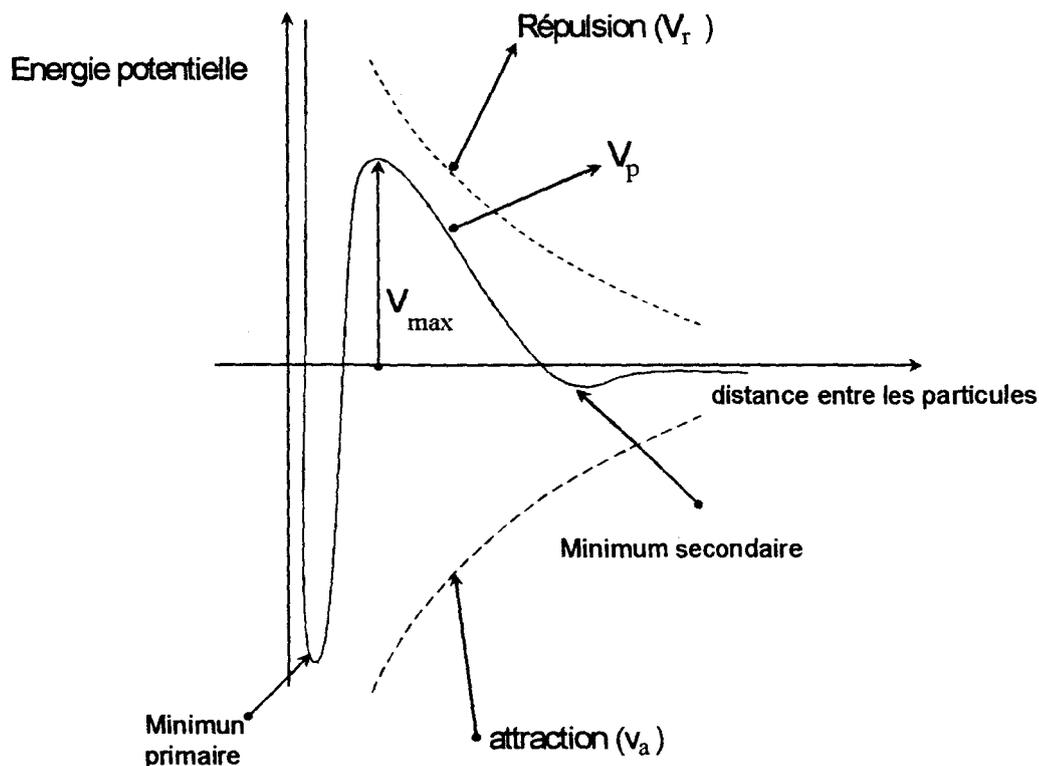


Figure 51 : Diagramme représentatif des variations d'énergie en fonction de la distance de séparation de deux particules

IV 113 La stabilisation stérique.^{106,107,108}

Cette stabilisation est due à l'adsorption d'une épaisseur (e) de polymère à la surface des particules. Quand deux de ces particules s'approchent l'une de l'autre et que la distance (d) qui sépare les surfaces solides est inférieure à deux fois l'épaisseur (e) de la couche d'adsorption, il se manifeste une interaction d'origine osmotique ou entropique qui aboutit à la répulsion (figure 52). Le degré de stabilisation peut être défini quantitativement en terme de variation d'énergie associé à cette interaction qui s'exprime par:^{107,108}

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Si $\Delta G < 0$ il y a floculation de la suspension colloïdale.

Si $\Delta G > 0$ il y a stabilisation par effet stérique.

Par conséquent, dans des conditions isothermes, la stabilisation est fonction du changement d'enthalpie et d'entropie. Chacune de ces deux énergies engendrera une répulsion par compression ou par interpénétration. (Figure 52)

Supposons que ΔH et ΔS soient toutes deux positives. La stabilisation dépend de la température qui peut rendre l'effet entropique significatif. On parlera de stabilisation par interpénétration des couches de polymères adsorbés. La densité des segments augmente dans la zone de recouvrement et l'entropie de conformation à la surface diminue. On parlera d'effets osmotiques.

Si ΔS est positif et ΔH est négatif, le système reste floculé quelle que soit la température.

On parlera de stabilisation entropique lorsque ΔH et ΔS sont toutes deux négatives. Les couches adsorbées se compriment lorsque les particules se rapprochent. Il en résulte une diminution de l'entropie de configuration dans la région de l'interaction, la stabilisation est alors obtenue par un effet entropique.

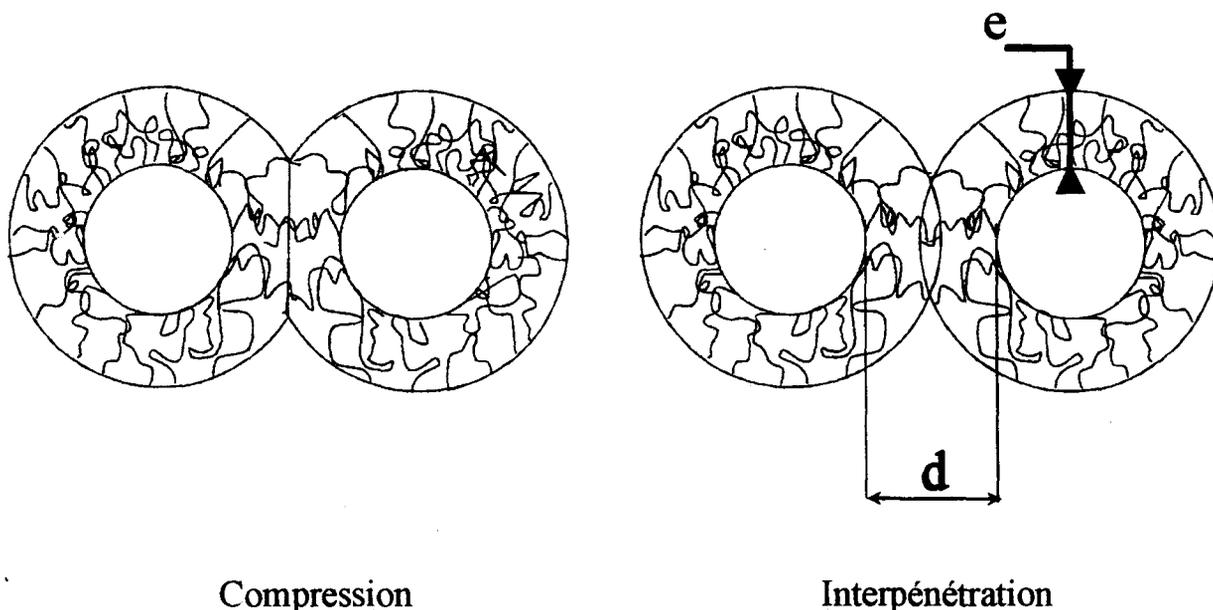


Figure 52: Stabilisation stérique durant la collision de deux particules¹⁰⁷

Les principaux facteurs influent sur la stabilité et donc ΔG sont: l'épaisseur de la couche adsorbée, l'interaction polymère-solvant, la constante d'Hamaker et la taille des particules.¹⁰⁷

Dans les systèmes aqueux fortement concentrés, il est possible de stabiliser une suspension colloïdale en combinant l'effet électrostatique et stérique, on parlera dans ce cas de stabilisation électrostérique.

IV 114 L'adsorption du polymère.

Les théories introduites pour rendre compte de l'adsorption du polymère à la surface d'un substrat font intervenir différentes interactions entre le polymère, le solvant et la surface.^{109,110,111}

De façon schématique (figure 53), on peut représenter le polymère à la surface d'un substrat: (un pigment par exemple), comme une association de traînes, de boucles et de queues. La formation de traînes est due à la présence de groupements fonctionnels qui s'adsorbent à la surface du pigment. La formation de boucles et de queues est principalement liée aux interactions polymère-polymère et polymère-solvant. Les queues sont les parties du polymère qui ont le moins d'affinité avec le substrat minéral. Elles sont solubilisées dans le milieu de dispersion mais il est difficile de préciser jusqu'à quelle distance de la particule elles s'étendent.

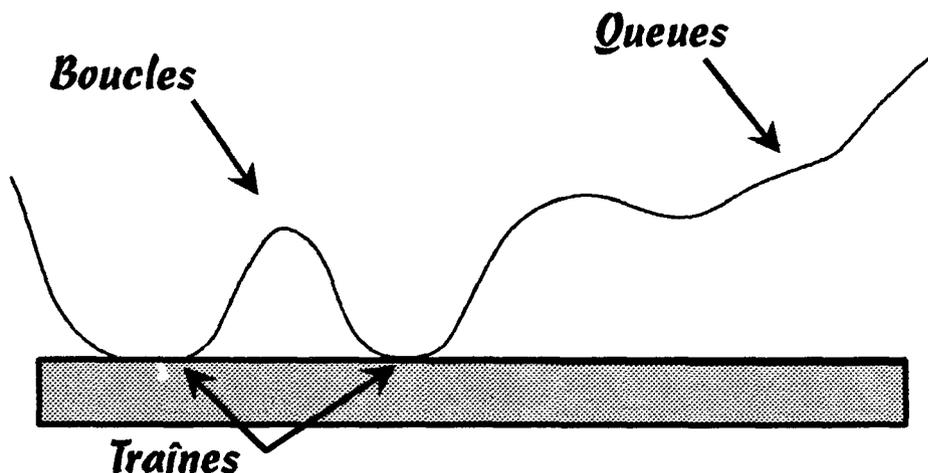


Figure 53 : Représentation schématique d'une macromolécule dans l'état adsorbé, à l'interface solide/solution¹⁰⁷

On peut décrire l'adsorption du polymère en considérant les interactions polymère/solvant régies par le paramètre de Flory Huggins χ et les interactions polymère/surface définies par l'énergie libre d'échange χ_s .^{109,110}

a) Le système polymère solvant.

Pour un grand nombre de liquides organiques, l'interaction polymère /solvant est associée à l'enthalpie caractérisant le mélange polymère/solvant. Cette enthalpie est définie par l'équation:^{48,112,113}

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Pour que deux constituants d'un mélange soient miscibles, il faut que la variation d'enthalpie du système soit négative. Cette condition est nécessaire mais non suffisante.

L'entropie de mélange, ΔS_m , est toujours positive, puisque le nombre de complexion du mélange est supérieur à celui de chacun des constituants initiaux (voir chapitre III).

Le calcul de l'enthalpie de mélange ΔH_m fait intervenir les énergies élémentaires d'interaction solvant/solvant ε_{11} , polymère/polymère ε_{22} et polymère/solvant ε_{12} . Or, la formation d'une interaction de type 12 dans un mélange se fait au détriment d'une interaction de type 11 ou de type 22. L'énergie nécessaire à la création d'un contact polymère/solvant sera donc de la forme:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{12} - \left(\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \right)$$

L'enthalpie de mélange peut alors s'écrire $\Delta H_m = RT\chi_{12} N_1 \phi_2$ avec $\chi_{12} = \Delta \varepsilon Z / kT$

Z Nombre de coordination du réseau liquide.

k Constante de Boltzmann.

T Température.

N_1 Nombre de molécule de solvant.

ϕ_2 Proportion en volume des macromolécules

Le comportement macroscopique d'un polymère vis à vis d'un solvant peut être simplement prévu, dans le cadre de la théorie de Flory Huggins, par la valeur prise par le paramètre χ_{12} .

χ_{12} est appelé le paramètre d'interaction polymère/solvant de Flory Huggins.

Si $\chi_{12} > 0$ les contacts polymère/polymère sont favorisés au détriment des contacts polymère/solvant: on a affaire à un mauvais solvant.

Si $0 < \chi_{12} < 0.5$ Les solutions sont stables grâce à la contribution de l'entropie du mélange.

Si $\chi_{12} = 0.5$ on est en présence d'un mauvais solvant.

Si $\chi_{12} > 0.5$ Les solutions deviennent instables.

Si $\chi_{12} = 0$ on a affaire à un mélange athermique, les énergies d'interaction entre le solvant et la chaîne macromoléculaire sont du même ordre de grandeur que celles entre segments du polymère.

L'approche semi-empirique de Hildebrand nous permet de définir les solvants qui ont une bonne affinité thermodynamique à une température T donnée. Hildebrand, en reliant le paramètre de solubilité δ_1 du solvant à la densité d'énergie cohésive d'un polymère donné, nous propose la relation suivante:

$$\Delta H = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$$

δ_2 : Paramètre de solubilité du polymère.

ϕ_1 et ϕ_2 : Proportion en volume du solvant et du polymère.

En comparant l'équation de Flory Huggins et celle de Hildebrand, l'expression de l'interaction polymère/solvant devient:¹¹²

$$\chi_{12} = \frac{V_m \phi_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{R T N_1}$$

δ_1 et δ_2 étant respectivement les paramètres de solubilité du polymère et du solvant. La stabilité thermodynamique entre le polymère et le solvant sera obtenue pour des composés ayant des paramètres de solubilité proches.

b) le système polymère solvant substrat.

L'interaction polymère /substrat est définie par le paramètre χ_s ; représentant l'échange d'une molécule de solvant localisée à la surface de l'oxyde de titane avec une molécule de polymère en solution.¹¹³

$$\Delta \varepsilon_s = \varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2s} \left(\frac{\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11}}{2} \right)$$

$$\chi_s = \Delta \varepsilon_s Z' / kT$$

Ce terme, comme le précédent, peut être relié de façon empirique aux paramètres de solubilité des différents constituants. L'adsorption dépendra implicitement des affinités relatives entre le pigment, le polymère et le solvant.

L'utilisation croissante des polymères dans l'industrie des colloïdes a suscité l'objet de nombreuses recherches concernant l'adsorption du polymère à l'interface solide-liquide. Néanmoins, il n'existe pour le moment aucune théorie applicable dans tous les domaines de concentration. Sans prétendre faire un inventaire exhaustif de toutes ces théories, il est toutefois utile de rappeler les principaux résultats obtenus.

Nous nous intéresserons donc dans ce paragraphe aux résultats des deux principales théories régissant l'adsorption d'un polymère, il s'agit de la théorie du champ moyen et la loi des échelles

c) La théorie du champ moyen.

Il existe différentes approches à la théorie du champ moyen pouvant être classées en deux catégories:

- * Celle qui utilise le paramètre de Flory Huggins.
- * Celle qui minimise l'énergie libre du système χ_s .

Le principe de base de ces théories reste le même. On considère un modèle en réseau dans lequel les monomères occupent certains sites et le solvant les autres ^{109,110}. En utilisant le paramètre de Flory Huggins la théorie présentée par Roe admet que les segments de polymère ont la même distribution quelle que soit leurs positions, négligeant ainsi l'information relative à la conformation de la chaîne en surface. ¹⁰⁹

Roe a prouvé que l'adsorption se produit lorsque $\chi_s > \chi_c$ (énergie critique d'adsorption); on constate en effet figure 54 que l'adsorption d'un polymère dépend de l'énergie d'interaction χ_s entre les segments de polymère. Lorsque celle-ci atteint la valeur proche de zéro l'adsorption devient négative que ce soit dans un bon solvant ($\chi = 0$) ou un mauvais solvant ($\chi = 0,5$). En simulant sur un ordinateur l'adsorption d'un polymère de poids moléculaire $r = 10^6$ en présence d'un bon solvant ($\chi = 0$) et d'un mauvais solvant ($\chi = 0,5$) il démontre que l'interaction pigment/solvant influence fortement les mécanismes d'adsorption du polymère. Plus ces interactions sont faibles et plus on augmente l'adsorption du polymère. Ce qui est confirmé dans le cas de chaînes hydrocarbonées de polymère qui s'adsorbent sur des surfaces non poreuses et non polaires. ¹⁰⁹ Néanmoins, dans le cas où le polymère et le substrat contiennent des groupements polaires, il admet qu'il est difficile de prévoir l'adsorption car les termes χ et χ_s prennent des formes relativement complexes. Cette simulation montre également que l'adsorption est plus importante lorsque les concentrations en polymère sont faibles (figure 54).

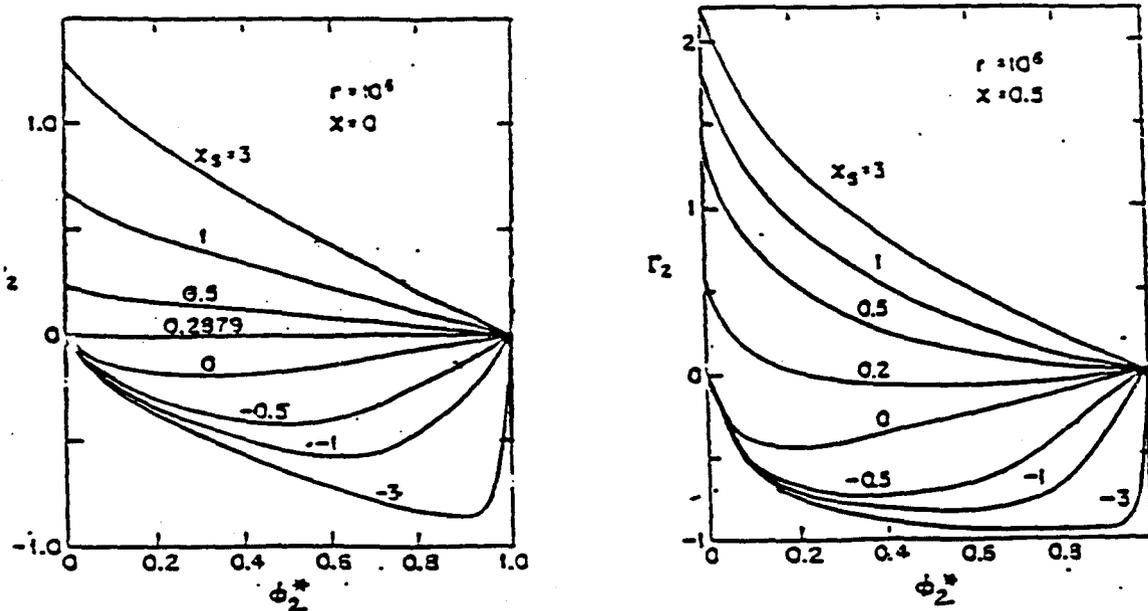


Figure 54 : Influence de la nature du solvant sur l'adsorption à la surface d'un solide. Simulation de l'adsorption Γ_2 en fonction de la fraction volumique (ϕ_2) de polymère en solution dans un solvant. figures extraites de la référence ¹⁰⁹

Roe confirme qu'une augmentation de la masse moléculaire du polymère entraîne une augmentation de l'adsorption de ce polymère à la surface du solide. Cependant, il observe une valeur limite à partir de laquelle le poids moléculaire n'influence plus l'adsorption du

polymère confirmant ainsi les résultats obtenus par Penkel et Ulman sur la relation empirique reliant l'adsorption Γ du polymère au poids moléculaire M de ce polymère sur un support non poreux.¹⁰⁸

$$\Gamma = k M^a$$

Où k et a sont des constantes reliées à la conformation du polymère à la surface. L'avantage de cette relation est de décrire de manière empirique l'effet de la masse sur l'adsorption, mais cette relation est difficilement justifiable théoriquement car elle ne tient pas compte de l'effet du solvant.

Enfin Roe indique que la température peut induire une adsorption négative ou positive suivant l'interdépendance de l'énergie d'adsorption χ_s avec la température. Si l'énergie d'adsorption dépend de la température, une augmentation de la température s'accompagne d'une amplification de l'adsorption. Malheureusement cette approche proposée a le désavantage de ne donner aucune information sur la distribution des traînes, des boucles et des queues de polymère à la surface solide.

La théorie présentée par Scheutjens et Fleers en utilisant l'approche de Flory Huggin permet par un calcul matriciel de prévoir la conformation du polymère à la surface solide^{110,111}. Ils montrent que, dans le cas d'une chaîne isolée, la conformation du polymère à la surface d'un solide est une succession de traînes avec une fraction très faible de boucles et de queues. Dans les systèmes très dilués la fraction de queues devient significative ainsi que le nombre de boucles, cette augmentation se faisant au détriment du nombre de traînes. Dans une solution semi diluée, il y a plus de 20 % des segments de la chaîne moléculaire qui se présente sous forme de queues. En milieux concentrés les queues constituent 1/3 de la longueur du polymère adsorbé. L'adsorption de celui-ci se fera préférentiellement par des segments situés au milieu du polymère.¹¹¹

Le développement de queue se produit lorsque la surface est saturée en polymère. La présence de ces queues aura une incidence sur les mécanismes de stabilisation et de déstabilisation des suspensions colloïdales.

d) Les lois d'échelles: ¹¹⁴

En tenant compte des propriétés d'équilibre de chaînes flexibles adsorbées sur une surface plane, P. G. de Gennes propose d'aborder de façon numérique les différentes étapes constituant l'adsorption γ d'un polymère à la surface d'un solide plan. Cette théorie présente l'avantage d'être plus générale et facilement transposable aux résultats obtenus. Elle distingue trois zones ou régimes qui sont:(figure 55)

- * Le régime dilué qui correspond au début de l'adsorption et dans lequel les interactions entre chaînes sont faibles. On assimile l'adsorption à celle d'une unique chaîne macromoléculaire rendant ainsi l'énergie de confinement nulle. Il en résulte que l'adsorption dépend principalement des interactions polymère-surface δ permettant ainsi d'avoir une densité importante de traîne. L'adsorption du polymère γ à la surface du substrat prend la forme:

$$\gamma = C_b a^3 \exp(N \delta^{5/2}) \quad \begin{array}{l} N \text{ indice de polymérisation} \\ C_b \text{ concentration du polymère} \end{array}$$

- * Le régime semi dilué dans lequel les chaînes commencent à s'associer en boucles (on parle de recouvrement). De Gennes décrit ce régime comme un réseau de molécules enchevêtrées en constante évolution. L'adsorption du polymère dans cet état transitoire situé entre le régime dilué et le régime plateau prend la forme:

$$\gamma = \delta N^{1/5} l^{-1/5} \quad l \text{ étant égal à } \ln(\gamma / C_b a^3),$$

- * Le régime plateau où l'adsorption est indépendante de la concentration mais dépend de la force d'attraction du polymère à la surface du solide. Cette zone est dominée par la présence de queues dont le développement est indépendant de la concentration en polymère présente en solution. En tenant compte que les forces de répulsions entre chaînes sont les forces de loin les plus importantes, il trouve pour l'adsorption du polymère l'équation suivante:

$$\gamma = \delta N^{1/5}$$

Il démontre ainsi que l'adsorption au plateau est indépendante de la concentration du polymère, mais dépend des énergies de surface et du poids moléculaire de ce dernier, ce qui n'est pas en contradiction avec la théorie des champs moyens.

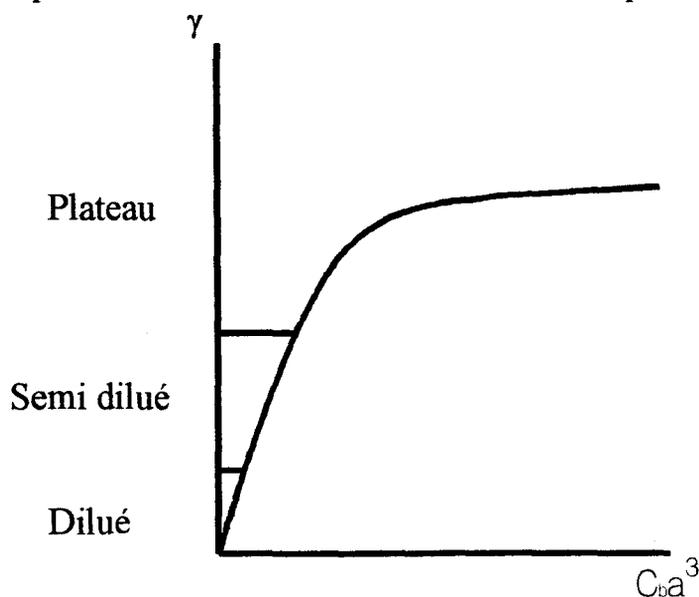


Figure 55: Variation des régimes dans les isothermes d'adsorption selon les lois des échelles¹¹⁴

e) Classification des isothermes

L'adsorption du polymère à la surface d'un oxyde métallique est tributaire de nombreux paramètres. On peut citer les groupements fonctionnels (segments) présents sur le polymère qui par leurs affinités élevées avec la surface favorisent l'adsorption, la nature du solvant, l'énergie développée à la surface de l'oxyde et le poids moléculaire du polymère.

Ces isothermes se composent en général de trois régions. La première caractérise l'adsorption de molécules isolées en configuration traînes-boucles-queues. La seconde

correspond à une augmentation de la fraction de la surface qui est recouverte et qui dépend des interactions latérales existant entre les différentes molécules de polymères adsorbées et enfin la dernière région correspond à un plateau indépendant de la concentration du polymère présent en solution. Si l'on désire caractériser le comportement du polymère à la surface d'un oxyde métallique, on détermine la quantité de ce polymère adsorbée par unité de surface.

Comme nous le propose Giles¹¹⁵, ces isothermes peuvent prendre différentes formes. Celui-ci les classe en quatre catégories S, L, H et C (Figure 56)

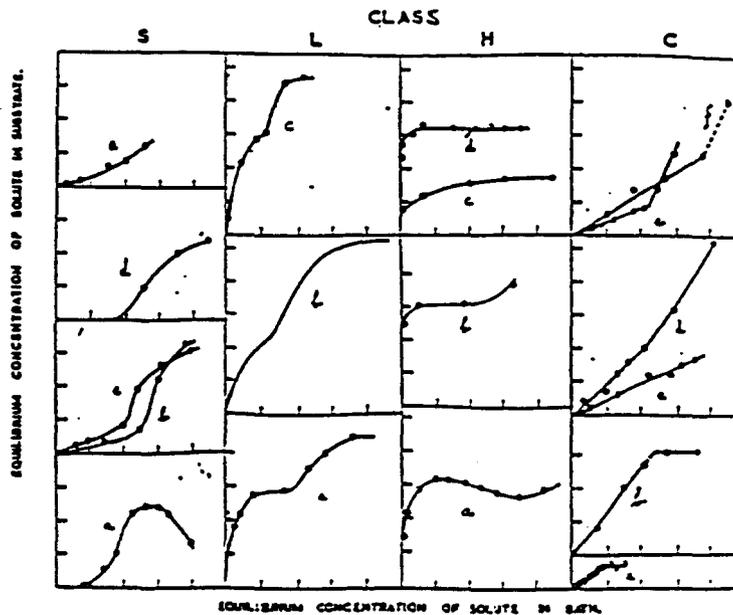


Figure 56 : Exemples d'isotherme d'adsorption selon le classement effectué par Giles¹¹⁵

Les isothermes S correspondent à une adsorption dite «coopérative» où l'interaction entre les molécules adsorbées facilite l'adsorption des molécules dissoutes. Le type L qui se rapproche des isothermes de Langmuir représente les isothermes les plus fréquemment rencontrées, elles sont obtenues lorsque l'interaction surface/polymère est forte par rapport aux interactions polymère/polymère et polymère/solvant. Un second plateau peut être obtenu lorsqu'il y a adsorption d'agrégats de polymères. Le type H met en évidence l'affinité élevée que possède la surface avec le polymère. Ce qui distingue le type H du type L, c'est l'absence d'un éventuel second plateau. Enfin le type C est caractéristique de l'adsorption de polymère à la surface d'un pigment poreux.¹¹⁶

Dans le cas particulier où l'adsorption d'une molécule est limitée à l'adsorption d'une monocouche ou les interactions solide/molécules sont plus importantes que les interactions existant dans le milieu environnant le solide, l'adsorption sera dite de Langmuir qui se définit par l'équation suivante.⁴⁷

$$\left(\frac{x}{m}\right) / \left(\frac{x}{m}\right)_{\max} = \frac{ac}{(1+ac)}$$

- x/m représente l'adsorption d'un nombre x de molécules sur un solide de masse m .
- $(x/m)_{\max}$ représente le nombre maximum x de molécule pouvant être adsorbée par un solide de masse m .
- a : constante.
- c : concentration de molécules à l'équilibre d'adsorption.

Cette théorie n'est applicable que dans le cas des molécules de faible poids moléculaire et de concentration faible dans le milieu.

IV 12 Les isothermes d'adsorption.

Les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser une résine à l'interface d'un pigment sont nombreuses. De façon générale, celles-ci consistent à mettre une quantité fixe d'oxyde de titane dans des solutions de concentration en résine variable. Après s'être assuré que l'équilibre d'adsorption soit atteint, on centrifuge (9000 tr/mn) ces solutions afin de séparer le précipité et le surnageant. Dans l'ensemble des analyses effectuées pour déterminer la quantité de résine adsorbée, on distingue celles qui s'effectuent sur le surnageant de celles qui s'effectuent sur le précipité.

Parmi toutes les techniques d'analyse disponibles, nous avons choisi de doser la quantité de résine adsorbée à la surface pigmentaire par analyse pigmentaire, en mesurant le taux de carbone et le taux d'azote.

IV 121 Analyse du carbone

a) le principe.

Le principe de l'analyse consiste à mesurer le % de carbone adsorbé à la surface du pigment. L'appareil utilisé est un CS 225 qui permet de doser le carbone par adsorption infrarouge du CO_2 formé par combustion de la résine adsorbée sur le pigment. L'échantillon placé dans un creuset en céramique est brûlé dans un four haute fréquence (900 °C) sous atmosphère d'oxygène asséché et débarrassé du dioxyde de carbone. Le carbone présent dans l'échantillon est oxydé en CO_2 véhiculé dans une cellule traversée par un faisceau infra-rouge. Un microprocesseur donne directement le pourcentage de carbone après calibration et en tenant compte du poids de la prise.

Nous avons examiné l'adsorption de la résine à la surface de l'oxyde de titane, en introduisant de l'eau à pH 7, de l'oxyde de titane (10 % en poids) et des concentrations variables de résine de broyage. Afin d'établir l'équilibre d'adsorption, les solutions sont agitées à température ambiante pendant 30 jours sur des rouleaux. Après avoir atteint l'équilibre, les solutions sont centrifugées et le précipité est lavé et séché dans une étuve à 180°C pendant 30 minutes.

La quantité d'oxyde de titane utilisée dans nos expériences a été choisie à partir de considérations pratiques. En effet, suite à la centrifugation et au séchage, nous devons disposer pour l'analyse du carbone d'une quantité d'environ 1 à 2 g d'oxyde de titane. Comme à priori,

l'adsorption est indépendante de la concentration en pigment et en liant pourvu que l'on dispose d'une concentration suffisante pour assurer l'équilibre entre la couche d'adsorption et la solution, nous avons décidé de fixer la concentration en oxyde de titane à 10 % en poids.

Le précipité récupéré après centrifugation est lavé avec de l'eau déminéralisée afin d'éliminer un éventuel dépôt de résine ayant sédimenté au cours de la centrifugation. En prenant soin d'éliminer le surnageant du tube de centrifugation, le lavage consiste à introduire une quantité d'eau dans le tube et d'agiter pour resolubiliser la résine.

On vérifie dans le tableau 8 que la quantité d'eau utilisée pour le lavage n'influence pas la quantité de résine adsorbée.

Quantité d'eau utilisée pour le lavage du précipité	80 ml	160 ml	240 ml
% de carbone	1.73	1.75	1.75

Tableau 8: Influence du lavage du précipité sur la teneur en carbone du TiO₂ mise en équilibre avec une solution à 39 g/l de résine sèche

b) résultat.

Après avoir caractérisé l'équilibre d'adsorption, nous avons étudié, pour un pigment ayant un enrobage à base d'alumine, la répétabilité et la variation de l'adsorption lorsque la concentration en résine sèche varie. Sur la figure 58, on constate que nous obtenons une isotherme à deux plateaux qui, suivant la classification de Giles, est de type L. C'est à dire que l'adsorption est bifonctionnelle (figure 57).

La bifonctionnalité est associée à la présence de deux groupements fonctionnels pouvant assurer l'adsorption.

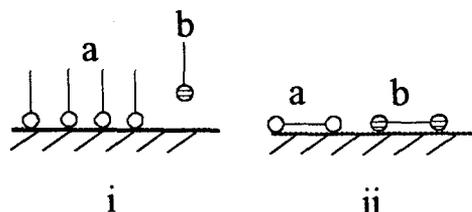


Figure 57 : Illustration de la différence entre l'adsorption monofonctionnelle et bifonctionnelle. i : Dans le cas où l'adsorption est préférentiellement obtenue par le groupement a, l'adsorption est dite monofonctionnelle (courbe de type S). ii Dans le cas où l'adsorption est favorisée soit par une fonction a soit par une fonction b elle sera dite bifonctionnelle.¹¹⁵

L'isotherme obtenue sur la figure 58 peut être décomposé en trois zones. Sur la première, nous avons une augmentation rapide de l'adsorption pour des concentrations faibles en résine. Cette zone correspond au dépelotage de la résine qui vient ainsi présenter à la surface du pigment les groupements fonctionnels possédant une grande affinité avec la surface. Une deuxième zone fait apparaître le premier plateau pour lequel l'adsorption est indépendante de la concentration en résine. Une troisième zone révèle un second plateau dont l'origine peut

s'expliquer par le transfert d'agrégats de macromolécules en solution sur la surface du pigment enrobé de résine. J.F Li observe la formation de ce second plateau à condition que la résine présente un poids moléculaire relativement élevé.

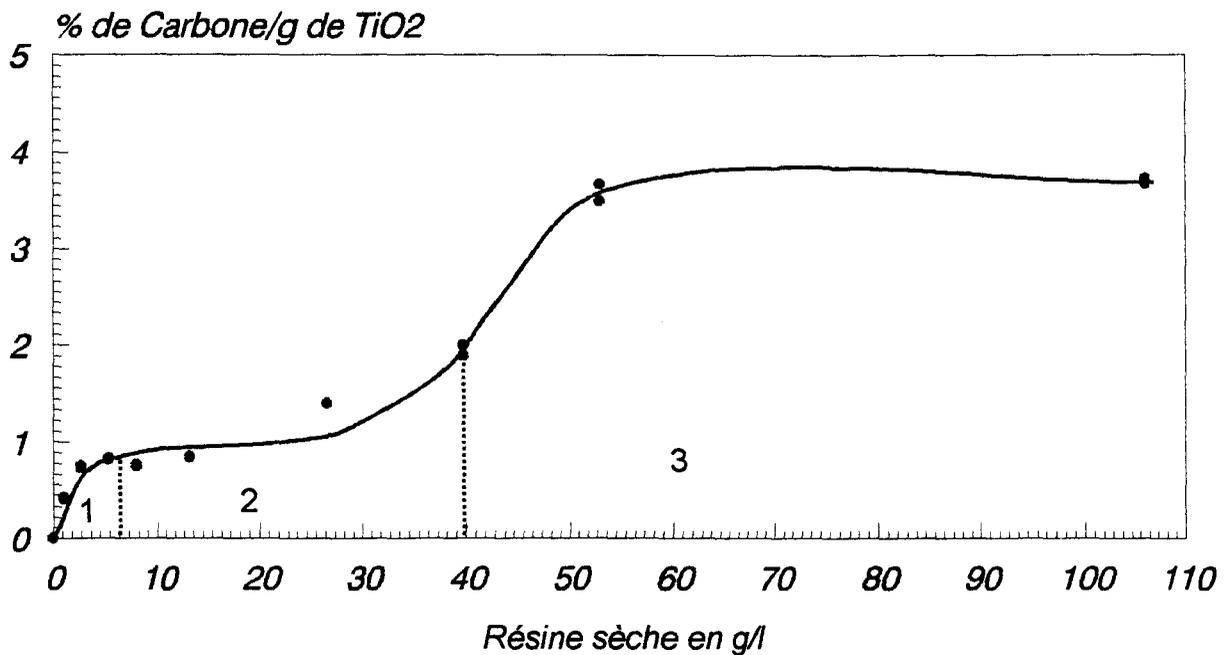


Figure 58 : Dosage du carbone sur un rutile obtenu par le procédé au chlore enrobé d'alumine dans des solutions à différentes concentrations en résine.

Giles¹¹⁵ indique que dans le cas d'une adsorption entre des particules de charges opposées, l'isotherme prend souvent la forme d'une courbe avec un seul plateau, c'est à dire du type H. Cette remarque laisse supposer l'intervention, dans notre cas, d'un mécanisme d'adsorption par les groupements fonctionnels de la résine pour lesquelles la surface possède une grande affinité.

IV 122 L'analyse du taux d'azote.

a) Principe.

Le principe de la mesure est identique à celui du taux de carbone. Il s'agit de mesurer par infra-rouge le pourcentage de NO₂ formé au cours de la combustion à 900 °C du précipité.

b) Résultat:

La résine est le seul composé organique, susceptible d'être présent à la surface pigment, à posséder des groupements azotés. Un dosage de l'azote adsorbé sur le pigment nous permettra donc de caractériser spécifiquement l'adsorption du polymère à sa surface.

Nous constatons (figure 59) que l'isotherme obtenu par dosage de l'azote est identique à celui de la figure 58 obtenu par le dosage du carbone. Alors que l'analyse du pourcentage d'azote nous permet d'avoir sélectivement mesuré la quantité de polymère adsorbée, il faut tenir

compte en mesurant le taux de carbone, de la compétition entre la résine et le solvant dans les mécanismes d'adsorption.

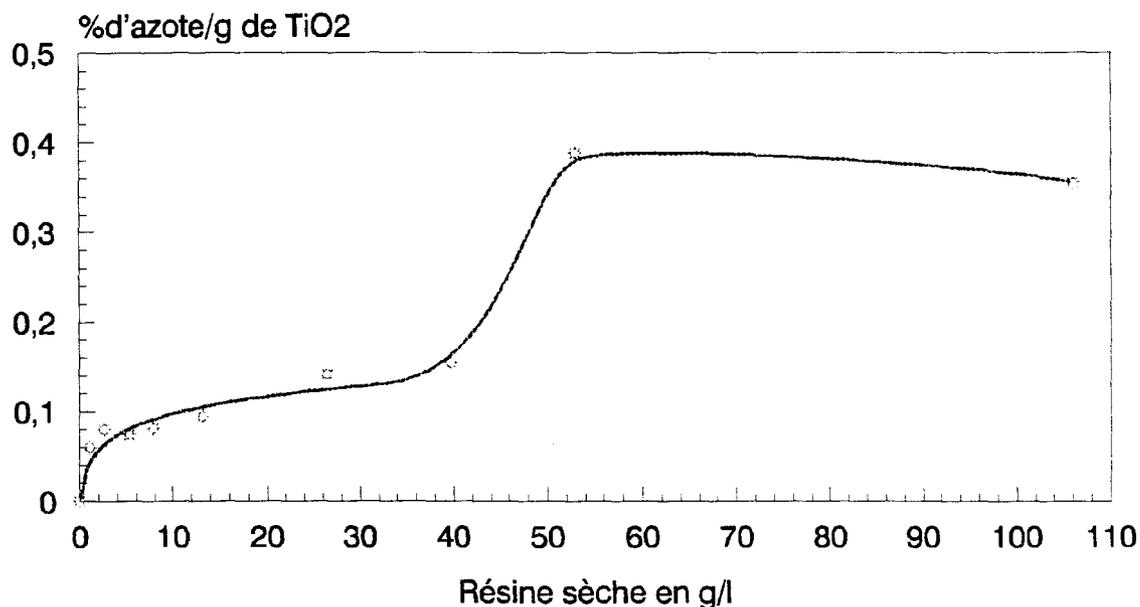


Figure 59: Dosage de l'azote sur un rutile fabriqué par le procédé au chlore enrobé d'alumine dans des solutions à différentes concentrations en résine.

N'ayant eu aucun moyen de pouvoir extraire la résine de son solvant de dilution, nous ne pouvons, vu la complexité de la résine de broyage, déterminer quantitativement le pourcentage de résine adsorbée à la surface du pigment.

IV 133 Analyse de l'hydrogène.

a) Principe

Identique à celui du carbone, on mesure après calcination, le pourcentage d'hydrogène par absorption infra-rouge de l'eau formée.

b) Résultat.

Nous constatons (figure 60) que l'allure de la courbe est différente de celle des deux autres. Cette courbe est beaucoup moins typée que les précédentes et donc moins facile à interpréter. Cette perte d'information est à imputer au caractère hydrophile de l'oxyde de titane. En effet, si on détermine la perte à 900 °C de 100 g d'oxyde de titane (Tableau 9), on observe le départ de différents constituants que sont l'organique, l'eau de cristallisation et de constitution de l'alumine et éventuellement un départ de sulfate sous forme SO_2 . Cette perte associée au manque d'homogénéité de l'échantillon rend le dosage de la résine adsorbée sur un oxyde de titane par analyse d'hydrogène pratiquement impossible à réaliser. Nous avons donc décidé de ne pas utiliser plus avant dans notre étude le dosage du pourcentage d'hydrogène pour caractériser l'adsorption de la résine à la surface d'un pigment.

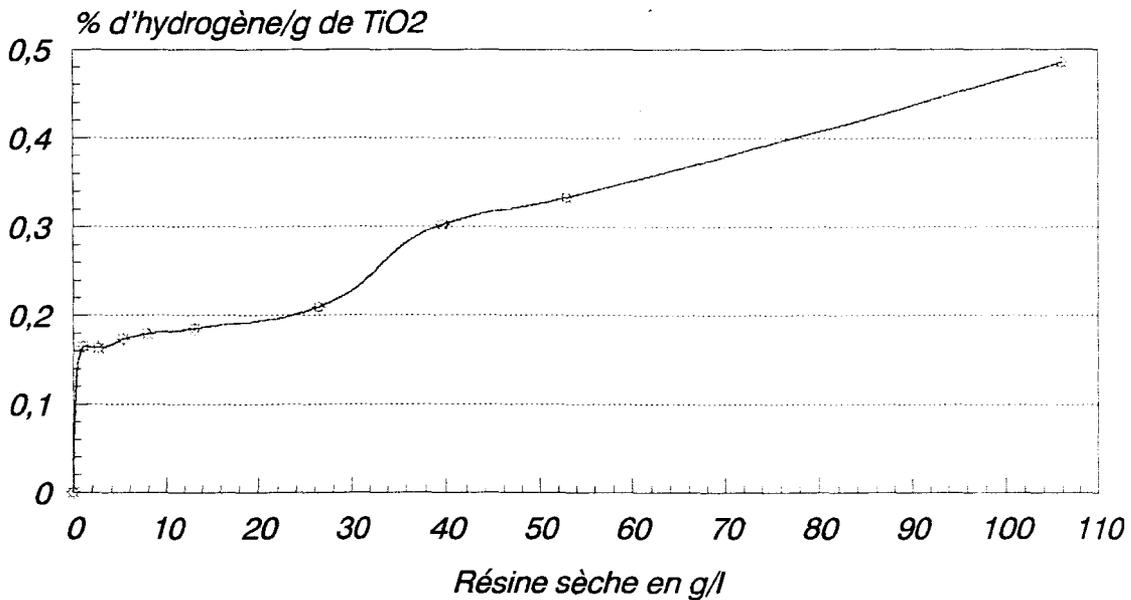


Figure 60 : Dosage de l'hydrogène sur un rutile au procédé au chlore enrobé d'alumine dans des solutions à différentes concentrations en résine.

Néanmoins, avec le dosage du carbone et d'azote, nous avons deux bons moyens de caractériser l'adsorption d'un polymère à la surface d'un pigment. Nous utiliserons donc ces mesures pour déterminer les facteurs pouvant influencer cette adsorption.

Température en °C	105	900
Perte en %	0,2	1,65

Tableau 9 : Evaluation de la perte en poids à 105 et 900 °c sur un pigment A

IV 13 Les paramètres influençant l'adsorption.

IV 131 Influence du pH de dispersion de l'oxyde de titane

a) Principe.

Nous préparons à différents pH, des suspensions aqueuses d'oxyde de titane (10 % en poids), puis nous incorporons la résine à des concentrations différentes. Les suspensions étaient mises en équilibre d'adsorption et centrifugées. Le précipité récupéré était séché et analysé par dosage du carbone.

b) Résultats:

On constate effectivement que, suivant le pH et, comme nous le verrons plus tard, suivant le potentiel zêta du TiO₂, l'adsorption du polymère à la surface du TiO₂ varie. L'analyse de la figure 61 fait apparaître trois domaines. Le premier représente l'adsorption du pigment pour des concentrations faibles en polymère. Le second est associé aux concentrations pour lesquelles nous obtenons le premier plateau et enfin le troisième correspond aux concentrations permettant

la formation du second plateau. On observe que pour des faibles concentrations, l'adsorption est peu affectée par la variation du pH ce qui laisse à supposer que celle-ci est totale. Lorsque la concentration en polymère augmente, on constate que le pH affecte l'adsorption qui devient maximale pour un pH compris entre 7-8.5.

La théorie de Hesselink¹¹⁷ qui a été développée pour rendre compte de l'adsorption en solution aqueuse de polyélectrolytes sur des interfaces chargés prend en compte deux contributions. Une contribution d'origine non ionique et une contribution due au potentiel de surface et au degré de dissociation du polymère. Dans le cas de l'adsorption d'un polymère chargé, la contribution électrique prédomine dans les mécanismes d'adsorption. Cette théorie prédit que l'adsorption est minimale lorsque la surface et le polymère possèdent la même charge, c'est à dire dans notre cas pour domaine de pH compris entre 3 et 7.

Le phénomène observé entre pH 7 et 10 est apparemment plus difficile à interpréter. La différence de charge n'est pas le seul facteur pouvant influencer sur les mécanismes d'adsorption. En effet, la force ionique, le degré de dissociation et la solubilité du polymère peuvent modifier l'adsorption. Par exemple, une augmentation du degré de dissociation du polymère diminue l'adsorption. Néanmoins, la théorie présentée par Hesselink¹¹⁷ ne tient pas compte de l'effet de solubilité du polymère sur les mécanismes d'adsorption. On constatera dans le paragraphe consacré à l'influence de la force ionique, qu'une diminution de la solubilité du polymère provoque une diminution de l'adsorption. Cette remarque permet d'interpréter la diminution de l'adsorption à pH 10 par une diminution de la solubilité de la résine. Effet la base introduite va neutraliser les sites ioniques du polymère le rendant insoluble dans le milieu utilisé.

Si l'on compare l'adsorption aux différents pH avec la courbe de potentiel zêta du pigment A testé (voir paragraphe III.221), on s'aperçoit que ce dernier développe de faibles charges lorsque l'adsorption est maximale.

Pour évaluer l'influence de la charge de surface sur l'adsorption et par conséquent sur la stabilité de la peinture réalisée (pâte pigmentaire de pH 8.5), nous avons représenté sur la figure 62 le point isoélectrique du pigment utilisé en fonction de la vitesse de sédimentation de ce dernier dans le bain d'électrodéposition (voir paragraphe II.511). On constate que les pigments possédant un point isoélectrique situé dans une zone de pH relativement élevé sont plus stables (sédimentent moins) que les pigments ayant un point isoélectrique acide.

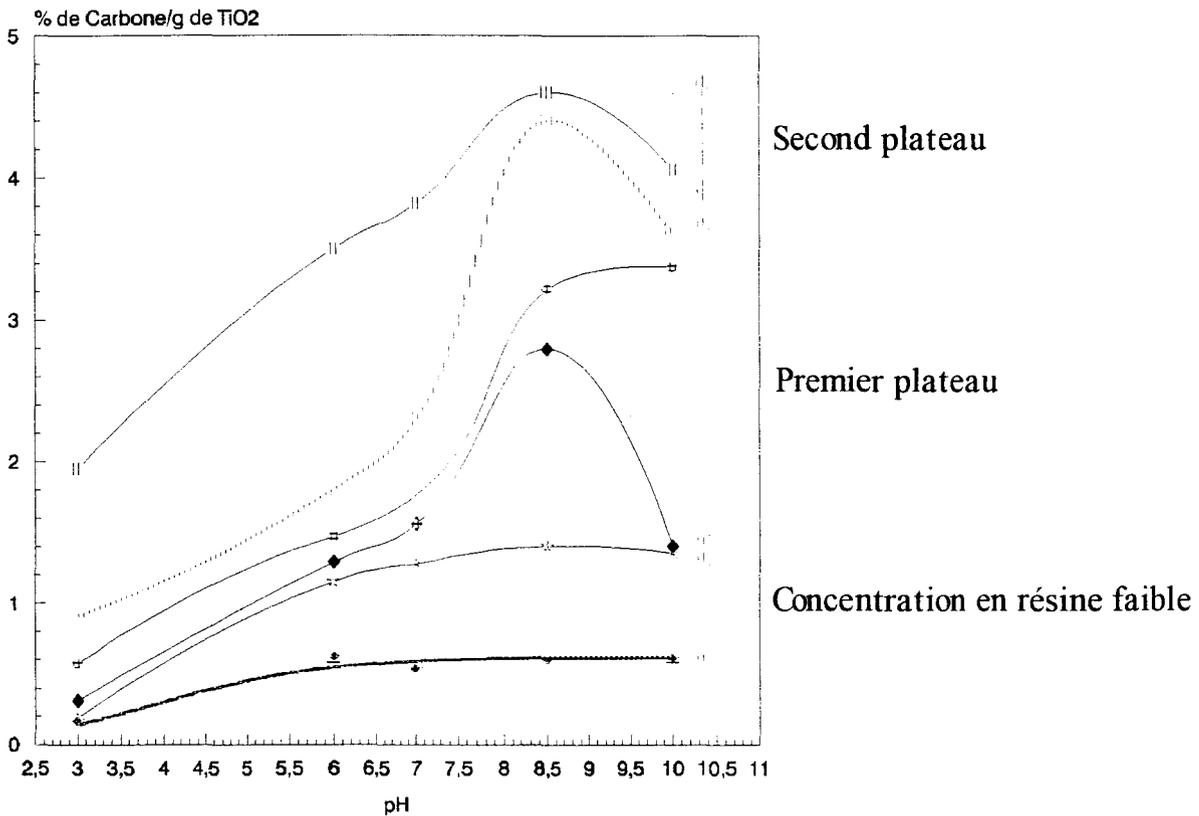


Figure 61 : Influence du pH de la suspension d'un pigment A obtenu par le procédé au sulfate et enrobé d'alumine sur l'adsorption du polymère cationique

Dans les conditions d'adsorption minimales le manque de stabilité des pigments de charge négative peut s'interpréter par l'hétérofloculation entre le pigment chargé négativement et la résine chargée positivement. Cette constatation expérimentale implique, l'utilisation d'un pigment qui dans les conditions optimales d'adsorption développe de faible énergie de surface. C'est à dire un enrobage permettant d'obtenir des points isoélectriques proche de zéro pour des pH compris entre 7,5 et 8,5 ce dernier devra être constitué d'alumine.

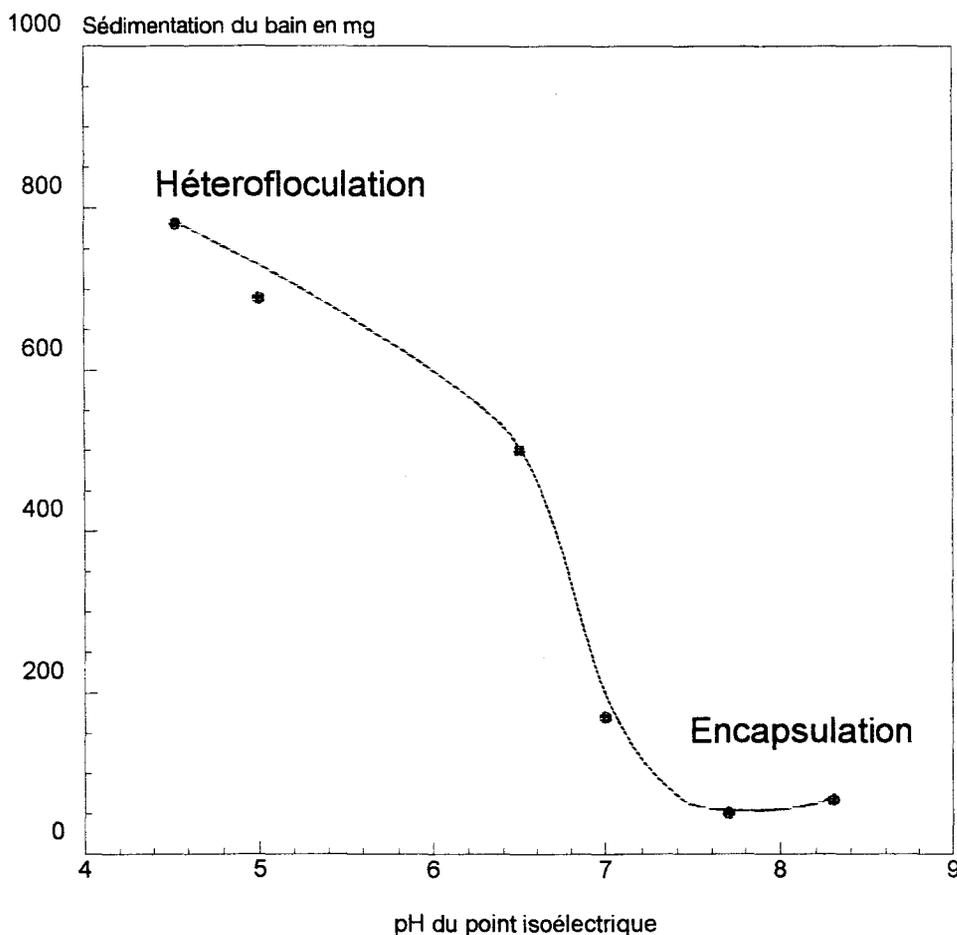


Figure 62 : Influence du point isoélectrique sur la sédimentation du bain électrodéposable.

IV 132 Influence de la force ionique.

a) Préparation des dispersions

Ayant constaté une augmentation de la stabilité d'une peinture lorsque la charge de surface diminue, nous avons voulu évaluer, pour un pigment possédant une charge de surface donnée, l'influence de la concentration en électrolyte sur les mécanismes d'adsorption. Pour cela nous avons préparé des solutions aqueuses à 10 % en poids d'oxyde de titane et de pH 7 dans lesquelles nous avons introduit du nitrate de potassium à différente concentration (0.001, 0.01 et 0.1 mol/l). Dans chacune de ces solutions, nous avons introduit une concentration croissante de polymère de manière à tracer une isotherme d'adsorption.

b) Résultat.

De nombreux résultats expérimentaux confirment l'augmentation de l'adsorption observée (figure 63) lorsque l'on accroît la concentration en électrolyte (0.001 à 0.01 mol/ de KNO_3 .)

Dans le cas d'un polymère chargé possédant un taux de dissociation élevé, une augmentation de la force ionique diminue le volume hydrodynamique du polymère ainsi que les

interactions électrostatiques entre les segments de ce polymère adsorbés à la surface du pigment. En réduisant les interactions entre les segments de polymères, on favorise l'adsorption en réduisant l'espace occupé par chaque segment adsorbé.

Pour 0.1 mol/l de KNO_3 , on assiste à une modification de l'allure de l'isotherme cette modification doit être imputée à l'écrantage des charges du polymère. On a pu observer dans le paragraphe consacré à l'influence de la force ionique sur la stabilité de la résine de broyage, qu'une augmentation de la force ionique aboutit à une floculation de la résine.

La résine étant hydrophobe, on diminue l'affinité de celle-ci vis à vis d'un oxyde de titane de caractère hydrophile. On a observé que la résine précipité sous forme de paillettes hydrophobes que l'on a prélevé par filtration.

Nous avons mis ainsi en évidence le rôle important de la charge de surface du pigment ainsi que celle du polymère sur le mécanisme d'adsorption. Une augmentation de la force ionique va dans un premier temps diminuer la charge de surface du pigment favorisant ainsi l'adsorption et dans un second temps engendrer une diminution de l'adsorption en augmentant l'hydrophobie de la résine.

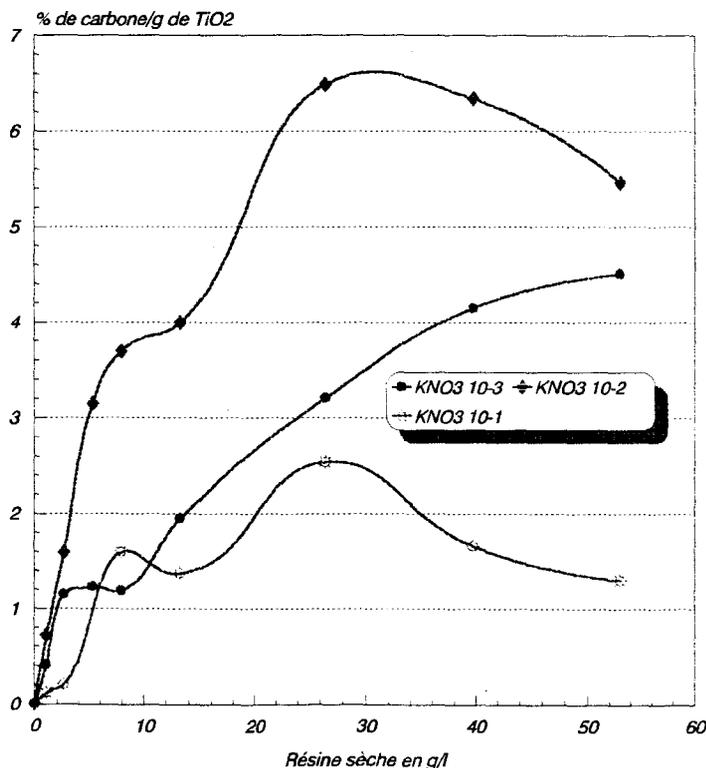


Figure 63: Influence de la force ionique sur l'adsorption d'un polymère cationique sur un rutile obtenu par le procédé au sulfate et enrobé d'alumine.

IV. 143 Influence du solvant

a) Préparation des échantillons.

Si nous analysons les isothermes d'adsorption obtenues par analyse du taux carbone, nous pouvons supposer l'existence d'une interaction entre le polymère et la surface du pigment, mais

nous ne pouvons, par la seule observation du taux de carbone, expliquer le rôle du solvant dans les isothermes d'adsorption. Afin d'évaluer l'influence du solvant sur les mécanismes d'adsorption, nous avons réalisé une isotherme d'adsorption en maintenant le taux de solvant (butylglycol) indépendant de la quantité de résine introduite.

Nous avons déterminé l'apport en butylglycol pour une concentration en résine sèche de 26,5 g/l que nous avons ajouté aux concentrations en résines pour lesquelles nous avons formation du premier plateau. L'isotherme obtenue est désignée par la notation butylglycol constant et sera comparée avec celle obtenue sans apport de solvant (butylglycol provenant de la résine seulement).

b) Résultat

On constate sur la figure 64 qu'un apport de solvant supplémentaire aux différentes concentrations de résine, a pour effet de diminuer légèrement l'adsorption de la résine sur le pigment. En comparant l'adsorption obtenue par analyse du carbone avec celle obtenue par analyse de l'azote, on constate que cette diminution de l'adsorption est due à une compétition entre le polymère et le solvant.

En effet, si l'on calcule le rapport carbone sur azote, on observe que dans la région du plateau celui-ci est 1,3 fois plus faible lorsque l'on augmente la quantité de solvant. L'azote provenant uniquement de la résine, la diminution de ce rapport ne peut être dû qu'au solvant. (figure 64 et 65).

On montre ainsi que le pigment a plus d'affinité pour le solvant que pour la résine.

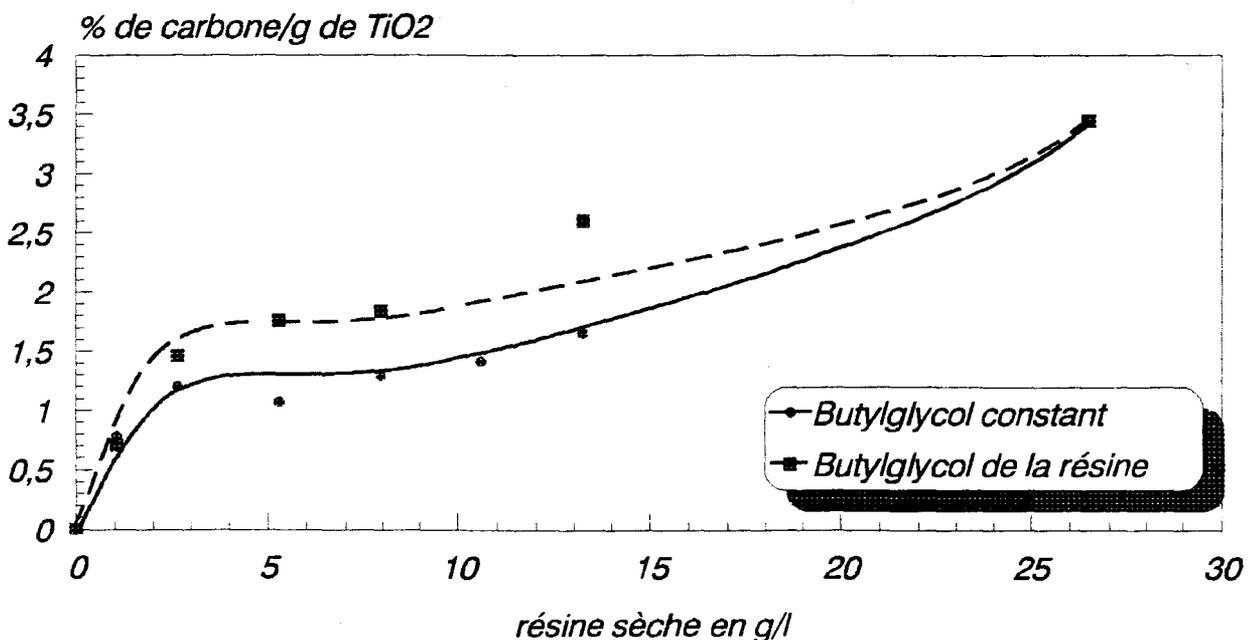


Figure 64 : Influence d'un apport de solvant supplémentaire sur l'adsorption de la résine sur un rutile obtenu par le procédé au sulfate et enrobé d'alumine.

Cette affinité entre le pigment et le solvant permet souvent d'améliorer les opérations de mouillage du pigment et la stabilisation de l'édifice colloïdal. C'est la raison pour laquelle

certaines formules contiennent en petite quantité un solvant polaire. Mais comme nous pouvons le voir, il ne faut pas que l'ajout de solvant soit trop important afin d'éviter la compétition à l'adsorption. Certains auteurs préconisent une quantité comprise entre 10 et 20 %.

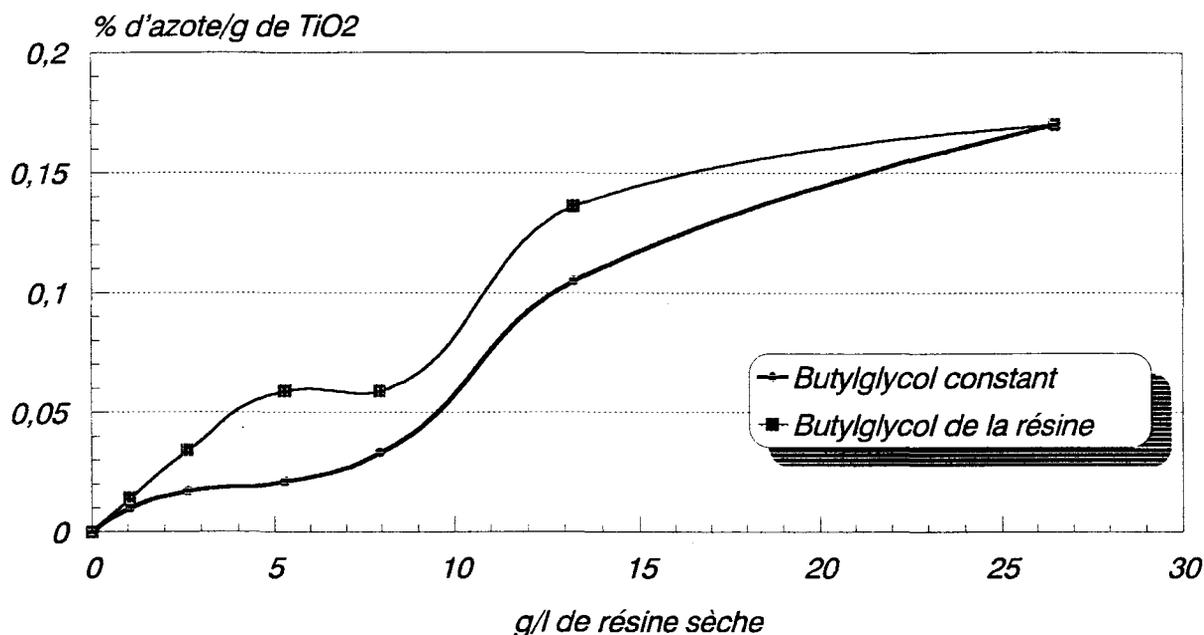


Figure 65 : Influence d'un apport de solvant supplémentaire sur l'analyse du pourcentage d'azote utilisée pour évaluer l'adsorption du polymère sur un oxyde de titane obtenu par le procédé au sulfate et enrobé d'alumine.

IV. 2 L'ENCAPSULATION DU PIGMENT.

A la lumière des résultats obtenus jusqu'à présent, nous pouvons confirmer que l'efficacité de la stabilisation dépend en grande partie de la charge de surface du pigment. Nous avons pu établir que celui-ci devait développer une faible charge, si l'on désire avoir une adsorption maximale de la résine.

Une autre technique a été utilisée pour caractériser la résine à la surface du pigment ; celle-ci repose sur des mesures de potentiel zêta.

V.21 Le potentiel zêta.

Suivant la nature du réactif utilisé pour réaliser l'enrobage d'un oxyde de titane, nous allons modifier les propriétés acido-basiques de surface de celui-ci.

Dans le cas d'un pigment rutile enrobé d'alumine, on constate une variation de la charge de surface en fonction du pH qui s'accompagne au point isoélectrique d'un changement de signe. Le point où s'effectue ce changement sera caractéristique de la nature et de la quantité de réactif utilisé pour faire l'enrobage. Dans notre cas, nous avons utilisé un rutile enrobé de 3,35 % d'alumine ayant un point isoélectrique de 7.4. (figure 66)

Nous pouvons caractériser la résine en mesurant la charge qu'elle développe en fonction du pH. On constate que celle-ci est invariablement positive. On observe, néanmoins, une diminution progressive de la charge de surface lorsque le pH augmente. La résine étant totalement dissociée, une augmentation du pH, provoque une neutralisation des charges portées par le polymère d'où une diminution du potentiel zêta. (Figure 66)

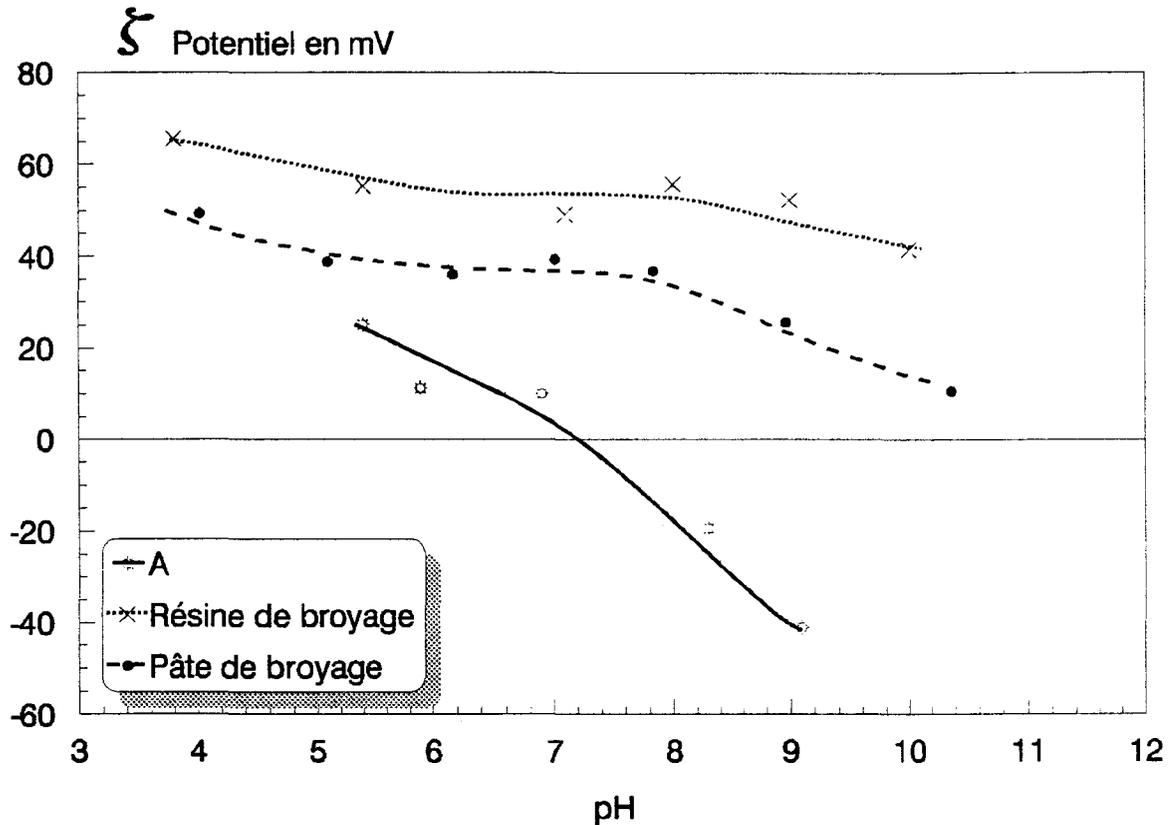


Figure 66 : Influence de l'adsorption sur la charge de surface d'un rutile obtenu par le procédé au sulfate et possédant un enrobage alumine.

Après avoir caractérisé par la technique du potentiel zêta les matières premières intervenant dans la réalisation d'une peinture électrodéposable, nous avons réalisé une pâte avec le pigment et la résine de la figure 66 et nous avons évalué la charge de surface développée par l'oxyde de titane.

Dans une première approche, nous avons observé que le pigment ne possédait plus de point isoélectrique dans la gamme de pH étudié. Le profil de la courbe semble indiquer que le pigment possède des caractéristiques identiques à celle de la résine de broyage utilisée. Ce résultat expérimental semble confirmer les observations faites par Hunter dans le cas de l'adsorption d'un polymère neutre.

L'auteur indique en effet que l'adsorption d'un polymère neutre va diminuer le potentiel zêta d'une particule en modifiant le plan d'écoulement et l'adsorption spécifique des ions de la double couche. Néanmoins, Ives¹⁰⁷ reconnaît qu'il est difficile de prédire l'effet de l'adsorption en forme de traînes, de boucles et de queues sur la redistribution des ions de la double couche. Cependant Li⁸³, démontre que cette diminution de charge de surface peut être directement liée

à l'augmentation du poids moléculaire du polymère utilisé et à l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée.

Dans notre cas, nous utilisons un pigment qui dans les conditions de mise en oeuvre de la peinture développe une faible énergie de surface. L'apparition sur l'oxyde de titane d'une charge positive lorsque celui-ci est dispersé en présence de la résine de broyage est due à la charge portée par le polymère.

IV. 22 Les courbes viscosité pH

Dans le cadre de nos expériences, nous avons pu observer qu'un slurry à 40 % d'oxyde de titane est soumis à des phénomènes électrovisqueux lorsque le pH de la solution varie. Ce comportement étant implicitement relié à la charge de surface de l'oxyde de titane.

Dans ces conditions, il paraissait intéressant d'étudier sur une pâte de broyage la variation de viscosité en fonction du pH afin d'évaluer l'influence des phénomènes électrovisqueux du TiO_2 sur la rhéologie d'une pâte de broyage.

a) Principe de la mesure

De manière à se rapprocher des conditions correspondant à la mise en oeuvre d'une pâte électrodéposable, nous avons étudié l'influence du pH sur la viscosité de la résine et du pigment en conservant le taux de butylglycol constant. Dans le cas du pigment cela correspond à préparer une solution à 40 % en poids de TiO_2 dans un mélange d'eau et de butylglycol (environ 9 %). Pour chaque valeur de pH, nous avons mesuré la viscosité Brookfield de la solution.

Pour la résine de broyage nous avons réalisé, une solution dans laquelle la quantité de résine introduite était identique à celle contenue dans la pâte de broyage (18,6 %). Afin de commencer à un pH identique à celui de la pâte de broyage, nous avons réglé avec KOH le pH de la solution de résine à environ 8-8.5.

En suite, nous avons réalisé une pâte de broyage avec le pigment et la résine utilisée précédemment. A l'aide de HNO_3 , nous avons fait baisser le pH de cette pâte et nous avons défini pour chaque valeur, la viscosité Brookfield de la pâte ainsi préparée.

b) Résultat

Bien que l'oxyde de titane soit la matière première la plus abondante de la pâte de broyage, nous avons observé que cette pâte possède les caractéristiques de la résine de broyage. (figure 67)

Cette expérience confirme un phénomène déjà observé (figure 66). On peut donc conclure que l'adsorption du polymère aboutit à l'encapsulation totale du pigment.

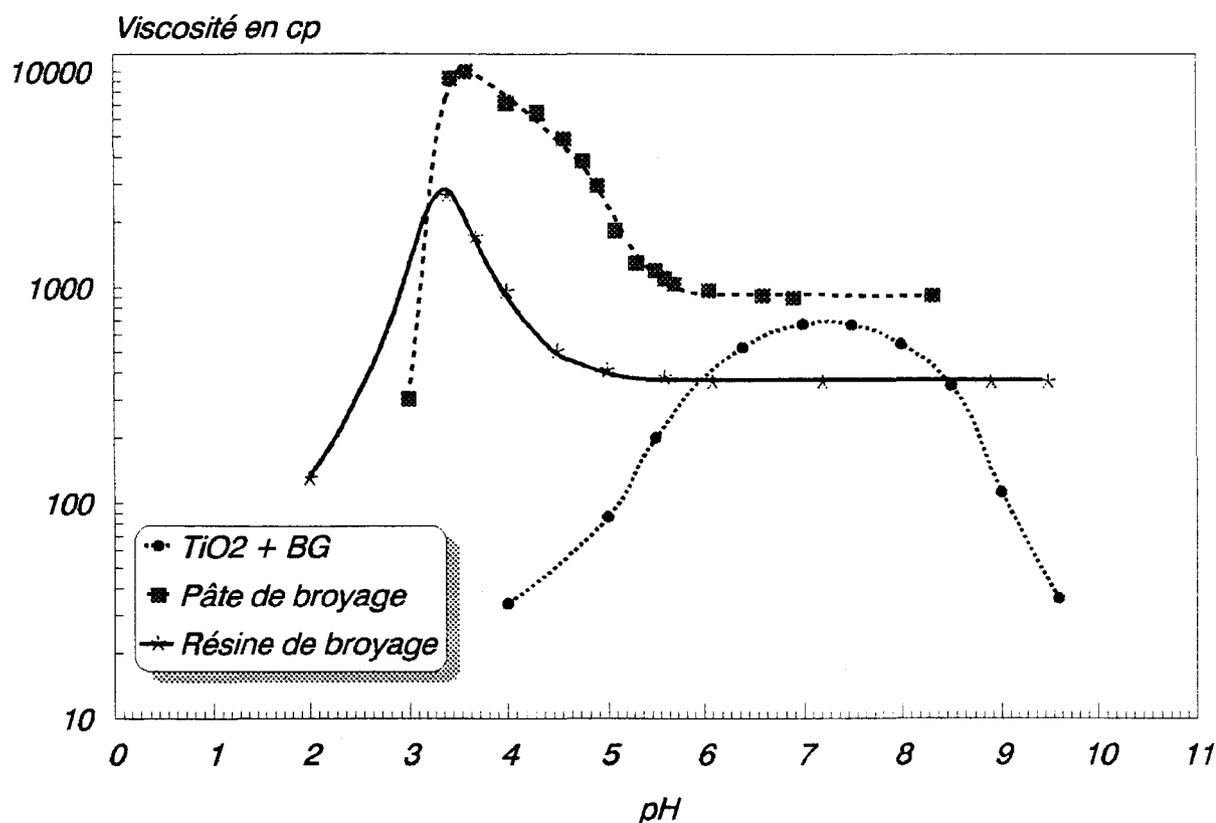


Figure 67: Influence du pH sur la viscosité Brookfield d'une pâte de broyage constituée d'un pigment enrobé alumine et d'une résine cationique.

On distingue pour la pâte et la résine, une chute de viscosité pour un pH voisin de 3. Cette chute est due à l'augmentation de la concentration en électrolyte présent en solution et résultant des réactions acido/basiques. Avant de mesurer la variation de viscosité en fonction du pH, la solution de résine possède un pH d'environ 5,5-6 que l'on ajuste à celui de la pâte de broyage. Si l'on réétudie cette solution sans ajustement de pH, et en diminuant celui-ci avec de l'acide nitrique, on constate tableau 9 que la viscosité Brookfield reste inchangée.

pH	5,5	4,4	3,7	3,5	3,2	3	2,6	2,2
Viscosité Brookfield en cp	18	18	18	20	18	18	18	18

Tableau 9: Influence du pH sur la viscosité Brookfield d'une solution de résine à 18,6 % dans l'eau déminéralisée

L'augmentation de la viscosité est due à la présence de la base et donc à la formation de sels résultant de la réaction de celle-ci avec l'acide nitrique.

IV. 23 Microscopie électronique à transmission.

La microscopie à transmission est une technique utilisée pour contrôler la qualité et l'efficacité d'un cycle d'enrobage. Nous pouvons distinguer très nettement sur la photo 1 l'enrobage alumine d'un rutile. L'analyse ne peut être représentative de l'enrobage de l'échantillon dans la mesure où le nombre de particules observées est extrêmement faible ne donnant ainsi qu'une vision partielle des phénomènes.

Au niveau de l'adsorption du polymère ce type d'analyse permet de mettre en évidence la conformation du polymère à la surface de l'oxyde de titane. C'est à dire de vérifier si celui-ci se trouve en forme de pelote ou en boucle à la surface du pigment. (Figure 69)

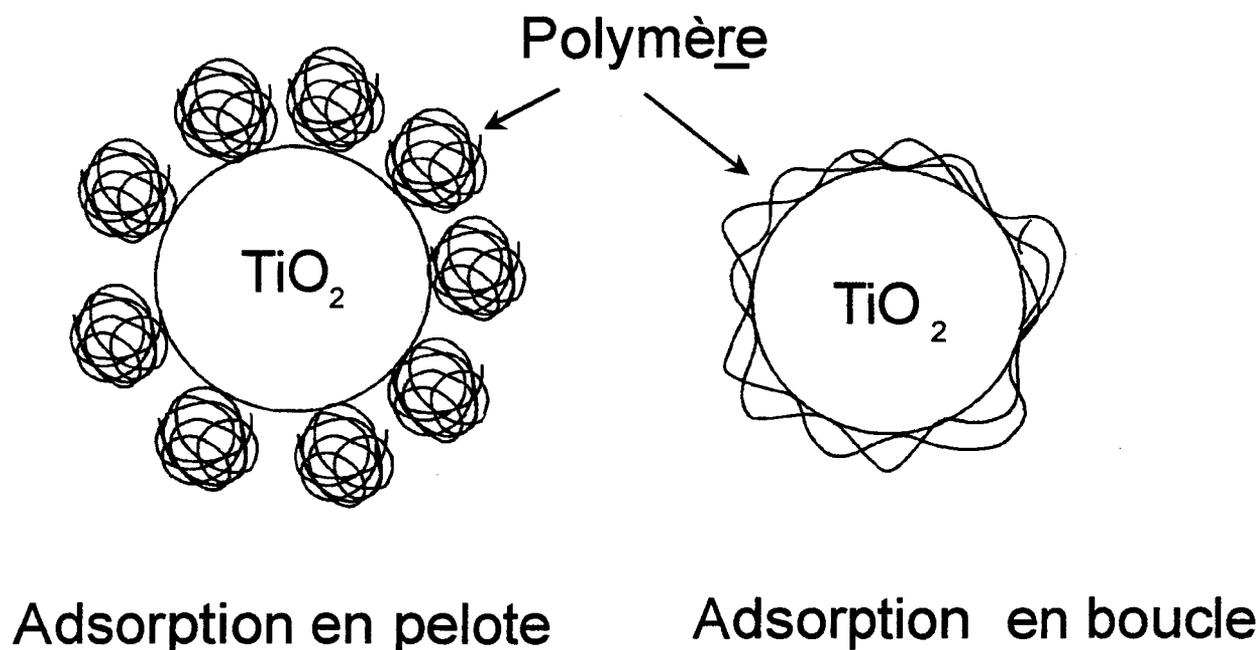
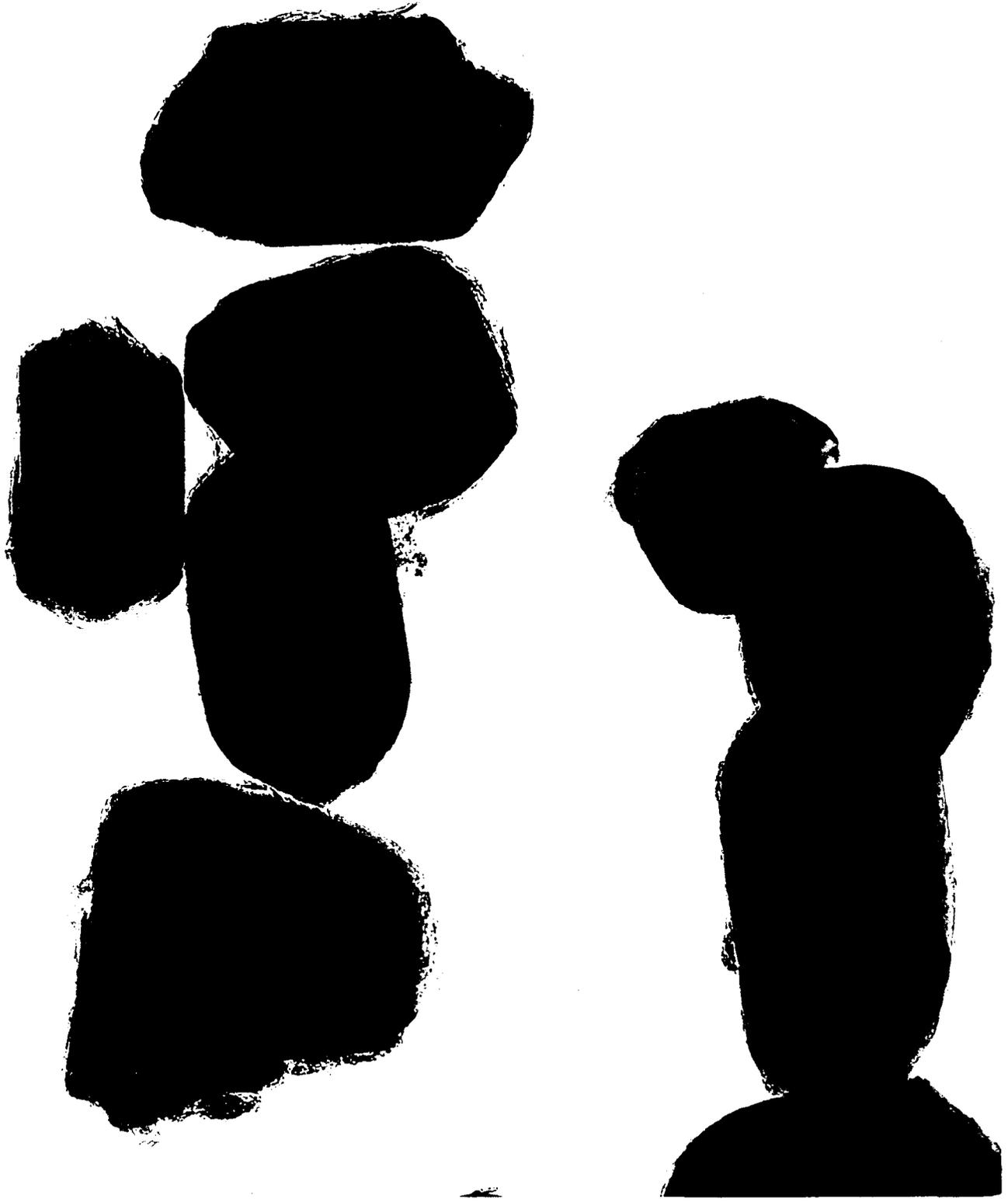


Figure 69 : Conformation possible des polymères adsorbés à la surface d'une particule

Avec la photo 2, nous constatons que l'adsorption s'apparente à une adsorption en boucle, néanmoins nous ne pouvons distinguer avec exactitude l'épaisseur de la couche d'adsorption. Avec l'agrandissement de 400.000 l'épaisseur peut être comprise entre 0.125 et 0.2 μm . (photo 3)

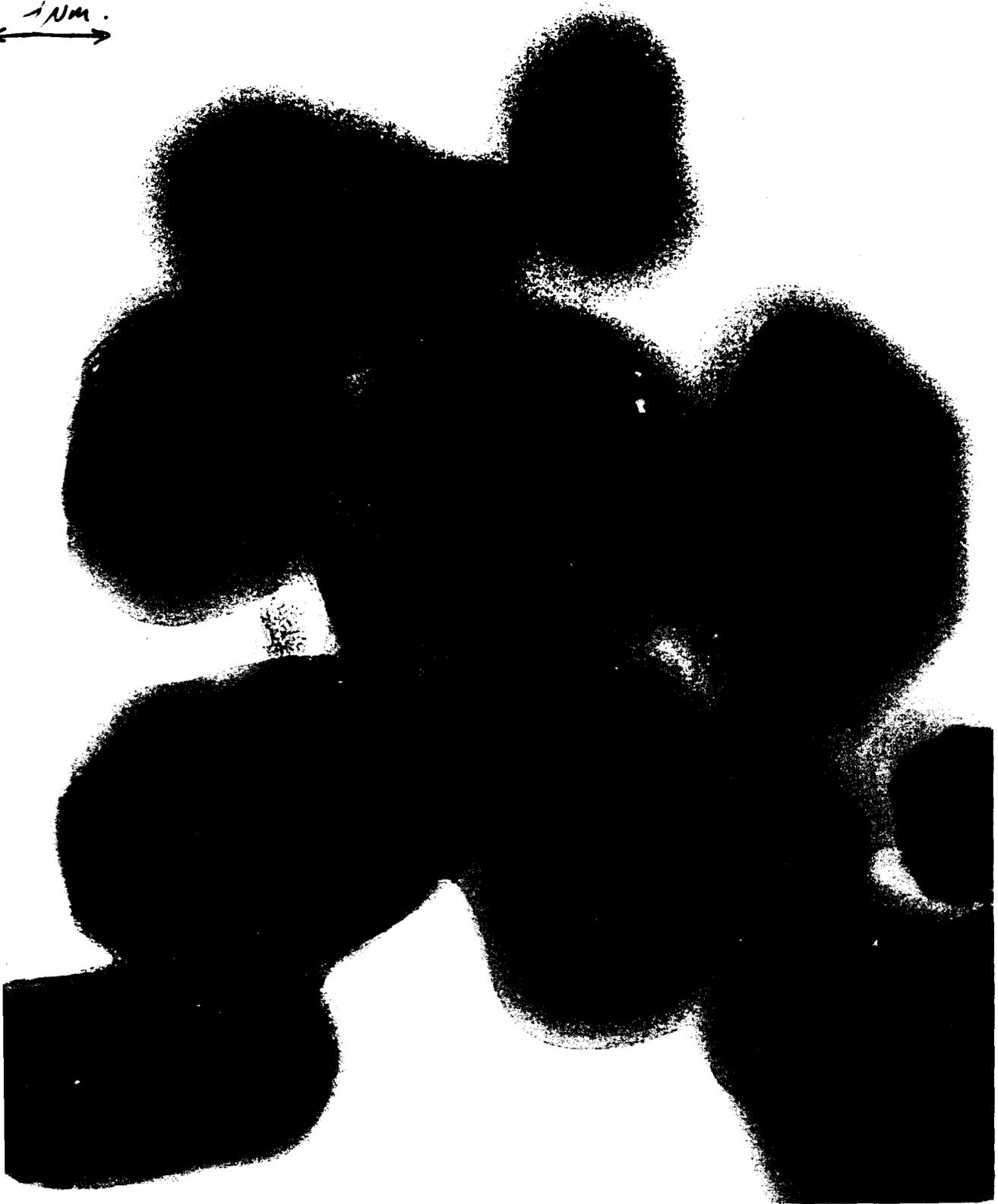
4 μ m



x200,000

Photo 1 Oxyde de titane enrobé d'alumine.

1 μ m.
→



X 200,000

Photo 2 : Adsorption du polymère à la surface d'un oxyde de titane enrobé d'alumine



X 400,000

Photo 3 : Agrandissement 400.000. Adsorption du polymère sur un oxyde de titane enrobé d'alumine.

IV 3 INFLUENCE DE L'ENROBAGE PIGMENTAIRE SUR LES PERFORMANCES DE LA PEINTURE

IV 31 Modification de l'enrobage de l'oxyde de titane.

On a vu que l'utilisation d'un pigment possédant un point isoélectrique relativement "basique" permet d'augmenter l'adsorption du polymère et entraîne une diminution de la vitesse de sédimentation traduisant la stabilité du pigment dans la peinture.

En ce qui concerne les pigments employés, il est évident qu'il est difficile de préciser, de par la complexité des enrobages utilisés, le rôle joué par chacun des réactifs sur la stabilité du pigment dans la peinture. Cependant, on constate que tous ces pigments possèdent une quantité d'alumine et de silice dans leurs enrobages. En partant de cette observation, nous avons étudié l'influence du rapport alumine sur silice sur les propriétés de stabilité d'une peinture électrodéposable.

IV 311 Réalisation des pigments.

Dans une première opération (figure 70), on additionne la silice sous forme Na_2SiO_3 à une pulpe contenant 6 kg d'oxyde de titane. Après une homogénéisation de 15 minutes, on ajoute en 30 minutes 1,4 % d'alumine provenant d'un réactif acide auquel on applique un temps d'homogénéisation de 30 minutes. On complète l'enrobage en additionnant en 30 minutes 1,8 % d'alumine en provenance d'un réactif basique. Le pH est maintenu à 10-10.5 par addition de soude. Comme précédemment, on respecte un temps d'homogénéisation de 30 minutes. La neutralisation est assurée par l'addition en 20 minutes d'acide sulfurique pour avoir un pH de 7.2-7.6. Après 30 minutes d'homogénéisation, on filtre la pulpe sur un Büchner de 40 litres.

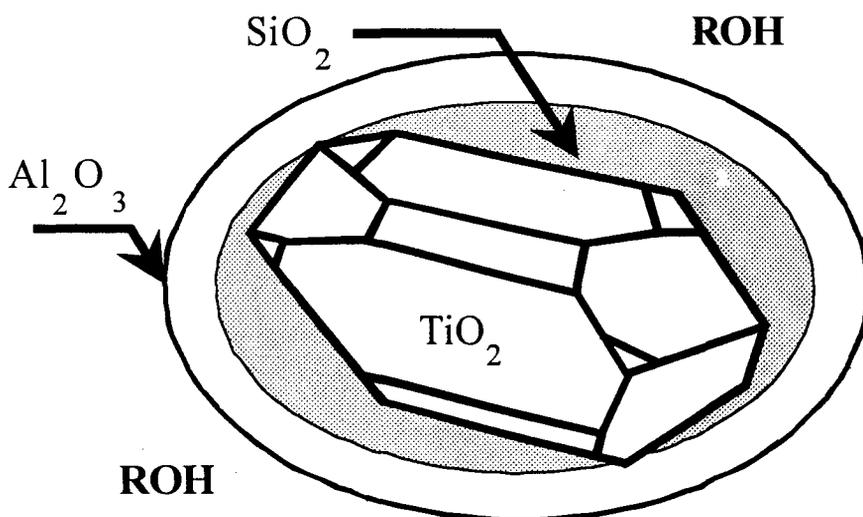


Figure 70 : Schéma des différentes couches constituant les enrobages réalisés

On élimine les sels solubles contenus sur le précipité, en utilisant de l'eau déminéralisée à 60 °C. Après filtration, on récupère l'oxyde de titane que l'on redisperse dans l'eau de manière à faciliter l'addition d'un polyol (0,4%). On sèche (100 °C) et on micronise l'oxyde de titane. Les pigments ainsi réalisés sont caractérisés par un enrobage dans lequel le rapport alumine silice croît. (Tableau 10)

Pigments	E	F	G
% Al ₂ O ₃	3,1	3	2,95
% SiO ₂	0,3	1,2	2,05
% P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,2
pH	9,4	9,2	9,3
% polyol	0,4	0,32	0,38
Sels Solubles %	0,08	0,1	0,08
Taille granulométrique en μm	0,32	0,33	0,33
Aires spécifiques m ² /g	17,7	19,9	23,3

Tableau 11 : Analyse physico-chimiques et fluorescence X des pigments réalisés.

IV 312 Comportement des pigments dans la peinture.

La distinction la plus importante entre les peintures réalisées avec les pigments du tableau 8 est la vitesse de sédimentation des particules dans le bain d'électrodéposition ; une diminution du rapport Al₂O₃/SiO₂ engendre une augmentation de la sédimentation.

Cette augmentation de sédimentation peut être directement reliée à la charge de surface du pigment et ceci par l'intermédiaire du point invariant le pH du point isoélectrique.

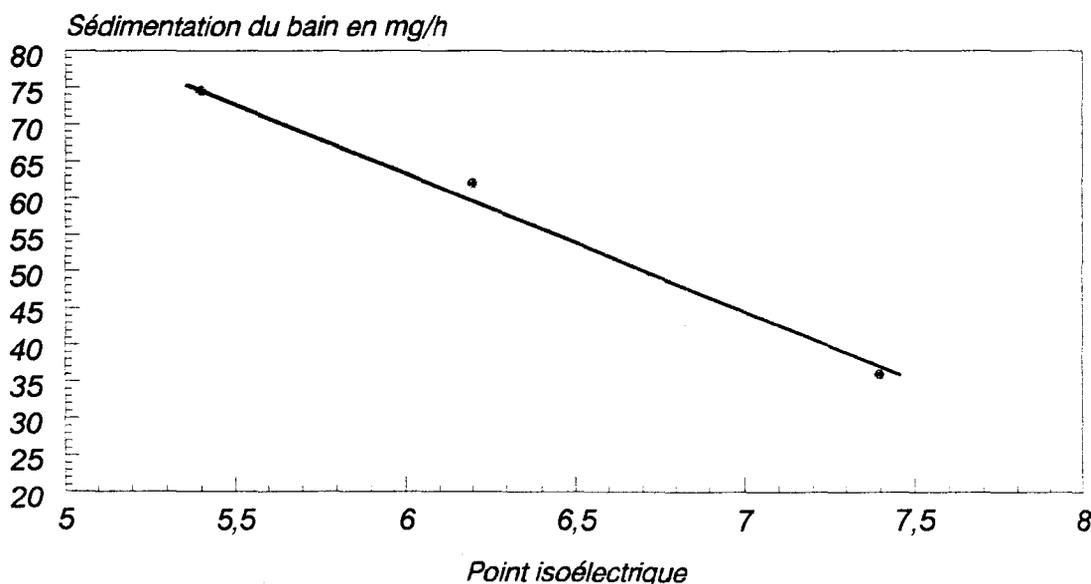


Figure 71 : Relation entre les points isoélectriques de pigments à différent taux de silice et la sédimentation de ces pigments dans le bain d'électrodéposition.

Au niveau de l'application des peintures, on caractérise l'épaisseur du feuil de peinture en donnant la pente qui représente de la courbe tension application en fonction de l'épaisseur. Si

l'on reporte cette valeur en fonction du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ contenu dans l'enrobage, on constate en augmentant ce rapport un accroissement de la pente. Pour une tension donnée, on augmente l'épaisseur du film lorsque le taux de silice est amplifié.

Si l'épaisseur augmente, on diminue la résistance du film et par conséquent, on accroît le pouvoir de pénétration.

IV.32 INFLUENCE DU TYPE D'ALUMINE SUR LES PERFORMANCES D'UNE PEINTURE ELECTRODEPOSABLE.

IV.311 Description d'un pigment industriel

Comme nous l'avons vu précédemment, pour éviter l'effet catalytique de l'oxyde de titane dans les réactions de photodégradation du polymère, on crée autour de celui-ci une barrière physique limitant cet effet.

Les moyens couramment utilisés pour réduire le rôle catalytique du pigment sont le dopage du cristal et les modifications de surface. Le dopage consiste à introduire différents composés dans la maille cristalline. L'inconvénient majeur de ce procédé est de dégrader la blancheur du TiO_2 . La modification de la surface du cristal du TiO_2 par un enrobage adéquat consiste, par exemple, à la précipitation d'hydroxydes d'aluminium, de zirconium et de silicium sur le pigment. L'avantage de ce procédé est d'empêcher la formation de radicaux libres en surface tout en conservant les propriétés physiques de l'oxyde de titane (blancheur, brillant et opacité).

L'enrobage pigmentaire et les facteurs qui l'influencent peuvent être regroupés en deux catégories. On relie la première aux réactifs (origine, nature) et la seconde aux paramètres physiques intervenant dans le processus de précipitation des réactifs.

a) Réactifs ¹¹⁹

Du fait des nombreuses interactions pouvant exister entre les réactifs, il est difficile d'établir de manière claire et précise le rôle joué par chacun d'entre eux. On peut néanmoins recouper certaines informations que nous résumons ci dessous.

Alumine solution acide	La précipitation d'hydroxyde d'alumine à partir d'un réactif acide améliore la durabilité du pigment. L'inconvénient de ce réactif est d'altérer les propriétés optiques des peintures.
Oxyde de zirconium	De structure chimique identique à celle de l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium facilite l'adhésion des réactifs à la surface du cristal. L'utilisation de ce composé améliore la durabilité des peintures et diminue les réactions de photodégradation.
Silicate	Utilisé sous différentes formes, la silice est habituellement combinée avec de l'alumine. Elle confère à l'enrobage une certaine porosité augmentant la demande en eau et en liant. En

grande quantité, elle augmente la dispersion et l'opacité dans les systèmes aqueux.

Alumine réactif basique L'alumine facilite la dispersion et donne un excellent brillant dans tous les systèmes auxquels peut être confronté l'oxyde de titane.

Phosphate Par réaction avec les autres réactifs, le phosphate permet d'obtenir un enrobage compact conférant ainsi une bonne durabilité. Il diminue la demande en dispersant en améliorant le mouillage du pigment lors de sa mise en oeuvre.

On peut alors représenter l'enrobage d'un pigment industriel par la figure 72 .

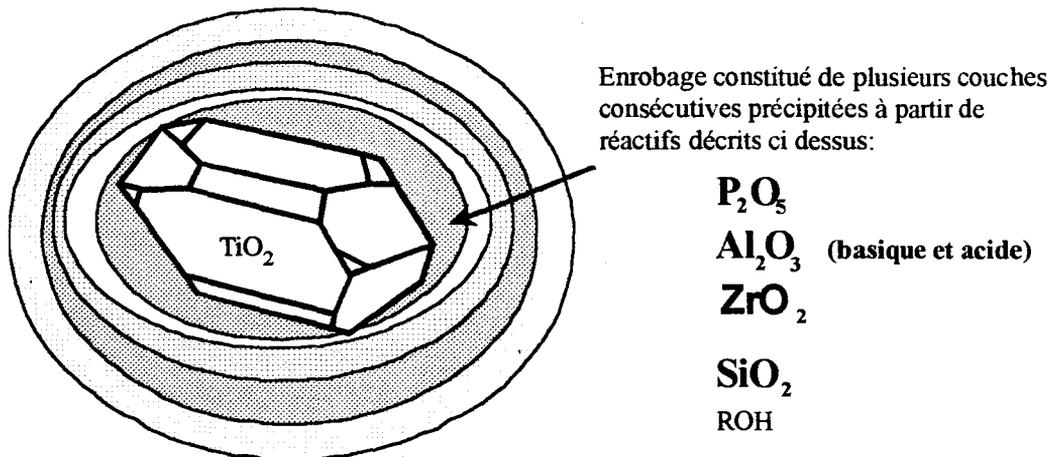


Figure 72 : Représentation schématique des différents réactifs composant un enrobage d'oxyde de titane

b) Paramètres physiques influençant l'enrobage.¹²⁰

Comme pour les réactifs, nous allons énumérer les effets primaires de l'ensemble des paramètres physiques qui influencent directement l'enrobage.(figure 73)

La base On désigne par le terme "base", un slurry d'oxyde de titane non enrobé dispersé dans l'eau. On distingue plusieurs bases possédant des répartitions granulométriques différentes. Le choix de cette base influence directement la mise en oeuvre dans le milieu de dispersion.

Origine du réactif Comme nous l'avons constaté, suivant les propriétés recherchées dans les différentes étapes de préparation d'une peinture, on sélectionne le réactif approprié.

Quantité de réactif Suivant les propriétés de surface acido/basique visées, on fait varier la quantité de réactif.

Temps d'addition Généralement fixé à 30 minutes, une diminution importante de ce dernier va engendrer une modification de l'homogénéité de

l'enrobage.

pH de maturation	Cette valeur correspond au pH obtenu après addition du réactif. Suivant la valeur du pH on influe sur la nature du composé précipité (Amorphe ou Cristallisé). Pour la précipitation d'une alumine, on observe pour un $\text{pH} < 7$ la formation d'une alumine amorphe et pour un $\text{pH} > 10$ une alumine cristallisée.
Temps de maturation	Ce facteur désigne la période durant laquelle, on maintient le pH de maturation. Une augmentation importante de ce temps entraîne un accroissement de la partie cristalline.
Le pH de fin d'enrobage	Le choix de cette valeur dépend du diagramme de précipitation du réactif. Suivant le pH, on peut provoquer une redissolution de l'enrobage et récupérer du rutile non enrobé en fin de cycle. Dans le cas d'une alumine, ce facteur est généralement fixé entre 7,0 et 7,8.
Le micronisage	Le micronisage influence directement la surface spécifique du pigment et sa dispersion. La taille recherchée est de l'ordre de 0,3 μm .
L'organique	Comme nous avons pu le constater dans notre étude, ce paramètre influence directement la dispersion pigmentaire. L'organique le plus utilisé est un polyol.
Le lavage	Après neutralisation, on filtre le slurry sur un Büchner sous vide d'environ 50 litres. Cette opération a pour effet d'éliminer les sels solubles provenant de réaction acido/basique de l'étape de neutralisation. Par un ajout d'eau, on prolonge ce lavage jusqu'à la valeur désirée.

IV.322 Préparation des pigments expérimentaux¹²¹

a) Les objectifs recherchés

L'ensemble des observations faites jusqu'à présent nous permet d'établir que les performances de l'oxyde de titane dans les peintures électrodéposables sont accrues lorsque ce dernier possède un enrobage essentiellement constitué d'alumine. Néanmoins, à ce stade de l'étude, on ne peut indiquer si la cristallisation possède ou non une influence sur les performances de l'oxyde de titane. C'est dans cet objectif que nous proposons d'étudier, par l'intermédiaire d'un plan d'expériences, l'influence de la nature de l'alumine sur les revendications d'une peinture électrodéposition.

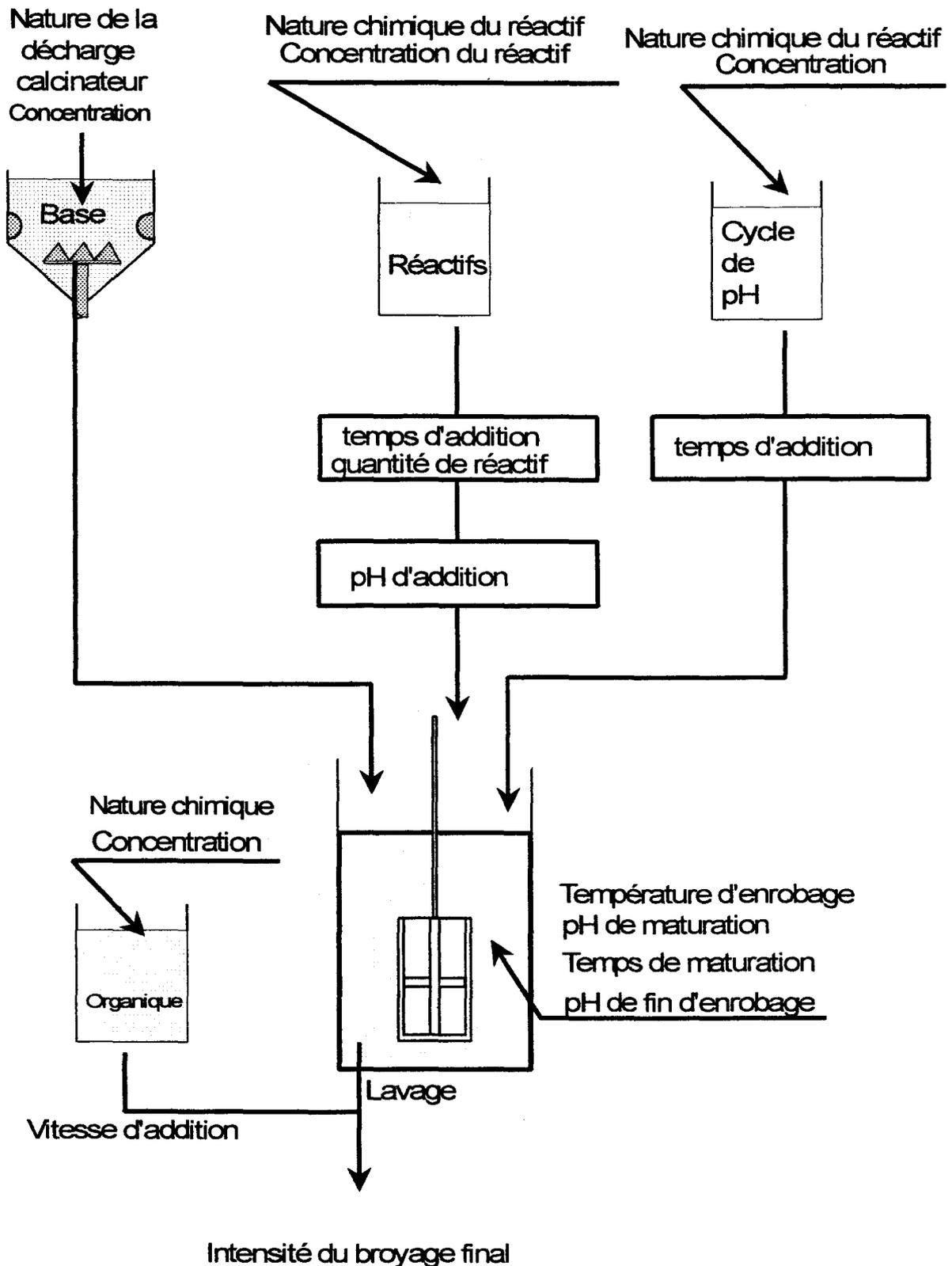


Figure : 73 Facteurs influençant le cycle d'enrobage d'un pigment

Le cahier des charges d'une peinture électrodéposable exige une sédimentation inférieure à 60 mg/h, un film possédant une résistance électrique élevée afin d'accroître le pouvoir de pénétration, un taux de sels solubles apporté par le pigment de l'ordre de 0,03 à 0,07 % de sels

par gramme de TiO_2 et une pâte de broyage ayant une viscosité relativement faible (900 - 1200 cps).

Il est peu probable que ces propriétés puissent être décrites par un modèle théorique fondé sur des lois physiques, on se propose donc de les décrire à l'aide d'un modèle mathématique choisi pour rendre compte de la réponse sous forme d'une relation empirique valable à l'intérieur du domaine expérimental choisi. Classiquement, ces modèles empiriques sont des fonctions polynômiales que l'on représente généralement sous forme matricielle.

En prenant une matrice d'expérience factorielle complète à deux niveaux, notre modèle peut évaluer l'influence de plusieurs facteurs en interaction sur un phénomène donné. Dans ce cas, l'analyse d'une réponse, Y , telle que la surface spécifique, taille granulométrique et le pH des pigments fabriqués, dépend d'un grand nombre de facteurs X_i (pH de maturation et nature du réactif utilisé dans la procédure d'enrobage). On postule que la réponse varie en fonction des facteurs étudiés par une relation du type:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ijk} X_i X_j X_k \dots\dots$$

b_0 représentant la réponse au centre du domaine étudié et b_i , b_{ij} , b_{ijk} les effets responsables de la variation du vecteur réponse. En sélectionnant une matrice appropriée, les coefficients du modèle mathématique peuvent être estimés en résolvant une équation matricielle du type:

$$[Y] = [X] [B]$$

Où $[Y]$ est la colonne du vecteur réponse, $[B]$ la colonne des coefficients à déterminer et $[X]$ la matrice du modèle. La matrice sélectionnée dépend du nombre de facteurs k que l'on envisage d'étudier. Elle comporte 2^k expériences à réaliser s'il s'agit d'une matrice factorielle complète.

b) Sélection des facteurs de la matrice d'expérience

Parmi les facteurs énumérés nous avons sélectionné ceux qui agissent directement sur la précipitation et la nature amorphe ou cristalline de l'enrobage. On peut estimer que les facteurs importants d'un enrobage sont la base, la nature du réactif, le pH de maturation, le temps de neutralisation et la température d'enrobage.

Pour faciliter la dispersion des pigments réalisés, nous sélectionnons une base dont les caractéristiques granulométriques sont reportées tableau 12.

Diamètre	base
> 0,36 μm	4 %
0,36 < < 0,6 μm	25 %
0,6 < < 0,7 μm	12 %
0,7 < < 40 μm	38 %
> 40 μm	21 %

Tableau 12 : Distribution granulométrique de la base retenue

L'alumine disponible au niveau du laboratoire est de type "acide" ou "basique". En additionnant 1 % d'alumine acide, on diminue le pH jusqu'à une valeur proche de 1. L'utilisation d'une alumine acide entraîne une augmentation de la concentration en H_2SO_4 et donc, après neutralisation par la soude, on accroît de façon importante la quantité de sels solubles. Comparativement, l'utilisation d'une alumine basique par rapport à une alumine acide permet d'obtenir un précipité plus stable au vieillissement. Pour cette raison, nous préférons former le précipité avec l'alumine basique.

Le pH de maturation désigne la valeur obtenue après addition du réactif alumine. Cette valeur influence directement la nature de l'alumine précipitée comme l'indique le tableau 13.

Types d'alumine	pH
Amorphe	< 7
Boehmite gélatineuse	7 < < 9
Bayerite	> 9

Tableau 13 : Nature de l'alumine précipitée sur un oxyde de titane en fonction du pH de maturation et à température ambiante.

Dans notre étude, il nous a paru intéressant de faire varier le pH entre 7,8 et 10,8 afin d'observer l'influence du type d'alumine sur les performances de l'oxyde de titane dans les peintures électrodéposables.

La température d'enrobage est un facteur influençant largement l'homogénéité de l'enrobage ainsi que la vitesse de cristallisation de l'alumine (Tableau 14). Nous avons donc examiné l'influence de ce facteur sur les performances de l'oxyde de titane en le faisant varier entre 40 et 70 °C.¹²²

Types d'alumine	Température
Bayerite	Ambiante
Gibbsite	40 à 60 °C
Boehmite cristallisée	> 80 °C

Tableau 14 : Nature de l'alumine précipitée sur un oxyde de titane en fonction de la température d'enrobage et à pH 12.

Le temps de neutralisation du réactif est le dernier facteur que nous avons exploré. En effet, il influence l'homogénéité et la cristallisation éventuelle de l'alumine à la surface du TiO_2 . Nous l'avons fait varier entre 40 et 70 °C de manière à nous situer aux extrêmes des conditions industrielles (environ 55 °C).

c) Matrice factorielle et plan d'expériences.

Nous avons réalisé les pigments expérimentaux en utilisant une matrice factorielle à 2 niveaux et 4 facteurs indiqués tableau 15.

FACTEURS	Unité	X	-I	+I
Température	°C	X ₁	40	70
pH après addition de l'alumine basique		X ₂	7.8	10.8
Temps de neutralisation	mn	X ₃	15	90
Polyol	%	X ₄	0	0.4

Tableau 15 : Facteur du plan d'expériences

La matrice d'expérience décrite dans le tableau 16 est constituée de toutes les combinaisons possibles des niveaux de chaque facteur, elle comporte donc $2^4 = 16$ expériences.

Pigments	X₁	X₂	X₃	X₄
b1	-	-	-	-
b2	+	-	-	-
b3	-	+	-	-
b4	+	+	-	-
b5	-	-	+	-
b6	+	-	+	-
b7	-	+	+	-
b8	+	+	+	-
b1+Polyol	-	-	-	+
b2+Polyol	+	-	-	+
b3+Polyol	-	+	-	+
b4+Polyol	+	+	-	+
b5+Polyol	-	-	+	+
b6+Polyol	+	-	+	+
b7+Polyol	-	+	+	+
b8+Polyol	+	+	+	+

Tableau 16 : Matrice factorielle du plan d'expérience.

IV 323 Le protocole d'enrobage.

Dans un réacteur de 150 litres, on incorpore 6 kg d'un slurry d'oxyde de titane que l'on chauffe à la température X₁. Le slurry est mûri pendant 30 minutes à la température X₁. On ajoute pendant 30 minutes un réactif d'alumine basique. Durant cette addition, on maintient le pH à 7,8 par ajout d'acide sulfurique (X₂ = 7,8) soit on l'amène à 10,8 par ajout de soude (X₂ = 10,8). On neutralise par addition d'acide sulfurique la solution pendant un temps X₃.

Après la neutralisation, le slurry est filtré sur Büchner sous vide. On évalue la teneur en sels solubles en mesurant la résistivité de l'eau de lavage. On arrête le lavage lorsque l'on atteint une résistivité de 200 à 500 µS.

Pour l'introduction de l'organique (Polyol), on redisperse l'oxyde de titane dans l'eau déminéralisée pour obtenir un slurry à 500 g/l et on incorpore une solution aqueuse contenant 0,4 % en poids de Polyol.

Le pourcentage pondéral de nos enrobages se calcule par rapport à la quantité d'oxyde de titane présent.

Afin d'éviter le biais systématique qui pourrait provenir de la dérive temporelle d'un facteur, chaque pigment est réalisé par deux opérateurs et dans un ordre partiel (B1, B2, B3 etc...). L'addition de l'organique s'effectue par tirage au sort de manière à posséder un opérateur différent pour chaque pigment (B1, B2, B3 etc..).

a) Problèmes rencontrés

Il a été constaté au cours du séchage et du micronisage qu'une partie de l'organique s'évapore polluant ainsi l'étuve de chauffage. Pour remédier à ce problème, les pigments exempts d'organique sont séchés dans une étuve différente de celle utilisée pour les pigments avec organique et sont micronisés avant les pigments avec organique.

On a remis à l'état de pulpe systématiquement les pigments pour lesquels on a eu une rupture du filtre durant la phase de lavage. Ceci concerne les pigments B1 +Polyol et B2+Polyol.

IV 324 Analyses des réponses obtenues pour l'enrobage

Une fois les pigments micronisés, ceux-ci sont analysés par les méthodes mises en place par Tioxide. Nous distinguerons l'analyse par fluorescence X qui nous permet d'avoir accès à la composition de l'enrobage (% d'alumine, de silice et de phosphate). Les mesures de taille granulométrique se font à l'aide d'un sédigraphe 5100 et la surface spécifique est obtenue en mesurant par la méthode BET l'adsorption d'azote.

Après analyse des pigments, on observe que tous possèdent environ 3,3 % d'alumine et que celle-ci n'a pas été redissoute au cours de la phase de neutralisation.(Tableau 17)

Pigments	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
% Al ₂ O ₃	3,1	3,4	3,45	3,35	3,45	3,45	3,5	3,45	3,35
% SiO ₂	0,4	0,13	0,15	0,14	0,15	0,14	0,13	0,14	0,13
% P ₂ O ₅	0,19	0,2	0,19	0,18	0,19	0,18	0,19	0,18	0,19
% POLYOL	0,2	0	0,07	0,07	0,11	0,07	0,07	0,05	0,05
% sels solubles	0,11	0,08	0,06	0,08	0,14	0,07	0,09	0,08	0,1
Taille en µm	0,38	13,76	0,49	0,47	0,34	12,95	0,43	0,33	0,35
pH	8,5	5,4	7,9	7,5	10	5,1	8,7	9,8	9,9
Surface spécifique en m ² /g	13,6	9,9	12,9	14,8	14,9	10,5	13,6	13,2	14,1

Pigments	B1 + Polyol	B2 + Polyol	B3 + Polyol	B4 + Polyol	B5 + Polyol	B6 + Polyol	B7 + Polyol	B8 + Polyol
% Al ₂ O ₃	3,35	3,35	3,3	3,55	3,4	3,45	3,55	3,4
% SiO ₂	0,15	0,15	0,14	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13
% P ₂ O ₅	0,18	0,19	0,18	0,19	0,18	0,18	0,18	0,19
% POLYOL	0,39	0,31	0,37	0,37	0,33	0,39	0,34	0,39
% sels solubles	0,12	0,16	0,06	0,07	0,08	0,05	0,05	0,1
Taille en µm	1,08	0,44	0,33	0,33	4,8	0,37	0,32	0,31
pH	5,5	8,5	8,5	9,6	5,3	8,7	9,3	10
Surface spécifique en m ² /g	12	14,8	16,7	16,9	11,4	15,6	17,1	16,4

Tableau 18 : Analyse physique et chimique des pigments du plan d'expériences.

a) Analyse DWLA (Differential Water Loss Analysis)

Nous procédons à une analyse par DWLA, afin de différencier les alumines qui enrobent l'oxyde de titane. On peut comparer la DWLA à une thermogravimétrie on détermine la perte en eau d'un échantillon soumis à un gradient de température. On distingue par cette analyse trois grands types d'alumine que nous reportons tableau 19 et figure 74.

Types d'alumine	Température correspondant à la perte enregistrée
Amorphe	150-170°C
Bayerite	230-250°C
Pseudo Boehmite	340-380°C

Tableau 19 : Caractérisation des alumines par analyse DWLA

Pour les pigments B1 et B5 (Avec ou sans polyol) on observe une alumine amorphe qui se caractérise par une perte à 150-180°C. Les pigments B2 et B3 (avec ou sans polyol) sont constitués approximativement, en proportion équitable, d'alumine amorphe et de pseudo boehmite. Les pigments B4, B6 et B8 (avec ou sans POLYOL) sont identiques aux pigments B2 et B3 avec, en plus, la formation d'une petite quantité de bayerite. Enfin le pigment B7 (avec ou sans polyol) est principalement composé de bayerite.(figure 75)

Perte d'eau pour 100 g d'oxyde de titane

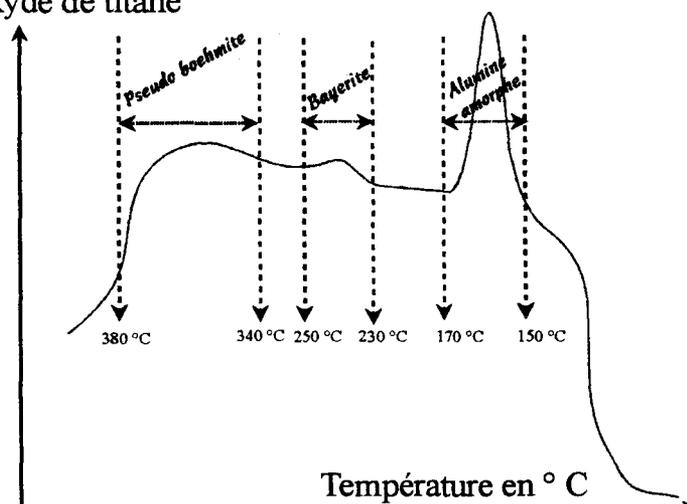


Figure 74 : Répartition des différents signaux relevés dans la DWLA.

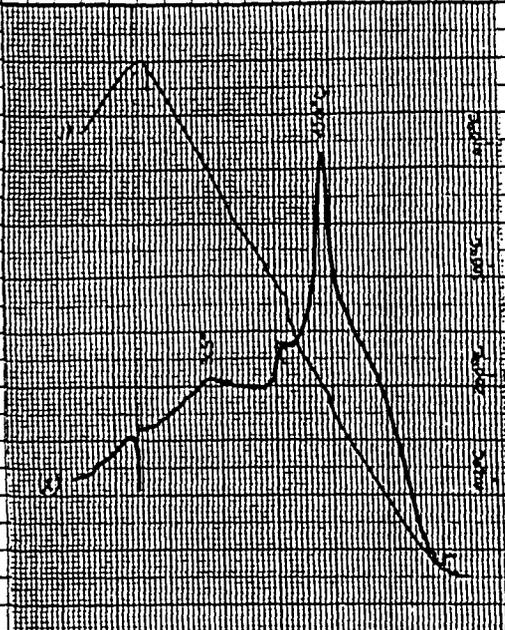
La formation d'une alumine amorphe est obtenue pour des pH d'enrobage après addition d'alumine en milieu acide et de façon prédominante lorsque le temps de neutralisation est de 90 minutes au moins.

b) Analyse au microscope électronique à transmission.

Nous avons réalisé des clichés au microscope électronique à transmission pour évaluer l'efficacité de l'enrobage. On remarque que les pigments B1 et B5 possèdent un enrobage inhomogène. Pour les pigments B2, B3, B6, B7 et B8, on constate que les pigments sont assez bien enrobés. Pour B4, l'enrobage semble être réparti de façon discontinue.

échantillon LA 68 - B5
dose d'essai 70,3 mg

échantillon LA 62 - B2
dose d'essai 71,4 mg



échantillon LA 73 - B7+IMP
dose d'essai 71,1 mg

échantillon LA 75 - B8+IMP
dose d'essai 71,1 mg

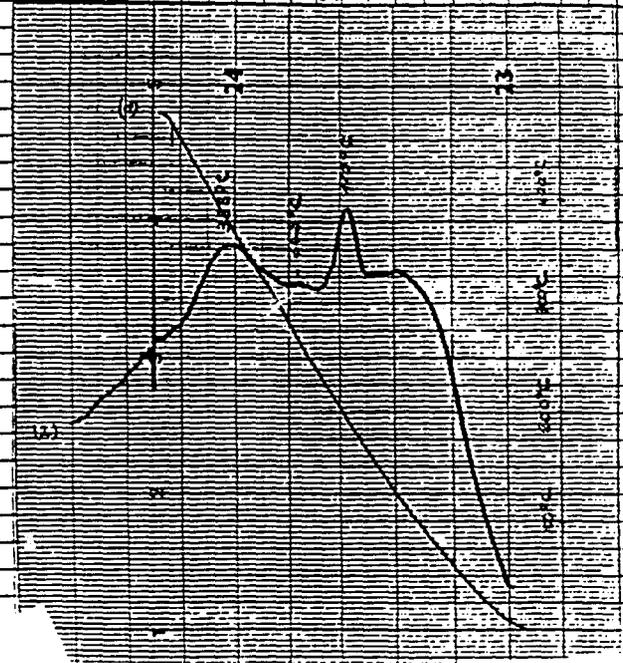
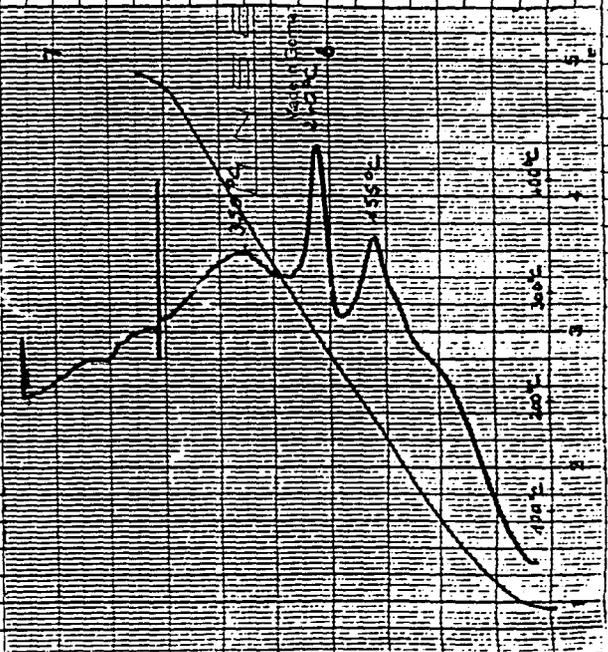


Figure 75 : Analyse par DWSLA du B5, B2, B7+ POLYOL et du B8 + POLYOL qui constitue l'ensemble des profils observés

c) Influence du cycle d'enrobage d'un oxyde de titane traité alumine sur les caractéristiques finales du pigment.

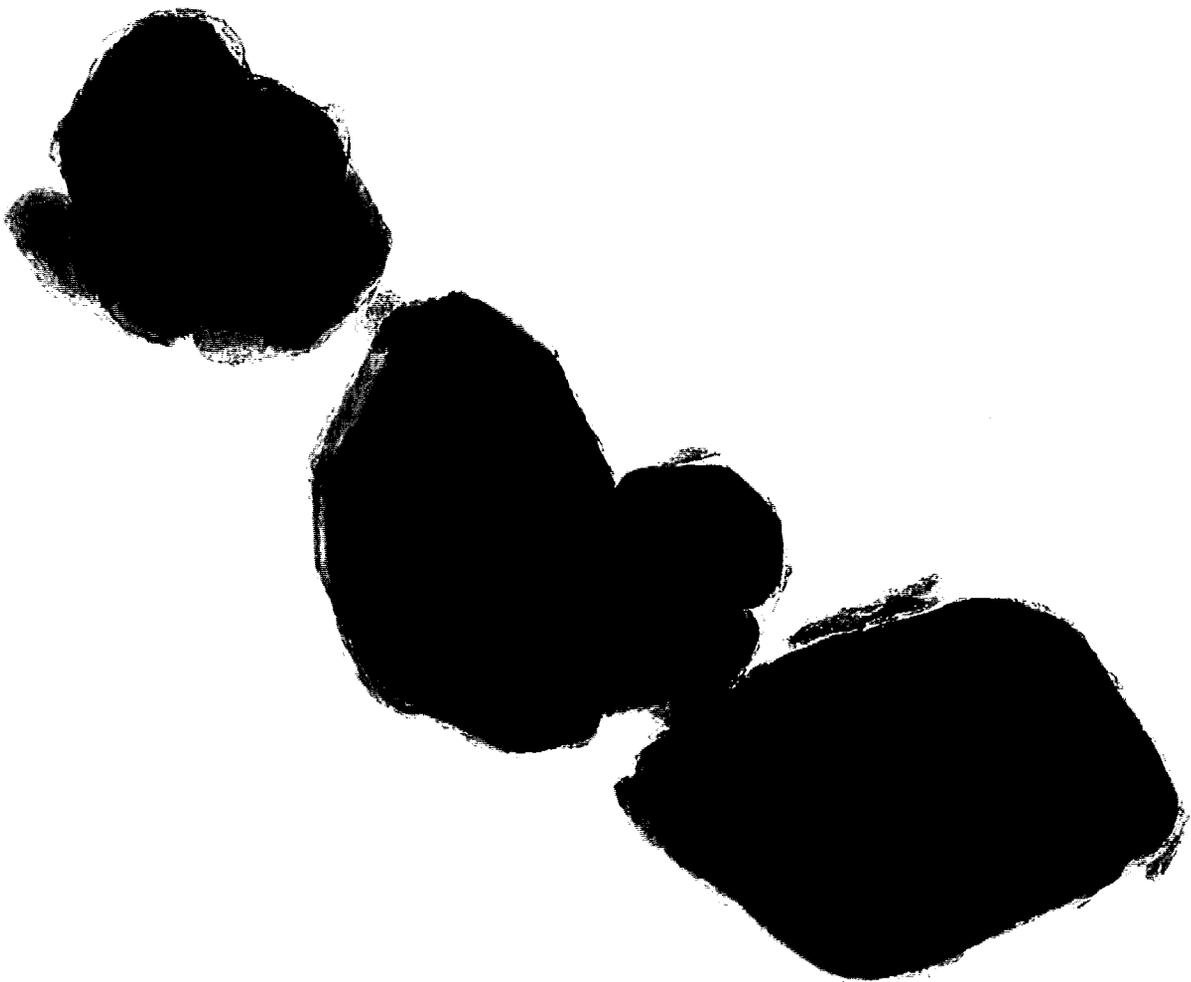
Nous distinguons sur le tableau de forte variation des tailles granulométriques, des pH et des surfaces spécifiques. L'exploitation du plan d'expérience nous a permis de dégager les facteurs responsables des modifications observées sur tel ou tel vecteur réponse. Le tableau 20

B)

1-07359-01

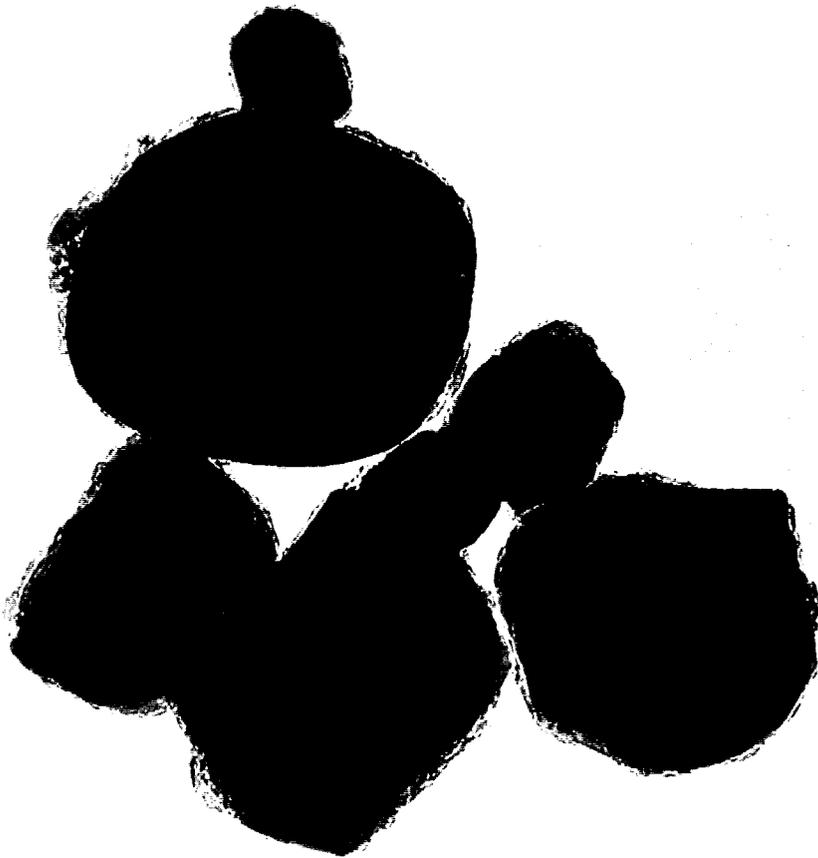


X200,000

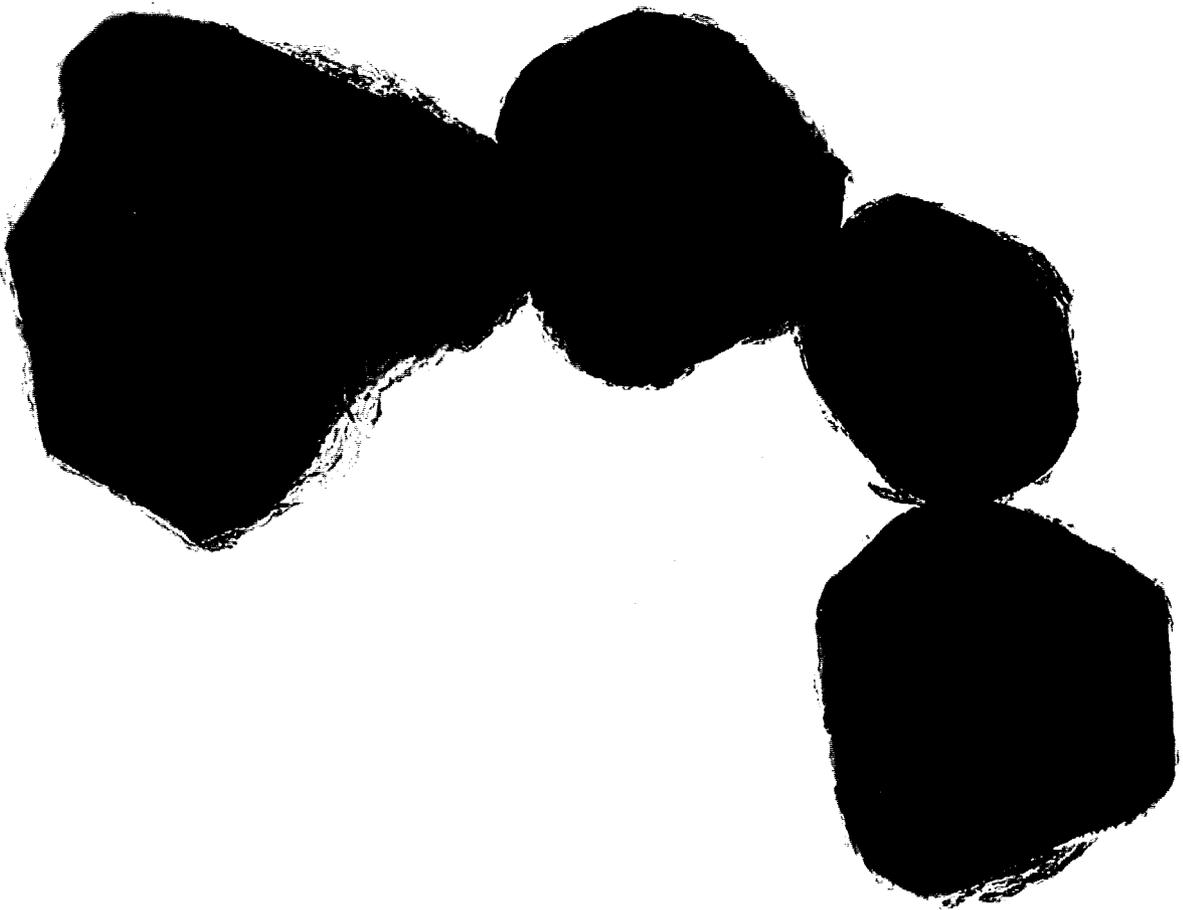


B3

1-07259-03

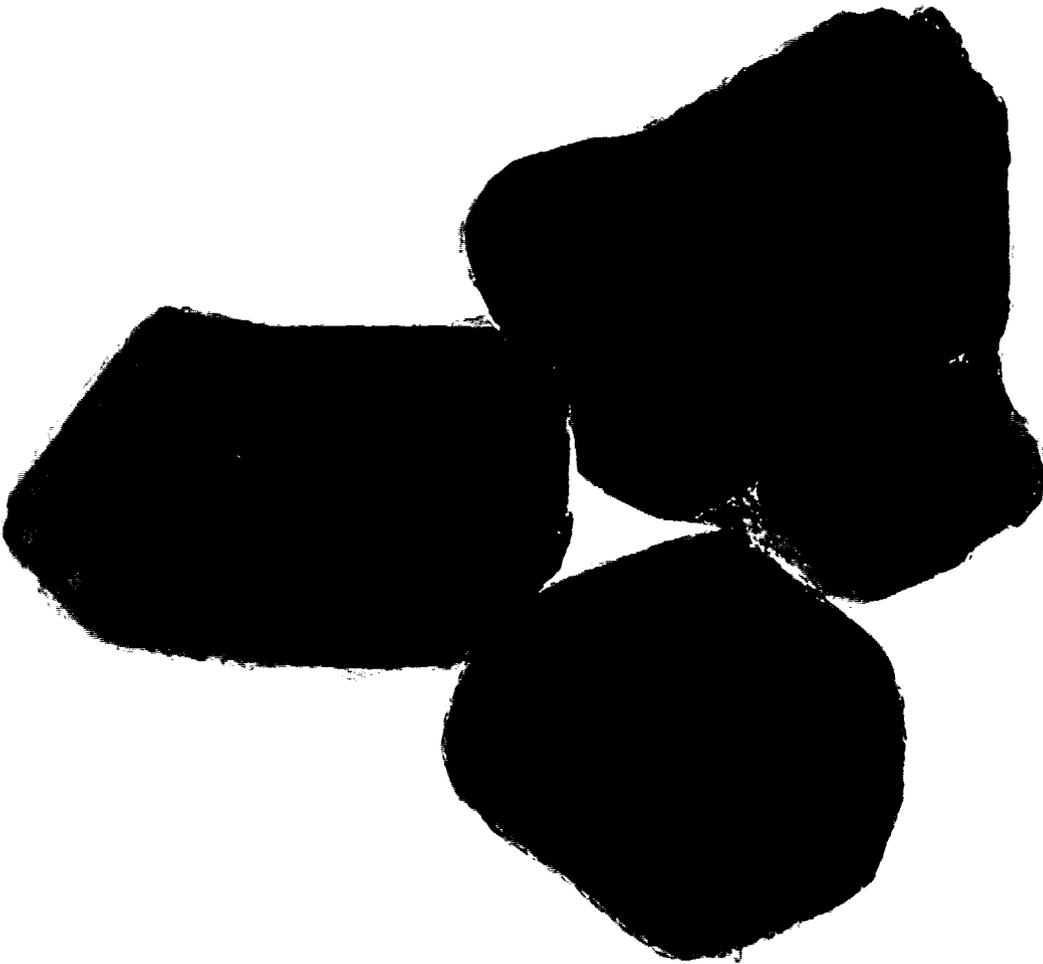


X200,000



B5

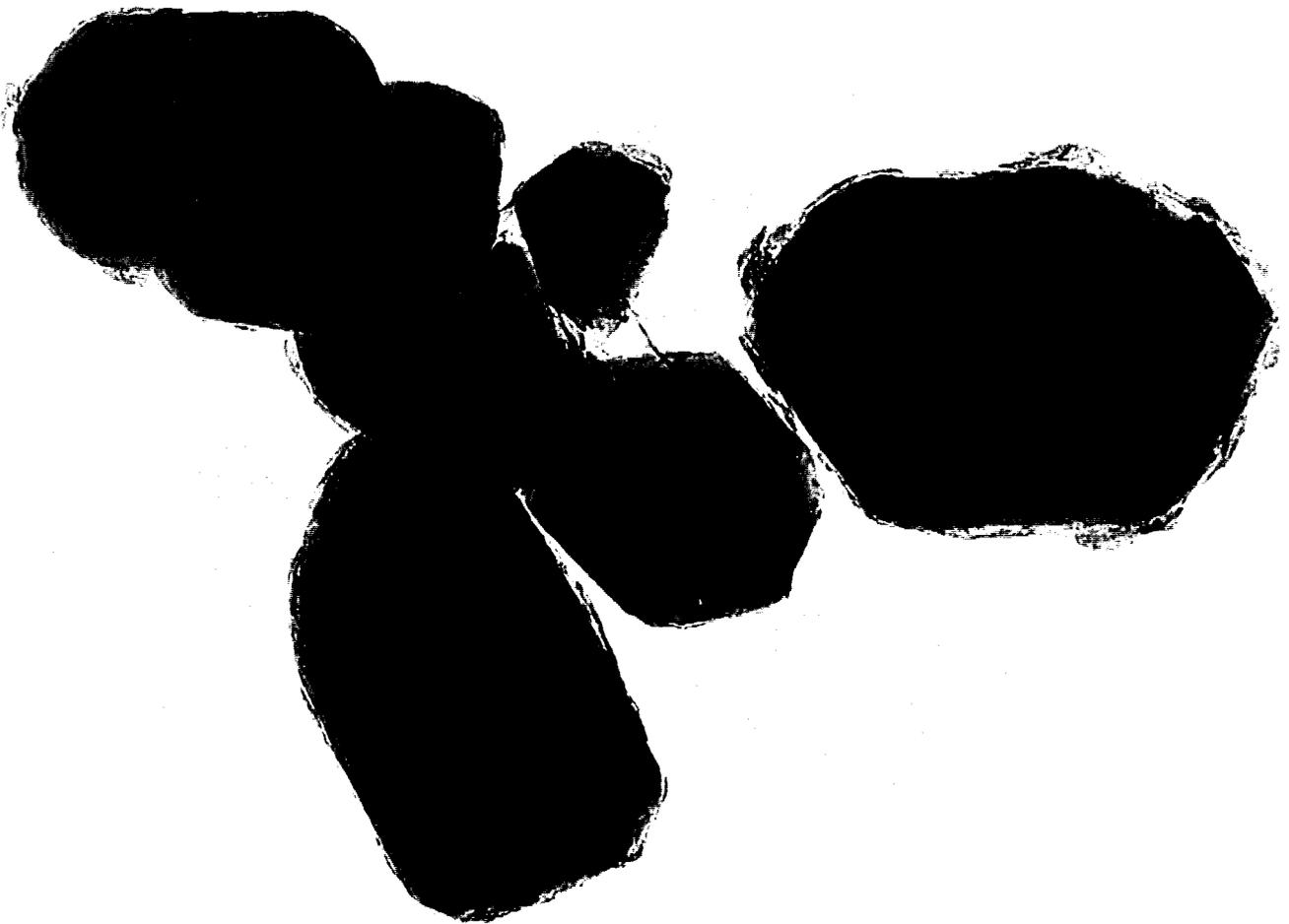
1-07359-05



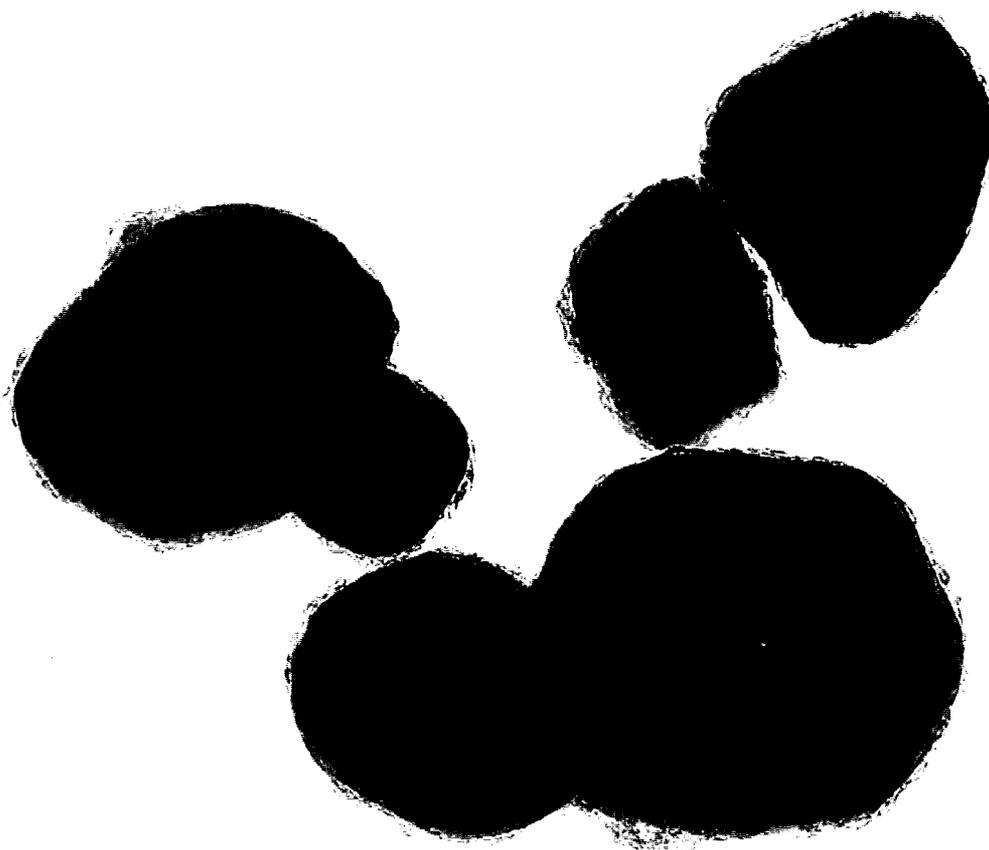
X200,000

B6

1-07359-06

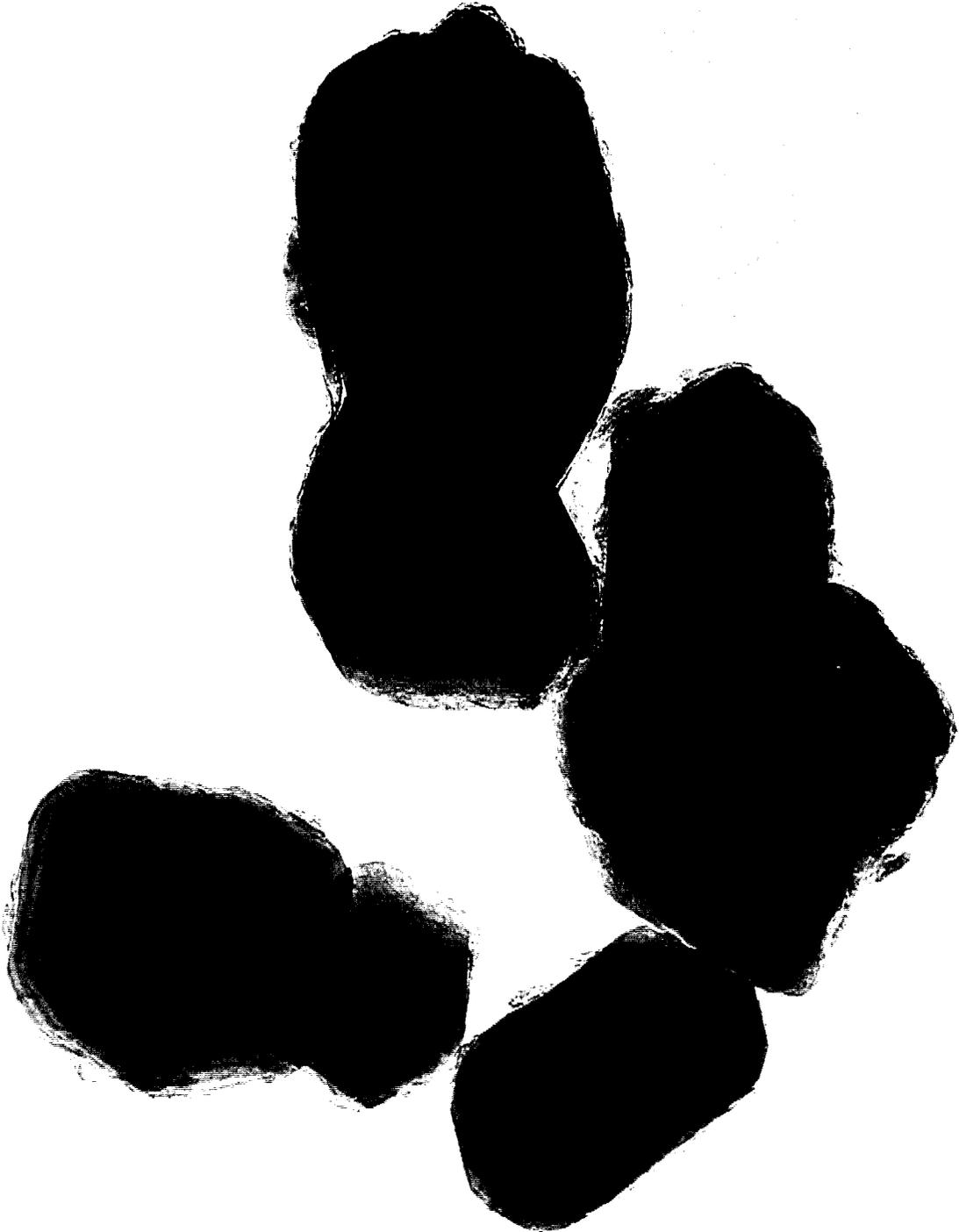


X200,000



B8

1-07859-08



X200,000

rassemble les résultats obtenus pour les réponses avec, en ombré, les effets responsables de la variation des réponses de façon significative.

Les effets	pH	% de sels solubles	Taille granulométrique	Surface spécifique
b ₀	8,1	0,08	2,3	14,0
b ₁	1,1	0,00	-1,9	0,8
b ₂	1,2	-0,00	-1,9	1,4
b ₃	0,2	-0,01	0,16	-0,0
b ₄	0	-0,00	-0,32	1,0
b ₁₂	-0,5	0,01	1,9	-0,8
b ₁₃	-0,1	-0,01	-0,18	0,0
b ₂₃	0,2	0,00	-0,18	-0,2
b ₁₄	0	-0,00	1,30	-0,0
b ₂₄	0	-0,01	1,3	0,2
b ₃₄	-0,1	-0,00	0,28	0,0
b ₁₂₃	-0,3	0,00	0,19	-0,1
b ₁₂₄	-0,5	-0,00	-1,28	-0,1
b ₁₃₄	0,1	-0,00	-0,29	-0,0
b ₂₃₄	0	0,02	-0,27	0,2
b ₁₂₃₄	0,2	0,01	0,27	-0,1

Tableau 20 : Détermination des effets influençant les vecteurs réponses

On observe, pour le pH du produit fini, la taille granulométrique et la surface spécifique, une forte influence de la température d'enrobage (X_1) et du pH après addition du (X_2). On constate pour la taille granulométrique et la surface spécifique un effet du temps de neutralisation (X_3) et de la présence de Polyol (X_4).

Avant d'aller plus loin, il faut nous assurer d'un minimum de cohérence dans les résultats. On peut ainsi évaluer, l'influence significative des facteurs sur les réponses en déterminant l'erreur relative faite sur le point au centre du domaine b_0 . Pour cela, on compare la valeur au centre du domaine calculée par le modèle mathématique avec la valeur expérimentale obtenue pour ce même point.

Il existe une interaction entre les deux facteurs X_1 et X_2 qui conduisent à un pigment légèrement acide lorsque la température d'enrobage est de 40 °C et le pH après addition du réactif alumine basique est de 7,8 (figure 76).

En opérant de la même manière avec les sels solubles, on constate qu'il n'existe aucun effet prépondérant. N'ayant pas incrémenté le temps de lavage comme facteur, on observe que le taux de sels solubles présents, sur le pigment n'est influencé de manière significative par des facteurs sélectionnés. Cependant, il faut rappeler que les teneurs en sels solubles obtenues pour les pigments sont conformes à celles admissibles pour de tels pigments.

pH après addition du réactif Alumine Basique (X_2)

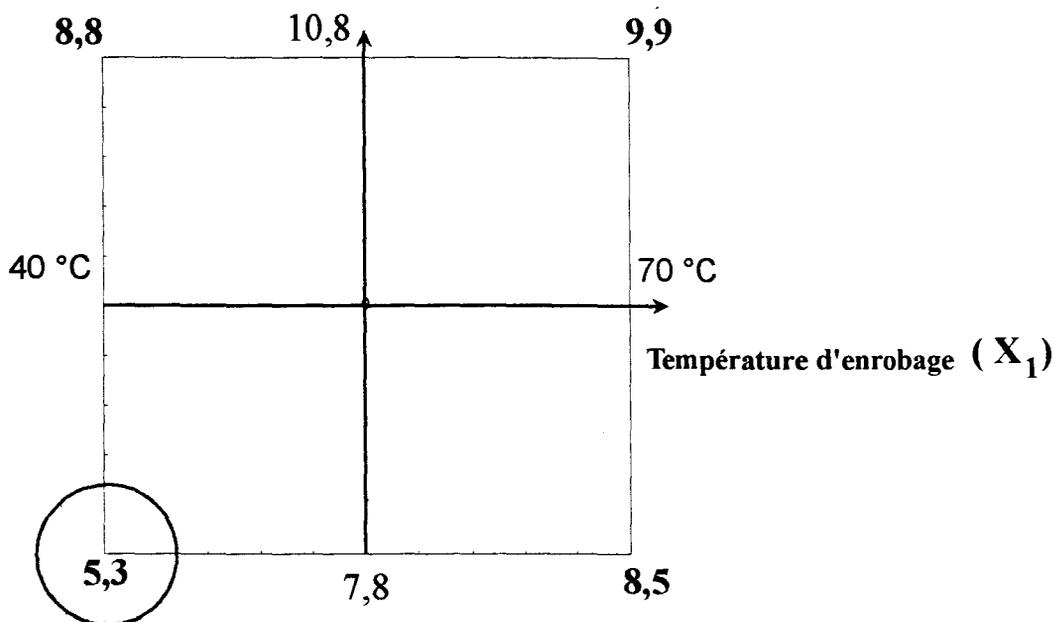


Figure 76 : Etude de l'interaction entre la température d'enrobage et le pH après addition du réactif alumine basique sur le pH des pigments finis

En comparant la taille granulométrique du pigment expérimentale au centre du domaine avec celle prévu par le modèle mathématique, on s'aperçoit que la différence est importante. La raison de cet écart trouve son origine dans la méthode de préparation de l'échantillon que l'on réalise pour la mesure granulométrique. En effet, on disperse par agitation magnétique pendant 10 minutes, 2 g de TiO_2 dans 100 ml de solution aqueuse à 0,04 g/l de calgon. Le pH de cette solution est imposé par celui du pigment. Comme nous pouvons le constater dans le tableau 21, une modification du protocole par la mise aux ultra-sons pendant 10 minutes, engendre une variation des tailles granulométriques. Ce test semble indiquer que les échantillons sont agglomérés lors de notre mesure.

Pigments	B1	B5
Protocole Tioxide	13,76 μm	12,95 μm
Protocole Tioxide + 10 minutes d'ultra son	1,05 μm	1,17 μm

Tableau 21 : Influence des ultra-sons sur la répartition granulométrique.

pH après addition du réactif Alumine Basique (X_2)

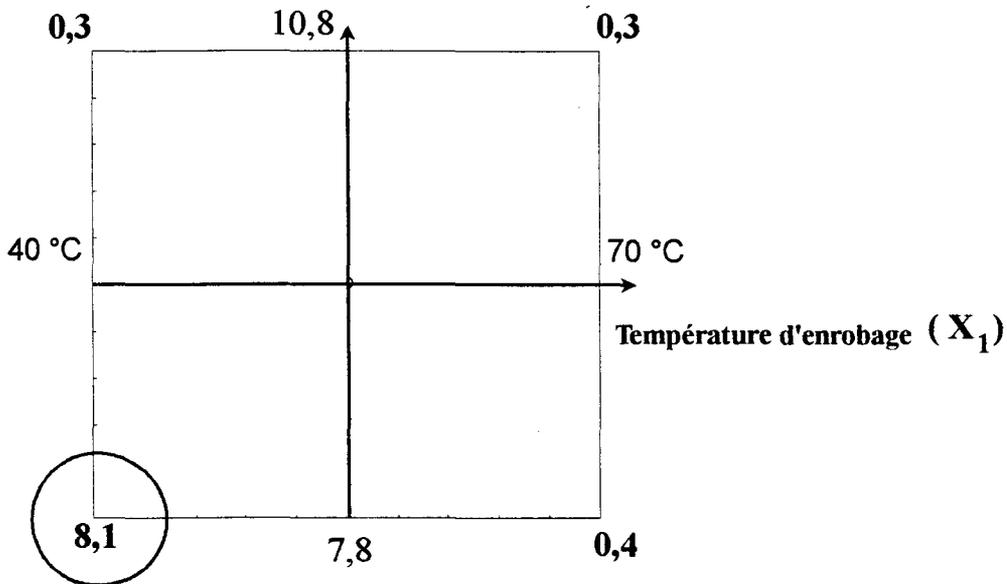


Figure 77 : Etude de l'interaction entre la température d'enrobage et le pH après addition du réactif alumine basique sur la taille granulométrique des pigments

Au niveau des surfaces spécifiques en comparant la valeur obtenue au centre du domaine (13,6 m²/g) avec celle du modèle, on constate que la température et le pH après addition du réactif alumine basique influence de manière significative la surface spécifique et qu'une diminution simultanée de ces facteurs provoque une réduction de cette dernière. (figure 77)

Enfin pour la taille granulométrique et la surface spécifique, la présence d'un organique (facteur X_4) a pour effet de diminuer l'une (taille granulométrique) et augmenter l'autre (surface spécifique). Il est connu que l'organique améliore l'efficacité du micronisage pigmentaire en assurant une lubrification des pigments.

En conclusion de ce paragraphe, nous avons reporté dans le tableau 22 l'effet de chacun de facteurs sur les propriétés physiques du pigment.

Facteurs	Paramètres physiques modifiés
Le pH après addition du réactif alumine basique à 7,8	diminue le pH du TiO ₂ obtenu. augmente la taille granulométrique. diminue la surface spécifique. conduit à un enrobage d'alumine amorphe.
La température d'enrobage = 70 °C	augmente le pH du produit final. diminue la surface spécifique et taille granulométrique.
Le Temps de neutralisation	De manière générale a peu d'influence sur les réponses
La présence de polyol	Augmente l'efficacité du micronisage et par conséquent, augmente la surface spécifique et diminue la granulométrie du pigment.

Tableau 23 : Influence des facteurs sur les paramètres physique de surface d'un oxyde de titane enrobé d'alumine.

IV 325 Performances du pigment formulé dans une peinture électrodéposable.

Les pigments expérimentaux décrits au chapitre précédent ont été incorporés dans la peinture électrodéposable. Elles ont été caractérisées à chaque étape de leur mise en oeuvre: pâte pigmentaire, bain et revêtement après séchage.

a) Pâtes pigmentaires.

Nous avons reporté dans le tableau 24 les différentes mesures physiques effectuées sur une pâte pigmentaire pour peinture électrodéposable. Le point délicat dans l'exploitation d'un plan d'expériences demeure le choix des vecteurs réponses à étudier. Ceux ci dépendent de la signification des écarts enregistrés entre les différents pigments. Or, on s'aperçoit que l'extrait sec, le pH et la densité ne sont pas suffisamment discriminants pour être retenus comme vecteurs réponses.

Pigments	B0	B1+ Polyol	B2+ Polyol	B3+ Polyol	B4+ Polyol	B5+ Polyol	B6+ Polyol	B7+ Polyol	B8+ Polyol
% ES	60,2	60,4	60,6	59,8	59,6	59,6	59,9	60	59
Viscosité Brookfield	3600	9500	1200	1300	1300	9800	1100	1300	1800
Viscosité DIN	300	900	100	115	105	995	80	100	170
pH	8,6	8,2	8,5	8,6	8,5	8,6	8,4	8,5	8,5
Densité en g/cm ³	1,59	1,58	1,57	1,57	1,55	1,56	1,52	1,56	1,56
Dispersion en µm *		3,30	1,71	0,39	0,36	2,55	0,38	0,37	0,38

Pigments	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
% ES	61	60	59,6	59,8	60	60,4	60,5	59
Viscosité Brookfield	6000	1200	1200	2800	8400	1400	1800	1500
Viscosité DIN	600	95	96	215	855	125	80	130
pH	8,3	8,5	8,5	8,6	8	8,6	8,6	8,5
Densité en g/cm ³	2,59	1,55	1,55	1,6	1,56	1,58	1,56	1,56
Dispersion en µm*	0,45	0,68	1,49	0,34	5	0,34	1,61	0,37

Tableau 24 : Caractéristiques des pâtes pigmentaires réalisées à partir de pigments expérimentaux avec ou sans polyol.

En ombré sont représentée les vecteurs réponses significatifs

Au contraire, on peut se rendre compte que les variations enregistrées pour les viscosités et la taille granulométrique de la dispersion dépendent significativement des pigments utilisés. En seconde approche, nous constatons une corrélation faite entre la viscosité Brookfield et la Viscosité DIN (figure 78). On admet que la viscosité DIN n'est significative que pour des écoulements compris entre 50 et 300 secondes et que la viscosité Brookfield caractérise aussi bien des solutions de faible viscosité (900 cp) que des solutions très visqueuses (>9000 cp). Pour cette raison, nous avons préféré choisir la viscosité Brookfield comme vecteur réponse.

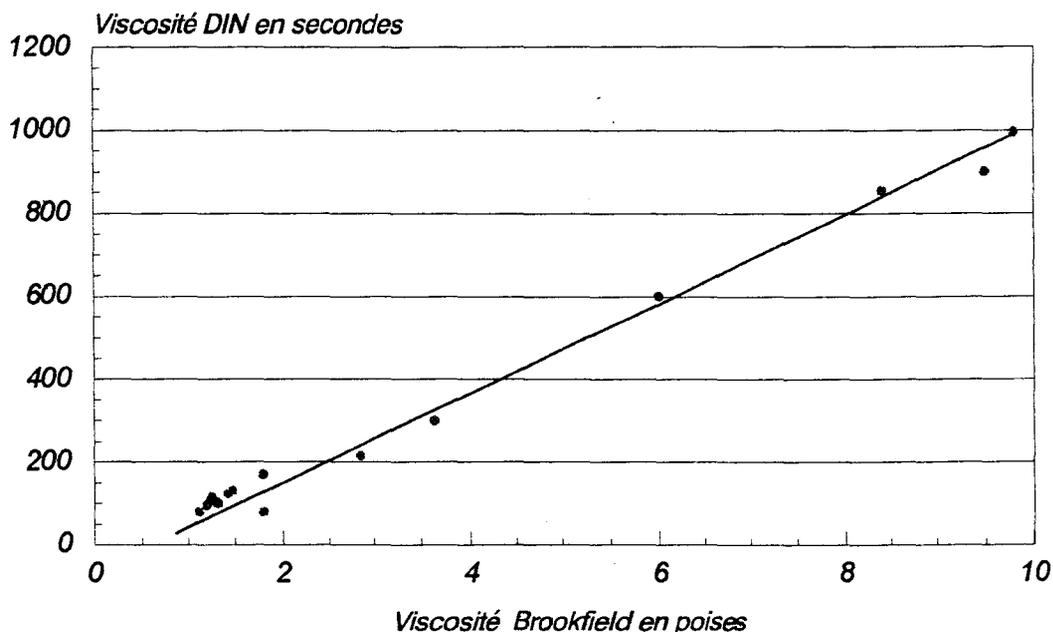


Figure 78 : Corrélation entre la viscosité Brookfield et la viscosité coupe 4 DIN

Comme précédemment, nous avons reporté dans le tableau 25 les effets associés aux facteurs du plan d'expériences avec, en grisé, ceux qui possèdent un effet significatif sur les vecteurs réponses sélectionnés.

Les effets	Viscosité Brookfield	Granulométrie Laser
b_0	3232	1,2
b_1	-1700	-0,7
b_2	-160	-0,6
b_3	160	0,1
b_4	200	-0,0
b_{12}	1900	0,4
b_{13}	-260	-0,3
b_{23}	-200	-0,1
b_{14}	-400	0,2
b_{24}	-400	-0,2
b_{34}	-70	-0,4
b_{123}	70	0,3
b_{124}	300	0,1
b_{134}	250	0,3
b_{234}	200	0,40
b_{1234}	40	-0,3

Tableau 25 : Détermination des effets influençant la viscosité Brookfield et la taille granulométrique du pigment dispersé dans la pâte pigmentaire.

La viscosité Brookfield est fortement influencée par la température d'enrobage et le pH après addition du réactif alumine basique et une augmentation importante de ces deux facteurs diminue la viscosité Brookfield. (figure 79)

pH après addition du réactif Alumine Basique (X_2)

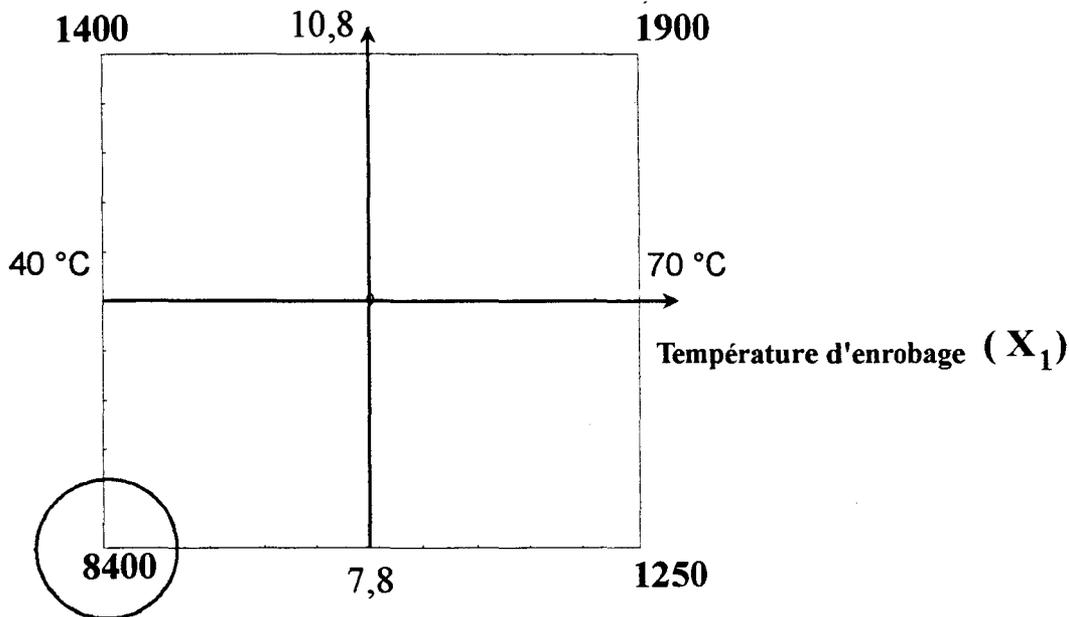


Figure 79 : Etude de l'interaction entre la température d'enrobage et le pH après addition du réactif alumine basique sur la viscosité Brookfield de la pâte pigmentaire.

Les viscosités les plus élevées correspondent aux pigments enrobés d'alumine amorphe. Cette augmentation de viscosité peut avoir plusieurs causes, la première est le pH du produit fini. Pour les quatre pigments (B1 et B5 avec ou sans polyol) le pH du pigment est relativement bas ce qui confère à la surface un caractère basique plus important que les autres pigments. La résine étant cationique, l'adsorption est amplifiée en présence de site basique d'où l'augmentation de viscosité.

Un broyage trop efficace peut être à l'origine de ces viscosités élevées en augmentant la surface spécifique. ces pigments présentent des tailles granulométriques élevées et des surfaces spécifiques faibles. Or, on remarque tableau 26 qu'une diminution de la taille granulométrique obtenue par un broyage n'implique pas forcément une augmentation de la surface spécifique. Dès lors, on ne peut considérer le broyage comme étant le phénomène responsable de cette augmentation de viscosité.

Analyses	B5	B5 + 10 minutes de microbroyage
Taille granulométrique ne μm	12,95	1,17
Surface spécifique en m^2/g	10,5	10,7

Tableau 26 : Influence du broyage sur les caractéristiques physiques d'un pigment

Pour chaque pâte réalisée, nous avons mesuré à l'aide d'un granulomètre laser, la répartition granulométrique de notre suspension. On observe que les pigments ayant la taille granulométrique la plus élevée sont ceux qui confèrent à la pâte une viscosité élevée. Or, nous avons constaté avec les phénomènes électrovisqueux qu'une augmentation de la viscosité est accompagnée par une augmentation de la taille granulométrique.

En résumé, nous reportons dans le tableau 27 les effets des différents facteurs sur la viscosité de la pâte et la répartition granulométrique du pigment.

Facteurs	Paramètres physiques modifiés
Le pH après addition du réactif alumine basique à 7,8	augmente la viscosité de la pâte pigmentaire et la dispersion du pigment dans la résine cationique (taille granulométrique élevée).
La température d'enrobage = 70 °C	n'a aucun effet significatif
Le temps de neutralisation	a peu d'influence sur les réponses
Le polyol	n'a aucun effet sur les réponses

Tableau 27 : Récapitulatif des effets influençant la viscosité de la pâte pigmentaire et la répartition granulométrique du pigment dans le milieu de dispersion.

b) Les résultats obtenus pour le bain

Pour chaque pâte pigmentaire réalisée, nous avons procédé à la réalisation de la peinture électrodéposable. Sur cette peinture, nous avons mesuré la vitesse de sédimentation et la "tension utile" nécessaire à l'obtention d'un feuil de peinture de 25 µm. (Tableau 28)

Pigments	B0	B1 +Polyol	B2 +Polyol	B3 +Polyol	B4 +Polyol	B5 +Polyol	B6 +Polyol	B7 +Polyol	B8 +Polyol
Sédimentation en (mg/h)	47	22	35	41	33	38	44	44	26
tension d'application (V)	250	280	220	240	250	290	250	220	220

Pigments	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Sédimentation (mg/h)	33	39	25	30	71	44	68	45
tension d'application (V)	265	230	250	220	290	250	220	210

Tableau 28: Caractéristiques du bain d'électrodéposition

Nous avons reporté dans le tableau le calcul des effets correspondant aux mesures sélectionnées. Comme précédemment, nous repérons les effets significatifs par un ombrage. (Tableau 29)

Les effets	Vitesse de sédimentation (mg/h)	La tension d'application (V)
b ₀	39,8	241
b ₁	-2,8	-14,
b ₂	-0,8	-13
b ₃	7,6	-2
b ₄	-4,5	-0
b ₁₂	-2,6	0
b ₁₃	-4,8	0
b ₂₃	-0,8	-8
b ₁₄	2	0
b ₂₄	1,5	4
b ₃₄	-5	-3
b ₊₂₃	0,1	1
b ₊₂₄	-3	-6

b_{134}	2,7	-1
b_{234}	-2,7	2
b_{1234}	-0,5	-2

Tableau 29: Détermination des effets influençant la sédimentation du bain et la tension d'application permettant d'obtenir 25 μm .

En tenant compte de l'écart existant entre la sédimentation au centre du domaine avec celle calculée par le modèle (+/- 7 mg/mn), on constate que la sédimentation est influencée uniquement par le temps de neutralisation du réactif préalablement introduit. Une augmentation de ce temps diminue la sédimentation.

Il est connu que ce facteur influence fortement l'homogénéisation de l'enrobage à la surface de l'oxyde de titane.

Pour la tension d'application nécessaire à l'obtention d'un feuil de peinture après réticulation d'épaisseur 25 μm , on observe un effet prédominant du pH d'addition du réactif alumine basique et de la température d'enrobage. Une augmentation de ces deux facteurs diminue la tension d'application. (figure 80)

pH après addition de l'alumine basique (X_2)

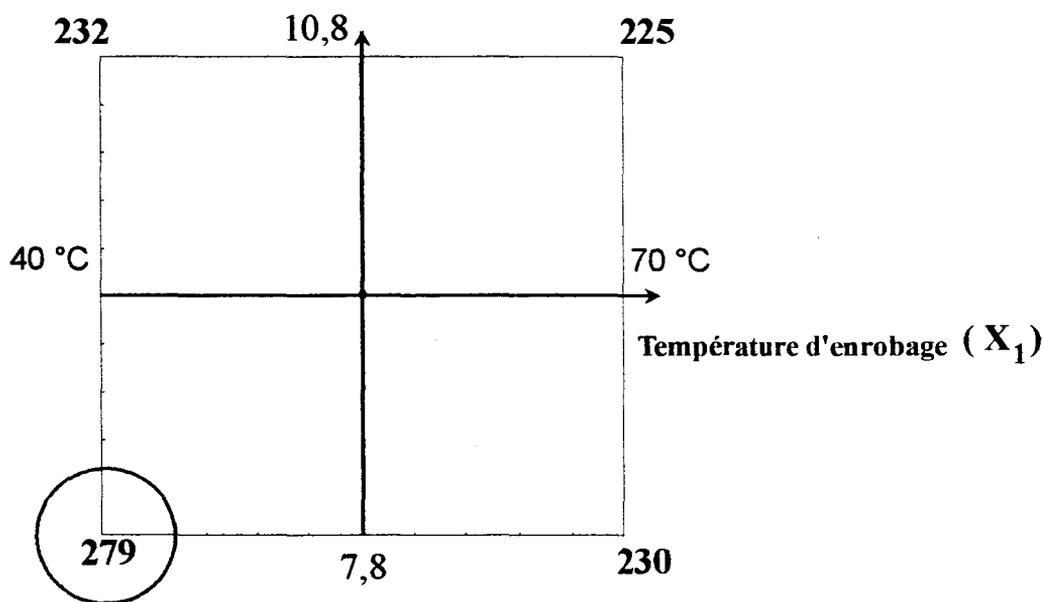


Figure 80 : Effet de l'interaction entre la température d'enrobage et le pH d'addition de l'alumine basique sur la tension d'application nécessaire pour obtenir un feuil de peinture réticulé de 25 μm

On dépose moins de peinture pour un pigment enrobé d'alumine amorphe que pour un pigment enrobé d'alumine cristallisée. Ce qui indique que l'alumine amorphe augmente la résistivité du film de peinture. En effet, un réseau cristallin permet plus facilement de part son ordonnancement de conduire le courant. Cette remarque nous permet de constater le rôle de l'enrobage dans le pouvoir de pénétration d'une peinture cationique

IV 326 Conclusion du plan d'expériences

L'objectif du travail réalisé avait pour ambition d'étudier l'influence de la nature de l'alumine précipitée à la surface de l'oxyde de titane sur le comportement de celui-ci dans les peintures électrodéposables.

Dans un premier temps, nous avons défini les facteurs de l'enrobage permettant de précipiter une alumine amorphe ou une (des) alumine cristallisée. En utilisant la méthode des plans d'expériences nous avons voulu étudier l'effet des facteurs sélectionnés sur les caractéristiques pigmentaires et sur le comportement de ces pigments dans la peinture.

Sur les deux voies de synthèse (acide ou basique) sélectionnées pour précipiter l'alumine, on observe que la voie acide diminue la surface spécifique et le pH du produit fini. D'autre part en utilisant une DWLA on distingue pour les pigments obtenus par voie acide la présence d'alumine amorphe.

On constate par les clichés obtenus au microscope à transmission que le temps de neutralisation ne peut améliorer l'homogénéisation de la précipitation d'une alumine en milieu acide.

Dans une seconde approche, nous avons observé que l'organique améliore de manière générale l'efficacité du micronisage et donc la surface spécifique du pigment et la taille granulométrique. Alors que la surface spécifique reste inchangé au cours du broyage, on constate qu'il est difficile de réduire cette taille par la phase de dispersion. A partir de cette remarque, nous pouvons exclure tous les pigments sans polyol.

Sur les caractéristiques de la pâte pigmentaire, on observe que les pigments acides peuvent modifier la viscosité de la phase de dispersion en l'augmentant de façon rédhitoire pour une mise en oeuvre industrielle. On ne remarque pour les pigments possédant un pH supérieur à 7 aucune modification des propriétés rhéologiques de la pâte pigmentaire. Sur le critère rhéologique, on peut sélectionner les pigments B2, B3, B4, B6, B7, B8 avec polyol.

Après avoir mesuré la sédimentation des bains d'électrodéposition, nous avons vu que celle-ci était influencée par le temps de neutralisation. Une augmentation de ce temps favorisant l'homogénéité de la précipitation du réactif à la surface de l'oxyde de titane. Dès lors, nous pouvons retenir comme pigments B6, B7, B8 avec polyol.

Cependant, nous constatons que le pigment B7 possède un enrobage constitué principalement de bayerite et que celui-ci a donné des résultats en sédimentation supérieure à la norme (< 60 mg/h). Pour cette raison, nous supprimons de notre sélection les pigments B7 et B7 + polyol.

Enfin, nous avons observé que la tension d'application pour l'obtention d'un feuil de peinture de 25 μm était fortement influencée par le pH après addition du réactif alumine basique et la température d'enrobage. Une diminution de cette tension d'application va augmenter le pouvoir de pénétration de la peinture en augmentant la résistance électrique du film.

En conclusion, il nous reste qu'un seul pigment (B8 + polyol) susceptible d'avoir le comportement recherché dans les peintures électrodéposables.

**PARTIE EXPERIMENTALE
DU CHAPITRE IV**

IV INTERACTION ENTRE LE PIGMENT ET LE MILIEU DE DISPERSION

IV 12 Les isothermes d'adsorption.

La préparation des isothermes comporte deux étapes, dans la première on réalise un slurry à 10 % en poids de TiO_2 et la seconde consiste à répartir le slurry dans différents col de santé de 250 ml dans lesquels la concentration en résine varie.

a) Mode opératoire

Préparation du slurry.

Dans un seau de 5,5 litres, on disperse 180 g de TiO_2 dans 1620 g d'eau déminéralisée. La solution est agitée (IKA 500 Tr/mn) pendant 20 minutes et au ultrason pendant 30 minutes. Le slurry sera ensuite maintenu en suspension par une agitation à l'IKA.

Préparation des solutions

Dans des cols de santé de 250 ml introduire, 2,5,10,15,25,50,100,200 g de résine de broyage à 47 % dans le butylglycol et compléter à 200 g avec le slurry (pH 7). Les solutions sont agitées aux rouleaux pendant 30 jours. On centrifuge ces solutions à 9000 tr/mn. On lave avec environ 300 ml d'eau le résidu et on le sèche à 180 °C pendant 30 minutes. A l'aide d'un mortier on concasse le pigment que l'on analyse à l'aide du CS 225.

b) Résultats.

Pour un pigment obtenu par le procédé au chlore et enrobé d'alumine.

Concentration en résine sèche en g / l	1,06	2,65	5,3	7,95	13,25	26,5	39,75	52	106
% C / g de TiO_2	0,41	0,75	0,83	0,75	0,85	1,4	1,9	3,6	3,7
	0,42	0,73	0,82	0,77	0,84	1,4	2	3,5	3,67
% N_2 / g de TiO_2	0,06	0,08	0,07	0,01	0,09	0,14	0,15	0,38	0,35
% H_2 / g de TiO_2	0,16	0,16	0,17	0,18	0,18	0,20	0,30	0,3	0,48

IV 13 Les paramètres influençant l'adsorption

IV 131 Influence du pH

a) Mode opératoire.

La préparation est identique à celle décrite ci dessus. Néanmoins le pH du slurry est modifié par ajout de HNO_3 pour les pH acides et KOH pour les pH basiques.

b) Résultats

pH/ Concentration en résine sèche g/l	1,06	2,65	5,3	7,85	13,25	26,5	39,75
10	0,42	1,35	1,4	3,1	3,6	4	4
8,5	0,6	1,4	2,79	3,21	4,4	4,6	4,7
7	0,41	1,15	1,23	1,19	1,95	3,21	4,15
6	0,62	1,15	1,29	1,47	1,8	3,5	3,8
3	0,16	0,19	0,31	0,7	0,91	1,95	3,9

IV 132 Influence de la force ionique

a) Mode opératoire.

La modification qui intervient dans la préparation du slurry, c'est l'ajout de KNO_3 à différentes concentrations ($10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}$ mol/l).

b) Résultats.

Les résultats sont exprimés en % de carbone /g de TiO_2 .

Concentration en résine sèche en g/l	1,06	2,65	5,3	7,95	13,25	26,5	39,75	52	106
10-3 mol/l de KNO_3	0,41	1,15	1,23	1,19	1,95	3,21	4,15	4,5	4,3
10-2 mol/l de KNO_3	0,72	1,59	3,15	3,61	4,14	6,5	6,34	5,5	4,38
10-1 mol/l de KNO_3	0,12	0,21		1,6	1,37	2,54	1,66	1,3	4,18

IV 133 Influence du procédé.

a) Mode opératoire.

Pour évaluer l'influence du procédé de fabrication d'un oxyde de titane, nous avons sélectionné deux pigments de la gamme Tioxide possédants un enrobage similaire et obtenu par chacun des deux procédés. La préparation est identique à celle réalisée IV 12 a.

b) Résultats

Les résultats sont exprimés en % de carbone /g de TiO_2 .

Concentration en résine sèche en g/l	1,06	2,65	5,3	7,95	10,6	13,25	15,9	18,55	26,5
Pigment au sulfate	0,76	1,28	1,5	1,4	1,4	1,6	1,8	2,2	2,9
Pigment au chlore	0,7	1,1	1,25	1,38	1,44	1,5	1,6	1,8	2,4

IV 144 Influence du solvant.

a) Mode opératoire

Pour réaliser l'isotherme à butylglycol constant, on introduit dans 8 cols de santé de 250 ml de la résine de broyage à 53 % d'extrait sec et du butylglycol comme indiqué dans le tableau ci dessous.

Concentration en résine sèche en g/l	0	1,06	2,65	5,3	7,9	10,6	13,2	18,5	26,5
Butylglycol en g	4,7	4,51	4,23	3,76	3,3	2,82	2,35	1,41	0
Résine de broyage en g	0	0,4	1	2	3	4	5	7	10

Pour l'isotherme contenant le butylglycol de la résine, on prépare 8 cols de santé de 250 ml dans lesquels on introduit la résine comme indiqué dans le tableau ci dessous.

Concentration en résine sèche en g/l	0	1,06	2,65	5,3	7,9	10,6	13,2	18,5	26,5
Butylglycol en g	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Résine de broyage en g	0	0,4	1	2	3	4	5	7	10

Dans chacun des 16 cols de santé de 250 ml le complément à 200 g s'effectue avec un slurry à 10 % de TiO₂. Les solutions après 30 jours d'agitation aux rouleaux seront centrifugées et lavées. Après séchage à 180 °C du résidu, on concasse celui ci pour l'analyser en %C et %N₂.

b) Résultats.

Isotherme avec l'apport en butylglycol.

Concentration en résine sèche en g/l	1,06	2,65	5,3	7,95	10,3	13,25	26,5
% C/g de TiO ₂	0,77	1,2	1,07	1,29	1,41	1,65	3,45
% N ₂ /g de TiO ₂	0,01	0,017	0,021	0,033		0,105	0,17

Isotherme sans apport de butylglycol.

Concentration en résine sèche en g/l	1,06	2,65	5,3	7,95	10,3	13,25	26,5
% C/g de TiO ₂	0,7	1,46	1,76	1,84		2,6	3,55
% N ₂ /g de TiO ₂	0,014	0,034	0,059	0,059		0,136	0,17

IV .2 L'encapsulation du pigment

IV 21 Le potentiel zêta

a) Mode opératoire.

Pour la résine et la pâte pigmentaire, on disperse dans l'eau 1 % en poids de chacun des composés. Pour chacune des solutions, on ramène le pH à environ 10 avec NaOH et on mesure le potentiel zêta de la solution. On répète cette opération pour chaque valeur de pH obtenu par adjonction de l'acide H₂SO₄.

b) Résultats

<i>Pâte Pigmentaire pour peinture électrodéposable</i>							
pH	10,32	8,97	7,83	7,01	6,17	5,09	4,02
Potentiel en mV	10,5	25,54	36,76	39,25	36,25	38,72	49,22

<i>Résine cationique à 53 % d'extrait sec</i>						
pH	10	9	8	7,1	5,4	3,8
Potentiel en mV	65,45	55,25	49,16	55,68	52,26	41,56

IV 22 Les courbes viscosité pH

De manière à se rapprocher des conditions d'une pâte électrodéposable, on étudie l'influence du pH sur la viscosité de la résine et du pigment en conservant l'apport de de butylglycol constant.

Pour le pigment, on prépare sous agitation à l'IKA, dans un bécher de 500 ml, une dispersion à 40 % de TiO₂ dans un mélange eau butylglycol (9% en poids). On ajuste le pH à environ 10 avec KOH (10 mol/l) et l'on mesure la viscosité Brookfield (Rv3 50tr/mn). Par adjonction d'acide nitrique (1 mol/l) on diminue le pH et l'on mesure la viscosité Brookfield.

Pour la résine de broyage on réalisera une solution aqueuse contenant 18,6 % de résine cationique à 53 % d'extrait sec. On ajuste le pH de la solution avec KOH à environ 10 et l'on mesure la viscosité Brookfield (Rv3 et 50 tr/mn). Par addition d'acide nitrique, on diminue le pH et l'on mesure pour chaque valeur obtenue la viscosité Brookfield.

Pour la pâte pigmentaire, on diminue le pH de la pâte avec l'acide nitrique et l'on mesure la viscosité Brookfield pour chaque valeur obtenue.

b) résultats:

<i>Solution contenant l'oxyde de titane et le butylglycol.</i>										
pH	9,6	9	8,5	8	7,5	7	6,4	5,5	5	4
Viscosité Brookfield en cp	36	112	350	546	670	672	526	200	86	34

Pâte pigmentaire

pH	8,3	6,9	6,6	5,7	5,5	5,3	5	4,9	4,7	4,5	4,3	4	3,6	3,4	3
Viscosité en cp	916	896	916	1040	1200	1300	1830	2980	3830	4900	6430	7120	10000	9280	304

Solution aqueuse contenant la résine de broyage

pH	9,5	8,9	7,2	6,1	5,6	5	4,5	4	3,7	3,4	2
Viscosité en cp	366	364	364	364	384	412	506	960	1720	2660	130

IV 312 Comportement des pigments dans la peinture.

Pour étudier le comportement des pigments dans les peintures électrodéposables, nous avons réalisé différents enrobages à partir de différents types de réactifs afin d'éviter leur comportement vis-à-vis de la résine. Pour enrober les pigments nous avons fait appel à des techniques de fabrication qui sont du domaine du secret de fabrication de la société Tioxide. Nous ne pourrions donc donner aucun détail sur cette partie sans l'accord de la Société TIOXIDE EUROPE.

Pour chacun des pigments obtenus, nous avons réalisé une pâte pigmentaire dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau

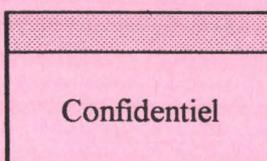
Pigments	E	F	G
Prise d'huile de lin	18	22	24
ES en %	60,8	57	56,4
Viscosité Brookfield en cp	1580	3590	3900
Viscosité DIN 4	135	332	380
pH	8,5	8,5	8,5
Densité	1,56	1,52	1,49

Caractéristiques du bain

Sédimentation en mg/h	36	62	74,5
pH	6	6	6
Conductivité en mS	1820	1850	1870

IV.3 INFLUENCE DU TYPE D'ALUMINE SUR LES PERFORMANCES D'UNE PEINTURE ELECTRODEPOSABLE.

Pour réaliser les enrobages des pigments du plan d'expériences, nous avons utilisé les réactifs contenu dans le tableau ci dessous.



Dans un réacteur de 150 litres, on incorpore 6 kg d'un slurry d'oxyde de titane que l'on chauffe à la température X1. On introduit 1 % en poids d'alumine acide pendant 30 minutes ce qui réduit le pH (1,4) de la solution. Le slurry est mûri pendant 30 minutes à la température X1. On ajoute pendant 30 minutes une solution d'alumine basique. Simultanément à cette addition, on maintient le pH à 7,8 où on l'amène à 10,8 par ajout d'acide sulfurique (pH 7,8) ou de soude (pH 10,8). On neutralise par addition d'acide sulfurique la solution pendant un temps X3.

Après la neutralisation, le slurry est filtré sur Büchner sous vide. On évalue la teneur en sels solubles en mesurant la résistivité de l'eau de lixiviation. On arrête la lixiviation lorsque l'on atteint une résistivité de 200 à 500 μ S.

Pour l'introduction de l'organique (Polyol), on redisperse dans l'eau déminéralisée le titane pour obtenir un slurry à 500 g/l de TiO_2 et on incorpore une solution aqueuse contenant 0,4 % en poids de Polyol.

Fiche d'enrobage.

Cette partie appartient au domaine du secret de fabrication de la société Tioxide Europe.

V CONCLUSION GENERALE

Notre travail avait plusieurs objectifs dont le premier dans l'ordre chronologique était d'installer pour la société Tioxide Europe un laboratoire d'électrodéposition capable de reproduire à l'échelle du laboratoire les problèmes posés par l'application d'une peinture électrodéposable dans le milieu industriel.

L'utilisation de cette installation nous a ensuite permis de mettre en évidence l'influence de la nature de l'oxyde de titane sur les performances d'une peinture électrodéposable. Nous avons ainsi observé que l'utilisation d'un pigment enrobé d'alumine dans ce type de système permet d'améliorer en termes de sédimentation, de brillant et de pouvoir de pénétration les qualités de cette peinture. Nous avons également constaté que l'oxyde de titane avait aussi une influence sur les propriétés de stabilité et de rhéologie des pâtes pigmentaires.

Nous avons, dans un deuxième temps, caractérisé les principales matières constituant les pâtes pigmentaires employées dans les peintures électrodéposables, à savoir la résine de broyage et l'oxyde de titane.

Nous avons étudié, par approche bibliographique, le mode de fabrication des résines époxydes utilisées dans ce type de système. En nous basant sur ces connaissances nous avons examiné l'influence de la dilution et des électrolytes sur les propriétés rhéologiques des résines époxydes.

Nos conclusions en ce domaine sont de 2 types :

1°) La résine se présente sous la forme d'une émulsion eau/huile qui se transforme au point d'inversion en une émulsion huile/eau par dilution à l'eau. Par une analyse à l'aide d'un viscosimètre de type "carrimed", nous avons montré que la résine était un liquide newtonien quelque soit son état de dilution.

2°) La présence d'électrolytes a pour effet, à partir d'une concentration appelée critique de coagulation, de rendre la résine hydrophobe par un mécanisme d'écrantage des charges portées par le polymère. Nous avons également constaté, que suivant la valence de l'électrolyte, la concentration critique de coagulation variait. Une augmentation de cette valence entraîne une diminution de la concentration critique de coagulation. L'origine de ces électrolytes étant liée à la nature des acides et des bases utilisés dans le cycle de neutralisation, nous avons montré qu'il était préférable d'utiliser un acide et une base donnant après neutralisation des électrolytes de valence 1 afin d'accroître la concentration critique de coagulation.

Une étude plus approfondie de l'influence de la résine nous a permis, dans un troisième temps, de montrer que l'interaction résine/solvant était un paramètre fondamental dans la compréhension des propriétés de dispersion et de stabilité du liant (paramètres de solubilité de Hansen).

Nous avons ainsi constaté que la résine avait une affinité élevée pour les solvants polaires avec lesquels elle échangeait des liaisons ponts hydrogènes.

L'étape suivante a été consacrée à la caractérisation de l'oxyde de titane qui représente la matière la plus abondante de la pâte pigmentaire utilisée dans l'électrodéposition. Après une étude bibliographique de la fabrication d'un oxyde de titane, nous avons caractérisé ce dernier en effectuant des mesures de potentiel zêta, des courbes viscosité/pH et des mesures de sédimentation dans des mélanges solvants. Ces techniques étant actuellement les plus utilisées pour caractériser le comportement du TiO_2 dans les milieux polaires.

Nous avons ainsi observé et chiffré les différences de valeur du potentiel zêta existant entre les différents oxydes de titane ; ainsi, un enrobage à base de silice aura tendance à charger négativement le pigment tandis qu'un enrobage à base d'alumine aura tendance à le charger positivement. Des mesures électrophorétiques nous ont permis d'observer qu'un pigment enrobé d'alumine avait un point isoélectrique indépendant du taux d'enrobage déposé à condition que ce taux d'alumine soit supérieur à 2 %.

L'étude des courbes viscosité/pH grâce à une excellente corrélation avec les mesures de potentiel zêta, nous a permis d'étudier le comportement du TiO_2 dans des conditions de concentration plus proches de celles de l'application réelle.

Ces deux types de courbe nous ont permis de prouver qu'au point isoélectrique le phénomène de floculation du pigment n'apparaît pas lorsque celui-ci est en présence de résine, démontrant ainsi qu'il y avait encapsulation du pigment. Cela nous a permis de démontrer que le pigment avait une influence majeure sur la stabilité de la pâte pigmentaire.

Nous avons ensuite été amenés à étudier le comportement des pigments en suspension dans les mélanges de solvant qui sont un des autres composants des pâtes pigmentaires. Par mesure de la sédimentation, nous avons évalué l'interaction du TiO_2 avec les solvants polaires, non polaires ou peu polaires.

Dans ce cadre, nous avons fait 2 types de constatations :

1°) L'enrobage minéral modifie fortement le comportement de l'oxyde de titane en le rendant plus compatible avec les milieux de dispersion habituellement rencontrés dans l'industrie des peintures. En nous appuyant sur le concept de Hansen, nous avons constaté qu'un pigment enrobé d'alumine présentait une zone de compatibilité avec la résine. Cela nous a

permis de conclure que pour obtenir une bonne dispersion, il était nécessaire que la particule de pigment et le milieu de dispersion soient en harmonie, c'est-à-dire que les zones d'interaction soient similaires ; en effet, l'adsorption de la résine à la surface du pigment n'est pas uniquement dépendante du liant mais aussi du solvant.

2°) Le comportement de l'oxyde de titane dans la peinture varie aussi suivant la nature de son enrobage organique. L'enrobage organique permet d'accroître l'affinité du pigment avec le liant. Cependant, en rendant la surface du pigment plus compatible avec le liant, l'affinité pigment/solvant diminue. Il devient donc important de contrôler l'interaction pigment/résine et l'interaction pigment/solvant en utilisant comme enrobage organique une molécule possédant tout à la fois une affinité avec la surface du pigment, avec le solvant et avec le polymère.

Nous avons ensuite utilisé les isothermes d'adsorption pour démontrer que le pigment idéal pour électrodéposition devait, dans les conditions de pH de la pâte pigmentaire, développer une énergie de surface faible afin d'accroître l'adsorption de la résine à la surface du pigment.

L'utilisation de ces isothermes nous a ainsi permis d'étudier l'effet de la force ionique sur les mécanismes d'adsorption. En effet, une augmentation modérée de la force ionique favorise l'adsorption sur le pigment du polymère en diminuant le taux de dissociation de ce dernier. Cependant, à des concentrations élevées en polymère, on observe une diminution de l'adsorption due au fait que la résine devient totalement hydrophobe.

Grâce à l'étude des isothermes d'adsorption, nous avons constaté qu'une augmentation de la concentration en solvant avait pour effet de déstabiliser la suspension pigmentaire en diminuant l'adsorption du polymère. Ceci confirmait les résultats de Yaseen qui préconise, afin d'améliorer l'adsorption du polymère sur le solvant, d'utiliser un solvant polaire dans des proportions relativement limitées afin d'éviter une compétition entre le polymère et le solvant pour l'adsorption à la surface pigment.

Enfin, nous avons démontré que le mécanisme d'adsorption était amplifié par la présence de fonctions hydroxyles responsables de la formation de ponts -hydrogènes entre la surface du pigment et les groupements -OH- portés par la résine.

Les conclusions ci-dessus ont été confortées par une étude au microscope à transmission, qui nous a permis de confirmer le mécanisme d'encapsulation du pigment et nous a permis de mettre en évidence que la conformation du polymère à la surface du pigment était en forme de boucle.

Dans une dernière partie, en utilisant la technique des plans d'expériences, nous avons déterminé l'enrobage minéral le plus adapté aux peintures électrodéposables.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la méthode d'enrobage sur les propriétés physiques de l'oxyde de titane. Nous avons constaté que la réalisation d'un enrobage par voie acide permettait de déposer de l'alumine amorphe alors qu'un enrobage déposé par voie basique permettait d'enrober ce pigment avec de l'alumine cristallisée (pseudo bohémite ou bayerite). Nous avons constaté que, suivant le pH d'enrobage, la taille granulométrique obtenue était modifiée ainsi que l'aire spécifique et le pH du produit fini. Nous avons ainsi pu démontrer que les pigments enrobés par voie acide possédaient une taille granulométrique élevée, une surface spécifique faible et un pH relativement acide même lorsque le temps de neutralisation était relativement élevé.

Ensuite, nous avons étudié le comportement de ces différents oxydes de titane dans une pâte pigmentaire et dans le bain d'électrodéposition. Nous avons ainsi démontré que les pigments possédant un pH acide (<7) augmentaient de façon considérable la viscosité de la pâte en la rendant ainsi inutilisable de façon industrielle.

D'autre part, afin de limiter la sédimentation des peintures, nous avons vérifié qu'il était nécessaire de déposer un enrobage totalement homogène composé d'une alumine cristallisée sous la forme pseudo bohémite.

Notre travail a atteint les buts que nous nous étions fixés au départ ; ainsi :

Tioxide possède désormais un laboratoire d'applications des peintures par électrodéposition dont l'efficacité a été démontrée tout au long de cette étude. Nous avons défini la meilleure composition possible pour une peinture électrodéposable au stade industriel ; à savoir la nature des électrolytes, du solvant, de la charge de surface chimique de l'enrobage et la nature du cycle d'enrobage d'un oxyde de titane.

Les 2 industriels impliqués dans cette thèse ont maintenant un support théorique qui leur permettra par la mise en oeuvre pratique des conclusions précédentes d'optimiser les formulations existantes. Cependant, ces conclusions demeurent valables pour toutes peintures possédant les caractéristiques chimiques et physiques des pâtes pigmentaires utilisées dans l'électrodéposition.

CHAPITRE VI BIBLIOGRAPHIE

- 1 La peinture par électrophorèse.
J. CANTONNE *Galvano Organo Traitements de surface* 528 (1982) 737-741
- 2 Comportement de la cataphorèse sur les revêtements zingués.
P. BELOT *Rapport PPG* Avril (1991).
- 3 La peinture électrodéposable dans l'industrie automobile.
J. DELCOUR *Double Liaison* 389-390 (1988) 85/55-89/55.
- 4 De l'électrophorèse anodique à la cataphorèse.
J. CANTONNE *Galvano Organo Traitements de surface* 528 (1983) 97-102.
- 5 L'utilisation des résines solubles dans l'eau dans le procédé d'électrodéposition.
M.J.R. TALOR *Journée d'étude sur l'électrodéposition des peintures* (1966) 22.
- 6 Etude des mécanismes d'interaction du dioxyde de titane avec la cellulose en milieu aqueux.
J.M. METGZER *Thèse* (1989) Mulhouse.
- 7 Influence du pigment d'oxyde de titane sur la durabilité des films de peinture.
D. HUCHETTE, L.A SIMPSON *AFPTV Nice* (1985) 135 -150.
- 8 La floculation des pigments minéraux en fonction de la surface du pigment, réaction acide ou basique.
H. SANDER *AFPTV Nice* (1987) 119-127.
- 9 Le pigment d'oxyde de titane est-il utilisé efficacement.
D. HUCHETTE *AFPTV Nice* (1987) 41-52.
- 10 Performance of selected tioxide pigments in two electrodeposition systems.
Tioxide international (1971) D.8553.
- 11 Electro-painting.
R.L. YEATES *Second edition Robert Draper LTD* (1970).
- 12 On the influence of surface treatment of titanium dioxide pigments on electrocoating.
H. RECHMANN *J. Oil and Colour Chemist Assoc.* 116 (1965) 837-878.
- 13 The electrodeposition of paint.
F. HOLZINGER *Paint technology* 30 (1965) 26-30
- 14 L'influence du rapport pigment/liant sur les conditions d'électrodéposition des peintures.
C. ROBU XV *FATIPEC* (1980) 221-226.
- 15 Electrophoretic coating for cathodic deposition.
S. C. GUPTA, M. C. SHUKLA *Paintindia* 38 (1989) 21-28.

- 16 Etude du mécanisme de l'électrodépot anodique de polymères sur des électrodes de fer et de platine.
C. LAFFARGUE *Thèse* (1975) Strasbourg.
- 17 Liant résineux dispersible en milieux aqueux à l'aide de groupes sels cationiques et application à l'électrodéposition.
S. LESLIE, J.F BOSSO *Brevet* 79211385 PPG. IND. (1980).
- 18 Process for preparation of cationic resins.
M. WISMER *European Patent* PPG. IND. (1983).
- 19 Waterborne coatings for the automotive industry.
J. NEIMANN *Progress in organic coating* (1992) 189-203.
- 20 Electrodeposition of hight gloss white finishes.
G. LANDON *Paint Technology* 30 (1966) 42-47
- 21 Cataphorèse HOECHST
M. D. MILLON *Surface* 174 (1982) 31-36.
- 22 Electrodeposition cationique de polymère à partir d'émulsion aqueuse.
F. SCHUE *L'activité Chimique* (1993) 61-105.
- 23 Mise en oeuvre des polymères hydrosolubles.
J. PARMENTIER *Double liaison* 296 (1980) 395-404.
- 24 Développement de la technique du point d'écoulement de Daniel.
D.G DOWLING *Tioxide report* F2/3(1976).
- 25 Détermination de la composition des bases de broyage pour les disperseurs à haute vitesse.
F. DANIEL *Journal of Paint Technology* (1966) 1-21.
- 26 Commentaire Personnel
Mr SCHMITT *PPG ind.*
- 27 Phénomènes électriques dans le mécanisme de l'électrodéposition.
J. P. NETILLARD *Double liaison* 176 (1970) 59/225-67/223.
- 28 Co-dispersion and co-deposition of pigments and binders in electrocoating.
G. BREWER *Pigment and resine technology* (1984) 4-7
- 29 Physics of high film build cathodic electrocoating
H.J. STREIBERGER *J. Oil and Colour Chemist Assoc.* 11 (1990) 454-459.
- 30 Electropaint substrate interaction.
C. SCHOFF *FATIPEC* (1990) 53-60.
- 31 Synthese and properties of cationic amine epoxy adducts and thier use in electrodeposition.
C. P. YANG *Journal of Applied polymer Science* 49 (1991) 1092-1105.
- 32 Place of polybutadienes in cathodics electrocoating paint.
A. TOTH XV *FATIPEC* (1980) 190-205.
- 33 Les résines epoxydes.
D. C. MILES *Dunos Paris* (1968) 85-89.

- 34 Film formation, components and appearance.
Z. W. WICKS, Jr FRANK, N. JONES S. PETTER PAPPAS *Organic Coatings Science and technology* 1.162-187
- 35 Organic polymer chemistry.
K. J. SAUNDERS *Secon Edition Chapman and Hall*
- 36 Introduction to Paint Chemistry and principles of Paint Technology
G. P. A. TURNER *Third Edition Chapman and Hall*
- 37 Cathodic electrodeposition.
M. WISMER *Journal of coating Technology* 54 (1982) 35-44.
- 38 Produits résineux à chaînes allongées par une composé mercapto et leur utilisation en électrodéposition..
Brevet PPG 8021075-(1980).
- 39 Etude de blocage et de déblocage des fonctions isocyanates sur des molécules modèles.
J. BROSSAS *AFPTV Nice* (1989) 145-154.
- 40 Viscosimètre rhéomètre.
J. BOUTON *AFPTV Nice* (1989) 66-80.
- 41 Les solvants.
J. ROIRE *Collection Contribution à la connaissance des peintures et des industries de dispersion*
- 42 Liants carboxyles pour peintures hydrodiluable
R. MANN *XIII AFTPV La baule* (1979) Page 181-185
- 43 Interaction en milieux aqueux entre polymères en solution et dispersion
A. REVILLON *FATIPEC* (1990) 41-51.
- 44 Initiation à la rhéologie
G. COUARRAZE, J. L. GROSSIORD *Editeur Lavoisier*
- 45 Domaines pratique d'utilisation des résines solubles à l'eau.
C. MARTIN *Journée d'étude sur l'électrodéposition des peintures AFPTV* (1966) 16-21.
- 46 HandBook of Chemistry and Physic.
R. C. WEASS *CRC Press* (1979-1980)
- 47 Introduction to colloid and surface chemistry.
D. J. SHAW *Principal lecture in physical chemistry, department of chemistry and biochemistry Liverpool Polytechnic BUTTERWORTHS* Third edition (1980).
- 48 The importance of stress driven process in coating performance.
BELL *FATIPEC XX* (1990) 255-266.
- 49 Une méthode de prédiction de la solubilité des résines dans les solvants et leurs mélanges.
P. HUYSKEN *Double Liaison* (1987) 313/35-318/40.
- 50 Quantitative polymer solubility maps
J. RAMSBOTHAM *FATIPEC* (1989) 567-571

- 51 Application des paramètres de solubilité à la formulation des peintures.
P. LEGRAND *XVII AFPTV Nice* (1987) 24-32.
- 52 Solubility parameters for film.
H. BURRELL *Official Digest* (1955) 726-758.
- 53 The solubility of non electrolytes.
HILDEBRAND AND SCOTT *Renold Publishing Corp. New York* (1949) 129-361.
- 54 Limitation in applicability of the concept of solubility parameter
L. BRANDS BRUYS *Progress in organic coating* **20** (1992) 190-205.
- 55 The three dimensional solubility parameter key to paint component affinities I
C. HANSEN *Journal of Paint Technology* **39** (1967) 104-117.
- 56 The three dimensional solubility parameter key to paint component affinities II
C. HANSEN *Journal of Paint Technology* **39** (1967) 505-510.
- 57 The three dimensional solubility parameter key to paint component affinities III
C. HANSEN *Journal of Paint Technology* **39** (1967) 511-516.
- 58 Solubility parameters and coating.
C.M. HANSEN *European Coating* **5** (1994) 305-317.
- 59 Contribution à l'étude des résines alkydes hydrodiluable. mise au point de peintures acryliques brillantes.
P. GUERIN *Thèse Mulhouse* (1987).
- 60 Solubility parameters applied of sedimentation of pigment.
R. EISSLER *Journal Of Paint Technology* **548** (1970) 483-489.
- 61 Application of concepts solubility parameter and pigment charge.
A. VINTHER *Chimie des Peintures* **34 10** (1971) 362-372.
- 62 TiO₂ in solvent blends
M. YASEEN *European Coating* **5** (1991) 200-295.
- 63 Application of Acid/Base concept.
P SORENSEN *Journal of Paint Technology* **47 602** (1975) 31-39.
- 64 Paint flow pigment dispersion.
T. C. PATTON *Baker Castor Oil Compagny, Bayonne, New Jersey* 320-333.
- 65 Hydrogen bonding, key to dispersion
G. STEPHEN J. *Oil and Colour Chemist Assoc.* **65** (1982) 191-198
- 66 TiO₂ pigment technology.
J. H. BRAUN *Progress in organic coating* **20** (1992) 105-138.
- 67 Fabrication et propriétés générales de l'oxyde de titane.
Tinfo Tioxide Europe. (1989) 1-14.
- 68 Pigment revetu d'alumine et / ou de silice poreuse et de silice dense.
Brevet Dupont de Nemours 7516806 - (1976).
- 69 Process for preparing pigmentary titanium dioxide.
European Patent Dow Chemical Compagny 88100658.9 (1988).

- 70 Investigation into the mechanism of coating pigment.
P.B. HOWARD *Tioxide Report Part VI* (1973)
- 71 Atlas d'équilibres électrochimiques
M. POURBAUX *Gauthier Villars Paris* 169-173.
- 72 The mechanism of coating part V vol I
P. B. HOWARD *Tioxide Report* (1972)
- 73 Coated titanium dioxide pigment.
T. PICKERING *Tioxide Patent BE 842086* (1977).
- 74 Dispersion of pigments.
T. PICKERING *Tioxide Patent GER 2824416 1*(977).
- 75 Dispersion of pigments.
J. WILKINSON *Tioxide Patent UK 1587994* (1976).
- 76 Commentaire Personnel
M^{me}. DEMOSTHENOUS *Tioxide Europe*
- 77 Pigment surface coating.
J. SCHRODER *European Coating 1* (1988) 7-23.
- 78 Surface Studies of titanium dioxide pigments
T. LOSOI *Journal of Coating Technology 776* (1989) 57-63
- 79 Charges at the TiO₂ aqueous solution interface
S. G. J. HEIJMAN *XIX FATIPEC* (1988) 257-267.
- 80 An investigation into some factors affecting electrophoresis measurement of aqueous pigment suspensions.
F. W. H *Tioxide Report D9133gc* (1981)
- 81 Analyse de l'adsorption d'ions et d'acides polyacryliques dans les dispersions aqueuses de dioxyde de titane.
A. FOISSY *thèse Besançon* (1985).
- 82 Potentiel zèta des émulsions.
P. DEPRATEARE M. SEILLER *Galénica 5* 373-402.
- 83 Mécanisme d'adsorption de polymère et de copolymère sur les oxydes métalliques.
J. F. LI *Thèse Mulhouse* (1988).
- 84 Zeta potentiel in colloid science.
R. HUNTER *Academic Press* (1981) 61-63.
- 85 Etude du mécanisme d'interaction de la cellulose avec la calcite en milieux aqueux.
P. FIMBEL *Thèse Mulhouse* (1984).
- 86 Dispersion of powders in liquids.
G. D. PARFITT *British titan product compagny LTD Billingham Teeside* (1969).
- 87 Surface, interface and colloids. principles and applications.
D. MYERS *VCH publishers,inc* (1990).

- 88 Etude de l'adsorption de polyélectrolytes sur le dioxyde de titane et le carbonate de calcium en présence d'ions mono et divalents.
J. M. LAMARCHE *Thèse Besançon* (1989).
- 89 A study of surface properties of coated titanium dioxide pigments by electrophoresis.
D. PARFITT *J. Oil and Colour Chemist Assoc.* **54** (1971) 356-362.
- 90 Influence of inorganic adsorbates on the electrical double layer of mineral oxides in aqueous solution and especially the case of titanium oxide part III
A. GIBB *Wageningen Agricultural University*. (1988).
- 91 La barbotine de coulage -Les mécanismes de la défloculation II
G. BAUDER *Bulletin de la société française des céramiques* **754**(1981) 717-723.
- 92 The zero point of charge of alpha-alumina.
J. A. YOPPS *Journal of Colloid Science* **19** (1964) 61-71.
- 93 Adsorption of potential determining ions at aluminium oxide-aqueous interface and point of zero charge.
H. SADEK *journal electroanal. chem.* **27** (1970) 257-266.
- 94 Electrokinetics of titanium dioxide.
D. N. FURLONG *Colloid Interface Science* **653** 548-554
- 95 Polyethyleneglycol adsorption at the TiO₂-H₂O interface.
M. PANDOU, B. SIFFERT *Colloid and Surface* **24** (1984) 159-172.
- 96 Assesment of dispersion
S. TATSUO *journal of coating technology* **51/ 657** (1979) 79-85
- 97 Colloidal dispersions. Electrokinetic effects and the concept of zeta potentiel
P. SENNETT *Ind. Eng Chem* **57/8** (1965) 33-50
- 98 Les mécanismes de la défloculation I
G. BAUDER *Bulletin de la société française des céramiques* **753**(1981) 627-637.
- 99 Electrokinetic effect in Kaolin-Water, systems. The measurement of electrophoretic mobility
OLIVIER J. P SENNETT. P. *Clay and caly minerals Proc. Of 15 th Nat. Conference Pittsburg.*(1967) 345-356.
- 100 Rheology theory and application
F EIRICH *Polytechnic institue of Brooklin* **3** Academic Press (1960) 89-120
- 101 Pigment dispersion in organic solvents.
M. LIPHARD *Progr. Colloid and Polymer Sci.* (1988) 158-164.
- 102 Principles of colloid and surface chemistry.
P. C. HIEMENZ Edited by *Department of chemistry The University of Texas at Austin*
- 103 Chimie-physique des phénomènes de surface applications aux oxydes et aux silicates.
J. FRIPAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI *Collection Masson* 54-77

- 104 Pigments suspension in paint vehicles
C. PATTON *journal of paint technology* **38 / 498** (1966) 387-397.
- 105 Theory of stability of lyophobic colloids.
J. T. OVERBEEK, E.J.W VERWEY *Elsevier Publishing Compagny, Inc*
Amsterdam (1948)
- 106 Pigments, and introduction to thier physical chemistry.
D. PATTERSON eslevier, publishing co LTD (1967).
- 107 The scientific basis flocculation.
IVES K. J *Editeur Nato Advanced Study Institute E. Applied Science* **27** (1978).
- 108 The effect of adsorbed of polymers on dispersion stability
B. VINCENT *advances in colloid and interface science*, (1974) 193-277.
- 109 Multylayer from a polymer solution.
R. J. ROE *journal of chemical physics* **60, 11**,(974) 4192-4207.
- 110 Statistical theory of adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition
function, segment density distribution, and adsorption isotherms.
J. M. H. M. SCHEUTJES AND G. J. FLEER *The journal of Physical Chemistry*,
83, 12, (1979) 1619-1635
- 111 Statistical theory of adsorption of interacting chain molecules. 2. Train, Loop, and
Tail size distribution
J. M. H. M. SCHEUTJES AND G. J. FLEER *The journal of Physical Chemistry*,
84, 2, (1980) 178-194
- 112 Comportement des composés macromoléculaire en solutions.
J. P. PASCAULT, Institut National des sciences appliquées de Lyon (1991).
- 113 Etude de la conformation de tensioactifs de type copolymère blocs en solution et à
l'interface solide liquide: interaction avec le dioxyde de titane.
F.G. BADRI *Thèse Mulhouse* (1993).
- 114 Scaling theory of polymer adsorption.
P. G. DE GENNES *le journal de physique* **37** (1976) 1445-1451
- 115 A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm.
CHARLES H. GILES *journal of colloid and interface science* (1973) 766-777
- 116 Adsorption of surfactant on mineral oxide surfaces from aqueous solutions.
J.F. SCAMERHON *journal of colloid and interface science* **85** (1982) 463-
477
- 117 On the theory of polelectrolyte adsorption
F. TH. HESSELINK, *Journal of Colloid and Interface Science* **60**,(1977)448-466
- 118 Hydrated aluminas structure, preparation, properties, mechanism of formation and
ageing a literature survey
W. STURDY *British Titan Products BRD* **664** (1969)
- 119 The Role of inorganic coating reagents
J. LAWSON *Tioxide Report* **0603 a**

- 120 Surface treatment-The key to effective titanium dioxide pigment performance
J. CLARK *India Paint Conference Calcutta* (1979).
- 121 The precipitation and some properties of alumina coatings on rutile
ROCHELLE M. CORNELLE *Journal Chemistry Technology*, **30**,(1980),187-199

