

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

Olivier BILLARD

MECANISMES DU DECAPAGE DES PEINTURES PAR VOIE CHIMIQUE :

***DE LA COMPREHENSION DES PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES AU
DEVELOPPEMENT D'OUTILS D'AIDE A LA FORMULATION DE DECAPANTS***

Soutenu le 15 décembre 1998

Devant le jury composé de



Mme E. NAKACHE	Rapporteurs
Mr P. LOCHON	
Mme M. J. MARTI	Examineurs
Mrs J. M. AUBRY	
X. COQUERET	
E. KACZYNSKI	
J. P. LALLIER	

REMERCIEMENTS

Je remercie la société ELF ATOCHEM pour le support technique et financier qu'elle a mis au service de ce travail.

Que Monsieur Jean-Marie Aubry trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait confiance, et pour avoir su orienter mes travaux, grâce à son enthousiasme, sa rigueur scientifique et sa pédagogie. Je lui suis également reconnaissant d'avoir su diriger cette étude sans pour autant brider mon autonomie, favorisant mon contact avec le monde professionnel et m'engageant ainsi à étoffer sans cesse ma culture générale.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Pierre Lallier qui m'a confié ce projet de recherche. S'il a toujours accordé la plus grande attention à cette entreprise, il a également su m'impliquer dans une démarche de formateur industriel, m'initiant ainsi aux exigences de la recherche appliquée : je lui en suis profondément reconnaissant. Enfin, je le remercie pour la bienveillance dont il toujours témoigné à mon égard, et je lui prie de croire en l'expression de ma profonde sympathie.

Je remercie très vivement Madame Marie-Josée MARTI pour sa disponibilité et l'aide qu'elle m'a apportée en toutes circonstances. Au-delà de ses conseils judicieux, j'ai tout particulièrement apprécié sa manière d'appréhender les relations avec autrui, dans un perpétuel souci d'échange et de respect. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma sympathie.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Edouard Kaczynski, pour m'avoir accueilli à l'usine ICI CORONA de Valenciennes, et pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée, tant au niveau de la fourniture des peintures que de la connaissance de ce secteur d'activité.

Je remercie aussi Monsieur Dominique Jousset, de la société ELF ATOCHEM, pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble, ainsi que Monsieur Patrick MIROUX, de la société ICI CORONA, pour les conseils qu'il m'a prodigués en terme de mise en oeuvre des peintures.

Je tiens à remercier chaleureusement les étudiants du DESS de Chimie de Formulation de Lille et ceux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille qui, pour les deux promotions précédentes, ont collaboré à ce travail aussi bien sur le plan bibliographique qu'expérimental.

Ces remerciements s'adressent plus particulièrement à Mesdemoiselles ELIE, SANSON et CORBEL ainsi qu'à Messieurs MASTAIN, LEFAY, SALVIGNOL, LEGUENNEC et VALERA.

Mais être impliqué dans un projet de recherche, c'est avant tout partager la vie d'une équipe et à ce titre, je remercie sincèrement tous les membres du Laboratoire de Chimie de Formulation, pour leur sympathie et leur bonne humeur quotidienne. Ces remerciements s'adressent plus particulièrement à Messieurs Jean MARKO et Christel PIERLOT, pour leur gentillesse, pour leur expérience dont ils m'ont fait profiter, mais surtout pour leur ouverture d'esprit, qui m'a offert le plaisir de travailler dans un souci permanent d'échange et de réflexion.

Enfin, qu'il me soit donné de signifier ma profonde reconnaissance à Madame Evelyne NAKACHE, ainsi qu'à Messieurs Pierre LOCHON et Xavier COQUERET, pour l'honneur qu'ils m'accordent en acceptant de bien vouloir juger ce travail.

LISTE DES ABREVIATIONS

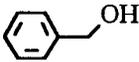
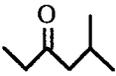
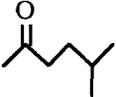
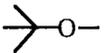
Nom	Abréviation	Formule
Alcool benzylique	ABY	
γ -Butyrolactone	γ -ButL	
Dichlorométhane	CM2	CH_2Cl_2
Diester méthylique	DBE	$\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$
Diméthylsulfoxyde	DMSO	
Ethylamyl cétone	EAK	
Méthyléthyl cétone	MEK	
Méthylisoamyl cétone	MIC	
Méthylisobutyl cétone	MIBK	
N-Méthyl-pyrrolidone	NMP	
Tert butylméthyl éther	MTBE	
Tétrahydrofurane	THF	

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
LE DECAPAGE DES PEINTURES : DU PROBLEME INDUSTRIEL A L'APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE	
I. FONCTIONS DU DECAPAGE : ANALYSE SECTORIELLE	10
I.1. Les différents secteurs d'activités	10
I.2. Grand public	11
I.3. Aéronautique	12
I.4. Bâtiment	13
II. NATURE DU DECAPAGE : CHOIX D'UN PROCEDE	14
II.1. Les méthodes thermiques	14
II.2. Les procédés mécaniques	15
II.3. La voie chimique	16
II.4. Application à un exemple concret : décapage de peintures aéronautiques appliquées sur des structures composites	16
III. LE DECAPAGE PAR VOIE CHIMIQUE : ETAT DE L'ART ET EVOLUTION DES FORMULATIONS	17
III.1. Bibliométrie : introduction au traitement statistique des données	17
III.2. Analyse géographique : les producteurs de décapants	19
III.3. Analyse des données en volume : les grandes familles de décapants et les solvants principaux	20
III.4. Analyse chronologique des données : évolution des formulations	21
IV. LES DECAPANTS CHIMIQUES : ROLE ET NATURE DES CONSTITUANTS	26
IV.1. Les décapants alcalins	26
IV.2. Les décapants acides	27
IV.3. Les décapants à base de solvants	28
V. MECANISMES D'ACTION DES SOLVANTS : STRATEGIE D'ETUDE	30
V.1. Originalité de notre démarche : de la recherche morcelée à la recherche intégrée	30
V.2. Présentation de notre démarche : étude séquencée du décapage des peintures	31
V.2.1. La peinture	
V.2.2. Interactions solvants / peinture : processus physico-chimiques mis en jeu	
V.2.3. Stratégie d'étude	
VI. PARTIE EXPERIMENTALE	37

CHAPITRE II

INTERACTIONS SOLVANTS / PEINTURES : PHENOMENES DE DISSOLUTION ET DE GONFLEMENT

I.	INTERACTION SOLVANT / PEINTURE : APPROCHE THEORIQUE	46
I.1.	Processus physico-chimiques mis en jeu : cadre de description	46
I.2.	Thermodynamique des solutions macromoléculaires : des solutions idéales aux solutions réelles	48
<i>I.2.1.</i>	<i>Enthalpie libre de mélange : condition de solubilité</i>	
<i>I.2.2.</i>	<i>Solutions macromoléculaires : écart à l'idéalité</i>	
<i>I.2.3.</i>	<i>Thermodynamique des solutions macromoléculaires : théorie de Flory-Huggins</i>	
<i>I.2.4.</i>	<i>Paramètre de solubilité de Hildebrand</i>	
<i>I.2.5.</i>	<i>Paramètres de solubilité de Hansen</i>	
I.3.	Limites des anciennes théories : introduction de nouveaux concepts	54
<i>I.3.1.</i>	<i>Limites des anciennes théories</i>	
<i>I.3.2.</i>	<i>Nouvelle théorie : approche de Huyskens et Toussaint</i>	
II.	PHENOMENE DE DISSOLUTION : CAS D'UNE PEINTURE ACRYLIQUE NON RETICULEE	59
II.1.	Dissolution du liant macromoléculaire : mesure du pouvoir solubilisant	59
<i>II.1.1.</i>	<i>Choix de la peinture et du protocole opératoire</i>	
<i>II.1.2.</i>	<i>Principaux résultats</i>	
<i>II.1.3.</i>	<i>Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand</i>	
<i>II.1.4.</i>	<i>Influence des paramètres de solubilité de Hansen</i>	
II.2.	Dissolution de films libres : tests de rupture en milieu humide	65
<i>II.2.1.</i>	<i>Choix du protocole opératoire</i>	
<i>II.2.2.</i>	<i>Principaux résultats</i>	
<i>II.2.3.</i>	<i>Influence des paramètres de solubilité de Hansen</i>	
<i>II.2.4.</i>	<i>Influence du volume molaire</i>	
III.	PHENOMENE DE GONFLEMENT : CAS D'UNE PEINTURE ACRYLIQUE RETICULEE	71
III.1.	Gonflement de films libres : choix de la peinture et du protocole opératoire	71
III.2.	Principaux résultats	72
III.3.	Interprétation en fonction de paramètres physico-chimiques	74
<i>III.3.1.</i>	<i>Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand</i>	
<i>III.3.2.</i>	<i>Influence du volume molaire</i>	
<i>III.3.3.</i>	<i>Influence des paramètres de solubilité de Hansen</i>	
IV.	CONCLUSION	82
V.	PARTIE EXPERIMENTALE	84

CHAPITRE III

MIGRATION DES SOLVANTS A TRAVERS LES FILMS DE PEINTURE : PHENOMENE DE DIFFUSION

I.	TRANSPORT DE MATIERE PAR DIFFUSION : APPROCHE THEORIQUE	97
I.1.	Diffusion fickéenne : hypothèses de base et lois de Fick	97
<i>I.1.1.</i>	<i>Première loi de Fick : introduction du coefficient de diffusion</i>	
<i>I.1.2.</i>	<i>Seconde loi de Fick : bilan de matière</i>	

I.2.	Résolution des équations de Fick : solutions mathématiques et caractéristiques du régime de diffusion	99
I.2.1.	<i>Solutions de la seconde équation de Fick : étude de quelques géométries simples</i>	
I.2.2.	<i>Caractéristiques du mode de diffusion fickéen : étude de la diffusion à travers un milieu semi-infini</i>	
I.3.	Diffusion dans les milieux polymères : écarts au régime fickéen	102
I.3.1.	<i>Les différents régimes de diffusion : classification de Alfrey</i>	
I.3.2.	<i>Le régime de diffusion cas-II : observations macroscopiques et interprétation microscopique</i>	
II.	DIFFUSION DE SOLVANTS A TRAVERS DES FILMS LIBRES : CHOIX DES METHODES EXPERIMENTALES ET DE LA PEINTURE	107
II.1.	Choix des méthodes d'investigation : avantages et inconvénients des techniques disponibles	107
II.2.	Gravimétrie et IRTF-ATR : principe et modélisation des grandeurs mesurées au cours du temps	108
II.2.1.	<i>Gravimétrie</i>	
II.2.2.	<i>IRTF-ATR</i>	
II.3.	Echantillons : films libres de peinture latex acrylique	113
III.	DIFFUSION DE SOLVANTS A TRAVERS DES FILMS DE PEINTURE : CARACTERISATION DU PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUE	114
III.1.	Approche gravimétrique : vision globale du phénomène	114
III.1.1.	<i>Evolution de la masse de solvant absorbé : nature du régime diffusif</i>	
III.1.2.	<i>Ecarts à la loi de Fick : influence du gonflement volumique à l'équilibre</i>	
III.1.3.	<i>Modélisation par les lois de Fick : mesure du coefficient de diffusion apparent</i>	
III.2.	Etude de la diffusion par IRTF-ATR : vision du phénomène au niveau d'une des faces du film	119
III.2.1.	<i>Utilisation du cristal ZnSe couplé au dispositif de mise sous pression</i>	
III.2.2.	<i>Utilisation de la cellule d'ATR en diamant</i>	
III.3.	Conclusion : compréhension du processus de diffusion et choix d'une technique d'investigation appropriée	128
IV.	DIFFUSION DE SOLVANTS A TRAVERS DES FILMS LIBRES DE PEINTURE : APPLICATION A LA RECHERCHE DE SOLVANTS VECTEURS ET DE SOLVANTS ACTIFS A L'INTERFACE	130
IV.1.	Présentation du cadre de l'étude : définitions et modèles théoriques	130
IV.1.1.	<i>Solvants vecteurs et solvants actifs : définitions</i>	
IV.1.2.	<i>Gonflement et concentration en solvant à l'interface : définitions</i>	
IV.2.	Recherche de solvants vecteurs et de solvants actifs à l'interface	133
IV.2.1.	<i>Solvants actifs à l'interface</i>	
IV.2.2.	<i>Solvants vecteurs</i>	
V.	CONCLUSION	139
VI.	PARTIE EXPERIMENTALE	141

CHAPITRE IV

SEPARATION DES ASSEMBLAGES PEINTURE / SUBJECTILE : MECANISMES DES RUPTURES ADHESIVE ET COHESIVE

I.	PHENOMENE D'ADHESION : APPROCHE THEORIQUE	151
I.1.	Adhésion entre deux matériaux : les forces en présence	151
I.2.	Nature de l'adhésion : les différentes théories	153
I.2.1.	<i>La théorie mécanique</i>	

I.2.2.	<i>La théorie électrostatique</i>	
I.2.3.	<i>La théorie de la diffusion</i>	
I.2.4.	<i>La théorie chimique</i>	
I.2.5.	<i>La théorie des couches interfaciales de faible cohésion (modèle WBL)</i>	
I.2.6.	<i>La théorie de l'absorption thermodynamique ou modèle du mouillage</i>	
II.	SEPARATION D'ASSEMBLAGES PEINTURE / SUBJECTILE : CHOIX D'UNE METHODE EXPERIMENTALE ET DES SYSTEMES ETUDIES	160
II.1.	Séparation d'un assemblage : les différentes sollicitations possibles	160
II.2.	Le pelage : géométries envisageables et principe du test	161
II.2.1.	<i>Les différentes géométries : choix d'un modèle approprié</i>	
II.2.2.	<i>Principe d'un test de pelage : définitions</i>	
II.3.	Le pelage en milieu humide : principe de la méthode et exploitation des résultats	163
II.3.1.	<i>Principe de la méthode : calcul du pouvoir pelant des solvants</i>	
II.3.2.	<i>Exploitation des résultats par la méthodologie de Schultz : modèle rhéologique</i>	
II.4.	Choix des peintures	167
II.4.1.	<i>Les peintures époxy</i>	
II.4.2.	<i>Les peintures polyuréthanes</i>	
III.	PELAGE PAR VOIE HUMIDE DE SYSTEMES BATIMENT : CAS DE LA RUPTURE COHESIVE	169
III.1.	Localisation de la rupture : fracture cohésive au sein de la couche de peinture primaire	169
III.2.	Evolution de la force de pelage avec la vitesse : effet des solvants sur les propriétés viscoélastiques du film	170
III.3.	Pouvoir pelant : interprétation en fonction des paramètres de solubilité des solvants	174
III.3.1.	<i>Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand</i>	
III.3.2.	<i>Influence des paramètres de solubilité de Hansen</i>	
III.3.3.	<i>Affinité des solvants pour le film de peinture primaire : corrélation entre différentes méthodes de mesure</i>	
IV.	PELAGE DE SYSTEMES AERONAUTIQUES : CAS DE LA RUPTURE ADHESIVE	179
IV.1.	Systèmes aéronautiques (aluminium / époxy / polyuréthane) : pouvoir pelant de solvants purs	179
IV.1.1.	<i>Localisation de la rupture : effet du temps de séchage</i>	
IV.1.2.	<i>Evolution des forces de pelage à l'air et en milieu humide</i>	
IV.1.3.	<i>Pouvoir pelant des solvants purs</i>	
IV.2.	Systèmes (aluminium / époxy) : pouvoir pelant de mélanges alcool benzylique / cosolvant	185
IV.2.1.	<i>Analyse de la force de pelage à sec : effet du temps de séchage</i>	
IV.2.2.	<i>Analyse de la force de pelage en milieu humide (cas de l'ABY) effet du temps de séchage</i>	
IV.2.3.	<i>Analyse de la force de pelage en milieu humide : mélange ABY / NMP</i>	
IV.2.3.	<i>Mélanges ABY / cosolvant : effet d'activation du cosolvant</i>	
IV.2.4.	<i>Effet d'activation : interprétation en fonction de la polarité et du caractère acido-basique des solvants</i>	
V.	CONCLUSION	197
VI.	PARTIE EXPERIMENTALE	199

CHAPITRE V

DE L'APPROCHE PHYSICO- CHIMIQUE AU PROBLEME INDUSTRIEL : OUTILS D'AIDE A LA FORMULATION DE DECAPANTS

I. COMPREHENSION DU PROCESSUS DE DECAPAGE : CAS D'UNE PEINTURE BATIMENT	207
I.1. Tests de décapage : pouvoir décapants des solvants	207
I.1.1. <i>Mesure des performances en application : mode opératoire</i>	
I.1.2. <i>Cinétique de décapage : définitions</i>	
I.1.3. <i>Efficacité des solvants : comparaison des pouvoirs décapants initial et final</i>	
I.2. Mécanisme de décapage : influence des phénomènes physico-chimiques mis en jeu	213
I.2.1. <i>Gonflement de la couche de peinture externe</i>	
I.2.2. <i>Diffusion des solvants au sein du feuil de peinture externe</i>	
I.2.3. <i>Dissolution du film de peinture primaire</i>	
I.2.4. <i>Phénomène correctif : gonflement du feuil de peinture externe</i>	
I.2.5. <i>Calcul du temps de décapage d'un solvant quelconque : équation prédictive</i>	
I.3. Mécanismes de décapage : interprétation à partir de différents paramètres physico-chimiques	224
I.3.1. <i>Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand</i>	
I.3.2. <i>Influence du volume molaire</i>	
I.3.3. <i>Influence des paramètres de solubilité de Hansen</i>	
II. SOLVANTS VERTS ET SOLVANTS EFFICACES : IDENTIFICATION PAR LA METHODE DU "SOLVENT DESIGN"	229
II.1. Choix d'un solvant efficace en décapage : propriétés physico-chimiques requises	230
II.2. Choix de solvants verts et efficaces : "solvent design"	231
II.2.1. <i>Méthode ponctuelle : recherche de solvants verts à partir des têtes de série</i>	
II.2.2. <i>Méthode systématique : recherche de solvants verts dans la famille des esters</i>	
III. VECTORISATION D'UN SOLVANT ACTIF : APPLICATION AU CAS DE MELANGES DMSO / COSOLVANT	237
III.1. Solvants vecteurs : critères de sélection	238
III.2. Mesures de gonflement : effets de synergie	241
III.2.1. <i>Gonflement des mélanges DMSO / cosolvant : résultats</i>	
III.2.2. <i>Gonflement des mélanges DMSO / cosolvant : interprétation</i>	
III.3. Mesure de temps de latence : effets de vectorisation, de synergie et de ségrégation	245
III.3.1. <i>Effet de vectorisation : corrélations gonflement / temps de latence</i>	
III.3.2. <i>Vectorisation et efficacité maximales : optimisation du mélange DMSO / benzyl éther</i>	
IV. CONCLUSION	251
V. PARTIE EXPERIMENTALE	253
CONCLUSION GENERALE	265
BIBLIOGRAPHIE	272

Labyrinthe :

1. N.m : Réseau compliqué de salles, de chemins, où l'on s'oriente avec difficultés.
2. Fig : Ensemble compliqué, où il est difficile de se reconnaître.

"Dictionnaire de l'Académie Française"

L'architecture du labyrinthe repose sur un principe simple et original. Il est constitué de pièces communiquant entre elles par l'intermédiaire de couloirs. Ceux-ci sont sans caractéristique particulière alors qu'à l'inverse, chaque pièce est unique en son genre.

Non seulement chaque pièce ne ressemble à aucune autre, mais elle contient une telle richesse qu'elle révèle en elle-même, tout un univers particulier.

La clef du labyrinthe se trouve dans cette richesse surabondante.

Charles Gangi, "Le Jardin des Hespérides"

La théorie des probabilités installe une mathématique labyrinthique dans laquelle un événement donné n'a plus de cause unique, de logique certaine, mais où divers futurs sont inégalement possibles dans le temps, devenu lui-même un labyrinthe mathématique... La découverte des ondes électromagnétiques bouleverse les principes de la géométrie : un réseau n'a plus besoin d'être rectiligne pour être efficace; quelle que soit sa forme, le temps nécessaire pour le parcourir est pratiquement constant... Les nouvelles géométries non euclidiennes sont par essence labyrinthiques; les théories modernes des catastrophes, des fractales, des oscillations, renvoient, elles aussi, au labyrinthe... La physique nucléaire et même l'optique - pourtant science par excellence de la ligne droite -, utilisent le labyrinthe comme métaphore ou comme support réel...

Toute science est désormais labyrinthique.

Jacques Attali, "Chemins de sagesse"

Alors, Thésée pénétra dans le labyrinthe...

A. T. White, "Mythes et Légendes"

INTRODUCTION GENERALE

Les fonctions des peintures sont multiples : décoration et identification d'un objet, dissimulation de défauts en surface, imperméabilisation d'un subjectile, isolation thermique, etc ⁽¹⁾... Toutefois, il en est une qui revêt une importance toute particulière : c'est la protection ⁽¹⁾. Protéger un immeuble, un avion ou une voiture en lui appliquant une peinture, c'est prolonger sa "durée de vie". Cette protection doit s'exercer vis-à-vis d'une multitude d'agressions : oxygène, eau, variations de température, irradiation solaire, pollution atmosphérique, mais aussi dégradation et vieillissement accéléré des matériaux à travers leur utilisation répétée. Par voie de conséquence, c'est sur la peinture que se reportent les agressions du milieu ambiant. Elles réduisent la période pendant laquelle le revêtement remplit efficacement sa fonction de protection : une dizaine d'années dans le secteur bâtiment, quatre à cinq ans dans l'aéronautique ^(2,3). Afin d'assurer durablement la protection du support, l'ancien revêtement doit être remplacé périodiquement, ce qui nécessite des opérations de décapage grâce à l'une des techniques disponibles : thermique, mécanique ou chimique ⁽⁴⁾.

Les méthodes thermiques consistent à provoquer une dégradation oxydative des constituants organiques des revêtements, en les portant à des températures proches de 500 °C ⁽⁵⁾. Si elles s'avèrent très efficaces, notamment pour éliminer des peintures anciennes appliquées sur les immeubles ⁽⁶⁾, leur emploi est limité aux supports qui résistent à la chaleur. De plus, ces techniques présentent des dangers pour l'homme et son environnement, liés à la pollution générée par les gaz émis lors de la pyrolyse. Elles s'avèrent en outre relativement coûteuses, dans la mesure où elles nécessitent une étape supplémentaire d'élimination des résidus, qui subsistent sur le support après traitement par la flamme ⁽⁶⁾.

Les procédés mécaniques reposent quant à eux sur la projection d'eau ⁽⁴⁾, de glace carbonique ⁽⁷⁾ ou de diverses particules abrasives, telles que des sables de granulométrie variable, ou des média-plastiques à base de mélamine, d'urée et de polymères acryliques ⁽⁸⁾. Ces techniques permettent un décapage sélectif des différentes couches de peinture sur n'importe quel type de subjectile, par simple réglage des caractéristiques du jet d'émission (distance au support, angle d'attaque, vitesse, etc...) ⁽⁴⁾. Toutefois, le choc ainsi généré peut altérer les propriétés mécaniques du subjectile ⁽⁴⁾. Mais le principal inconvénient de ces méthodes est d'ordre économique puisqu'il réside dans la mise en oeuvre de procédés automatisés et souvent coûteux, nécessaires pour maintenir les appareils à une distance constante du support afin de réaliser un décapage uniforme ⁽⁹⁾. D'autre part, l'utilisation de ces techniques doit parfois être précédée par l'application de décapants chimiques, qui servent à ramollir des peintures particulièrement résistantes comme celles utilisées dans le secteur aéronautique ⁽⁴⁾.

Outre les inconvénients liés à l'utilisation des procédés thermique et mécanique, l'efficacité, le nombre élevé de fournisseurs, la facilité de mise en oeuvre sont autant d'avantages qui font du décapage chimique le procédé le plus utilisé de nos jours ^(1,4). Qu'ils

soient alcalins, acides ou à base de solvants, les décapants offrent, en général, un excellent compromis entre une efficacité élevée et un prix de revient modéré. Ces formulations sont aujourd'hui des mélanges complexes d'un grand nombre de constituants. Elles résultent d'une constante adaptation à des exigences toujours plus rigoureuses, tant sur le plan technologique (capacité à décapier des peintures de plus en plus résistantes) qu'au niveau des réglementations en matière de protection des utilisateurs et de respect de l'environnement.

Ce sont en effet les progrès réalisés dans le secteur des peintures et les modifications des règlements en matière de toxicité, d'inflammabilité et d'impact sur l'environnement, qui ont rendu nécessaire l'évolution des formulations décapantes. Parallèlement, c'est la mise en place de programmes de recherche, le développement de nouvelles techniques d'investigation et la réalisation de travaux fondamentaux, qui ont permis la mise au point de décapants toujours plus performants et plus respectueux des législations en vigueur. C'est donc autant au niveau du développement des formules originales que de l'approfondissement des mécanismes physico-chimiques du décapage qu'il convient de situer notre travail.

Jusqu'au milieu du vingtième siècle, des solutions alcalines et de mélanges simples de solvants (à base de benzène, de toluène, d'acétone ou d'acétate d'éthyle) étaient utilisés pour décapier les peintures ⁽⁹⁾. Ainsi, de 1915 à 1930, Ellis et Lougovoy ont breveté pour la société Chadeloid Chemical de nombreux décapants à base d'alcool benzylique ⁽¹⁰⁾ ou d'acétate de méthyle ⁽¹¹⁾. Les peintures utilisées alors étaient essentiellement formulées à base de liants cellulosiques ou glycérophthaliques faiblement réticulés, qui étaient aisément éliminés par ce type de décapants ⁽¹²⁾. Les solvants agissaient en provoquant *la dissolution du liant polymère* qui assure la cohésion du film et la peinture dissoute était ensuite éliminée par rinçage au jet d'eau.

Dès la fin des années 40, de nouveaux liants synthétiques plus résistants virent le jour et rendirent le décapage plus difficile. Il s'agissait notamment des résines époxydes pour lesquelles les premiers brevets industriels ont été déposés en 1946 ⁽¹³⁾, et des revêtements à base de liants polyuréthanes brevetés par Bayer en 1952, puis par Dupont de Nemours, Wyandotte et ICI en 1956 ⁽¹⁴⁾. D'autre part, le monde industriel prenait peu à peu conscience de la toxicité et du risque d'inflammabilité des décapants utilisés jusqu'alors. Les formulateurs cherchèrent donc à s'orienter vers de nouvelles compositions ⁽¹⁵⁾. Les travaux de Berkeley ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ démontrèrent que le dichlorométhane constituait un solvant de substitution idéal : il était bon marché, peu toxique, non inflammable et efficace sur un grand nombre de peintures. Les décapants formulés à partir de ce solvant chloré et activé par quelques pour-cent de méthanol agissaient selon un mécanisme nouveau, sur des peintures devenues beaucoup plus résistantes en raison de leur structure chimique et de leur degré de réticulation. Ils provoquaient en effet *le gonflement du feuil*, ce qui entraînait la formation de cloques et d'écailles en surface. On observait alors le décollement de la peinture et sa fragmentation, qui permettaient son élimination par simple

rinçage. Afin d'expliquer ce mécanisme, Kuentzel ⁽¹⁹⁾ puis Berkeley ⁽¹⁸⁾ proposèrent de décrire le processus global de décapage à travers la succession de différentes étapes élémentaires. Selon eux, le dichlorométhane diffuserait rapidement à travers la matrice polymérique du liant, grâce à son faible volume molaire ($V_M = 55 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), et provoquerait son gonflement. Les contraintes mécaniques résultantes contribueraient à la rupture des liaisons adhésives avec le subjectile, ce qui provoquerait le décollement du feuil. Toutefois, cette interprétation n'expliquait pas la fonction du méthanol, dont la présence augmente sensiblement l'efficacité du décapage. Si cette description demeurait incomplète, elle possédait le mérite d'établir, pour la première fois, les bases d'*une approche séquencée du décapage*.

C'est en 1970 que Fox et Robinson ont fourni une explication du rôle joué par le méthanol ⁽²⁰⁾. Ce solvant possède en effet une énergie cohésive importante et ne pourrait diffuser à travers le film de peinture que sous forme d'agrégats moléculaires de volume élevé. En étudiant son spectre infrarouge, Fox et Robinson mirent en évidence un épaulement à 7000 cm^{-1} , caractéristique de molécules individuelles de méthanol. Ils montrèrent ensuite que l'addition de dichlorométhane permet de dissocier les agrégats moléculaires et d'augmenter la proportion de monomères. Or, ces molécules de faibles tailles diffuseraient plus rapidement à travers le film jusqu'au support, où elles faciliteraient la rupture des liaisons adhésives grâce à leur polarité élevée. L'efficacité du mélange dichlorométhane / méthanol est supérieure à celle de chacun de ses constituants purs. Ces résultats ont introduit une notion fondamentale dans la compréhension des mécanismes d'action des solvants : celle de *synergie*.

À la même époque, Baburao s'inspira des travaux de Berkeley pour donner un nouvel essor à l'étude du décapage par des mélanges de solvants ⁽²¹⁾. S'appuyant sur le principe d'une approche séquencée, il développa un ensemble de techniques expérimentales très simples qui lui permirent de caractériser chaque étape élémentaire du processus global. Ainsi, il réalisa des tests de décapage à l'échelle du laboratoire pour évaluer l'efficacité des solvants, il étudia la dissolution du liant polymère en réalisant des spectres infrarouges de la peinture dissoute, et il analysa l'étape de diffusion des solvants en suivant visuellement l'effet de plastification des films ou en mesurant la différence de potentiel entre les deux faces d'un feuil de peinture traversé par un solvant conducteur. En dépit de son caractère semi quantitatif, sa démarche constituait un progrès méthodologique important : Baburao montra ainsi que la mise au point de *techniques d'investigation adaptées à chaque étape unitaire du décapage*, constitue une stratégie efficace pour caractériser l'ensemble des processus physico-chimique mis en jeu.

Jusqu'aux années 80, les formulations à base de dichlorométhane représentèrent la quasi totalité du marché des décapants. Mais à cette époque, de nouvelles contraintes environnementales et toxicologiques restreignirent son champ d'utilisation. Le dichlorométhane est en effet classé dans la catégorie des composés nocifs (étiqueté Xn), car il est susceptible de créer des lésions irréversibles du système nerveux chez l'homme et d'être un agent cancérigène ⁽²²⁾. À ce titre, la vente au secteur grand public de décapants contenant du

dichlorométhane est interdite en France depuis le 1^{er} juillet 1994 ⁽²³⁾. Toutefois, son utilisation est encore tolérée dans les secteurs aéronautique et bâtiment. Cependant, sa volatilité élevée ($T_{cb} = 40^{\circ}\text{C}$) est à l'origine de deux autres inconvénients. Le dichlorométhane entre dans la catégorie des composés organiques volatils (C.O.V.) que les industriels se sont engagés à réduire d'ici l'an 2000 ⁽²⁴⁾. De plus, pour la même raison, les formulateurs sont obligés d'incorporer dans leurs décapants des retardateurs d'évaporation telle que la cire de paraffine. Or, elle peut s'infiltrer dans les anfractuosités du support et poser alors deux types de problèmes : elle risque de nuire à l'adhésion des futures couches de peinture et elle peut migrer à travers les nouveaux revêtements pour créer en surface des zones d'encrassement privilégiées ^(25,26). L'ensemble de ces raisons pousse donc les formulateurs à rechercher désormais des solvants moins volatils, moins toxiques et plus respectueux de l'environnement, tels que la γ -butyrolactone, la N-méthyl-pyrrolidone (NMP) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Cette recherche nécessite une bonne connaissance des mécanismes d'action des solvants sur les peintures. Si elle a fait l'objet de nombreux articles que nous avons déjà évoqués dans le cas du dichlorométhane, elle demeure encore embryonnaire en ce qui concerne les autres solvants organiques. De plus, cette recherche engendre de nouvelles démarches expérimentales. Si le dichlorométhane reste le solvant de référence en terme d'efficacité, les formulateurs prennent conscience du parti qu'ils peuvent tirer du concept de synergie : ce n'est que l'association judicieuse de différents solvants qui pourra conduire à des mélanges d'efficacité équivalente à celle du dichlorométhane. Dans cette optique, il devient nécessaire de développer un arsenal de *tests de performances "à haut débit"*. Ces tests ont pour objectif de collecter de façon simple, reproductible et rapide, un grand nombre d'informations expérimentales sur un large éventail de solvants. Ils permettent d'identifier de manière systématique, les composés les plus efficaces. Cette démarche avait été mise en oeuvre par Valérie del Nero au cours d'une première thèse réalisée au laboratoire. Elle avait ainsi identifié une série de composés originaux, tels que les hétérocycles azotés et le benzaldéhyde, qui présentaient un "pouvoir décapant" élevé sur tous types de peintures ⁽²⁷⁾. Elle avait alors examiné la possibilité de développer des nouvelles formulations décapantes à base de mélanges mixtes eau / solvants organiques.

Notre travail s'inscrit dans la continuité de cette étude. Il a été réalisé en étroite collaboration avec le service "Physico-Chimie de l'Application" du Centre d'Applications de Levallois (CAL) de la société Elf-Atochem. Son objectif consiste à tenter d'appréhender les principaux mécanismes intervenant lors du décapage d'une peinture, en adoptant deux regards. Celui du physico-chimiste qui cherche à corréler les tests de performances à des mesures physico-chimiques plus facilement interprétables, et celui du formulateur qui souhaite disposer d'un ensemble de règles et d'outils simples, pour le guider dans la mise au point de mélanges décapants.

Dans cette optique, nous avons développé une stratégie d'étude qui repose sur la démarche suivante :

- identifier dans un premier temps les différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu et les présenter à travers une analyse séquencée du décapage;
- sélectionner ensuite une peinture adaptée à l'étude du phénomène physico-chimique envisagé;
- mettre au point des techniques d'investigation, permettant d'appréhender les aspects cinétiques et thermodynamiques de chacune de ces étapes élémentaires;
- expliquer le comportement des solvants purs ou en mélanges grâce à des paramètres physico-chimiques, mais aussi à partir de leur structure chimique;
- sur la base des résultats obtenus, établir enfin des *règles prédictives* qui constitueront des guides pour la formulation de mélanges décapants plus efficaces et plus respectueux de leur environnement, et dans un dernier temps, utiliser ces outils pour optimiser nos propres mélanges de solvants.

Nous avons choisi de rassembler nos résultats dans cinq chapitres :

Le *premier chapitre* expose le cadre général du décapage. Après avoir rappelé le rôle de cette activité, les secteurs utilisateurs et les procédés mis en oeuvre, nous avons axé notre exposé sur *la présentation des décapants chimiques*. Une *analyse bibliométrique* réalisée sur un ensemble de brevets couvrant la totalité du vingtième siècle, nous a permis de retracer l'évolution des formulations décapantes, tout en intégrant des facteurs économiques, techniques et législatifs. Cette partie s'achève en fixant les exigences que doivent satisfaire les décapants de la prochaine décennie, et nous permet d'introduire notre stratégie de recherche.

Dans un *deuxième chapitre*, nous avons abordé les mécanismes d'interaction solvants / liant polymère dans le cas de deux peintures acryliques bâtiment, en utilisant différentes techniques expérimentales adaptées au degré de réticulation des peintures. Pour la peinture réticulée utilisée comme couche de finition, nous avons étudié le gonflement de films libres par des mesures de *sorption suivies par gravimétrie*. Pour le primaire d'adhésion dont la cohésion est assurée par simple interpénétration des chaînes macromoléculaires, nous avons appréhendé l'effet de dissolution à travers *des mesures de solubilité* effectuées sur le liant polymère, ainsi que *des tests de rupture pratiqués sur des films libres immergés dans des solvants*. L'ensemble de ces résultats a été interprété au moyen de plusieurs paramètres physico-chimiques reflétant l'affinité des solvants pour le liant polymère envisagé, tels que le paramètre de solubilité de Hildebrand δ_H et les paramètres de Hansen δ_p , δ_h , δ_d .

Le *troisième chapitre* présente le *phénomène de diffusion*, appréhendé à travers deux méthodes complémentaires. Des mesures de *sorption suivies par gravimétrie* nous ont servi à mesurer la quantité de solvant diffusant à travers les deux faces d'un film libre immergé dans un solvant. D'autre part, la technique d'infrarouge à transformée de Fourier couplée à un dispositif de réflexion totale atténuée (*IRTF-ATR*), nous a permis de suivre l'évolution de la concentration de solvant diffusant par une seule face d'un film libre, l'autre étant placée sur le dispositif ATR. C'est la peinture acrylique, utilisée pour les mesures de gonflement évoquées dans le précédent chapitre, qui constitue le sujet de cette étude.

Le processus de diffusion a fait l'objet d'une description au niveau moléculaire et a été modélisé sur la base des équations de Fick. Cette approche nous a conduit à calculer un coefficient de diffusion "apparent" et à mesurer une grandeur caractéristique du transport de matière : le temps mis par les premières molécules de solvant pour traverser un feuil de peinture d'épaisseur donnée. Ces résultats nous ont permis de comparer les solvants en terme de vitesse de diffusion et de relier celle-ci à des paramètres physico-chimiques tels que le volume molaire. D'autre part, ils nous ont permis d'identifier deux types de composés :

- *les solvants vecteurs*, dont le rôle est de provoquer rapidement un gonflement important du réseau polymérique du liant d'une peinture, favorisant ainsi le passage d'autres molécules;
- *les solvants actifs*, qui sont capables de diffuser rapidement et en concentration importante au sein du feuil de peinture, en vue de participer à la rupture des liaisons adhésives entre le film et le support.

Le *quatrième chapitre* est consacré à l'analyse des mécanismes intervenant lors de la *séparation des assemblages peinture / subjectile*. Des expériences de *pelage par voie humide* nous ont permis de quantifier la capacité de différents solvants purs et de mélanges à faciliter la séparation de la peinture sur le support.

Notre choix s'est porté sur deux systèmes qui diffèrent par leur mécanisme de rupture. Le premier d'entre eux est constitué par les deux peintures utilisées dans le secteur bâtiment et qui ont servi de sujet d'étude dans les précédents chapitres. La couche primaire est appliquée sur un support à base de ciment et reçoit ensuite la couche de finition. Dans ce cas, la séparation intervient au sein du primaire qui possède une faible énergie de cohésion : il s'agit d'une rupture cohésive. Le deuxième système est constitué d'un primaire epoxy et d'une couche de finition polyuréthane utilisés dans le secteur aéronautique et appliqués sur un support en aluminium phosphochromaté. La séparation intervient ici à l'interface entre le subjectile et la couche de peinture primaire : il s'agit d'une rupture adhésive.

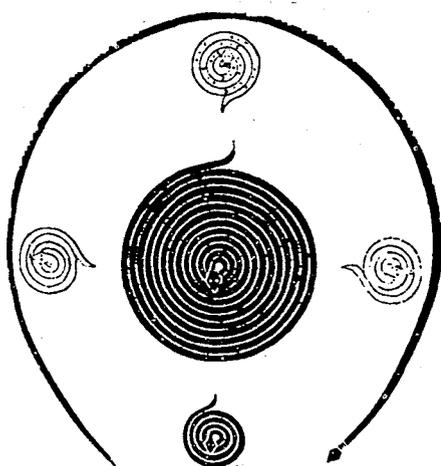
Les phénomènes mis en jeu ont été décrits à partir de la théorie thermodynamique sur l'adhésion. Quant au pouvoir pelant des solvants, il a été relié à certaines données physico-chimiques telles que leurs paramètres de solubilité, leur polarité ou leur aptitude à établir des liaisons hydrogènes.

Enfin, dans le *cinquième chapitre*, nous avons élaboré et validé des *outils prédictifs* permettant d'optimiser la formulation de décapants plus respectueux de l'environnement.

Ces outils ont été mis en oeuvre dans le cas d'une peinture bâtiment, de façon à prévoir simplement deux paramètres essentiels, concernant la performance applicative d'un solvant pur quelconque : *son mode d'action et son temps de décapage*.

Par la suite, nous nous sommes placés à l'échelle moléculaire pour tenter de développer la notion de "*solvent design*", appelée ainsi en raison de son analogie avec le "*drug design*" des concepteurs de molécules à activité thérapeutique. Dans les deux cas, on s'attache à rechercher de manière systématique, les molécules qui présentent un rapport activité / effets indésirables maximal. En matière de décapants, l'activité optimale correspond à un décapage total et rapide de la peinture, alors que les effets indésirables à minimiser sont le coût, la toxicité, le caractère inflammable et l'odeur.

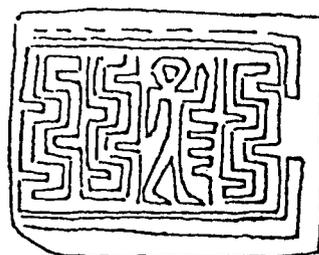
Enfin, dans le dernier volet de ce travail, nous avons appliqué les notions de solvants vecteurs et de solvants actifs à un exemple concret : *la recherche et l'optimisation de mélanges DMSO / cosolvant*. Le DMSO constitue le composé actif qui doit diffuser rapidement et en concentration importante dans le film, alors que le cosolvant joue le rôle du vecteur qui doit accélérer le passage du DMSO au sein du feuil de peinture.



*Serpents enroulés sur eux mêmes,
peinture navajo*



Jeu zoulou tracé dans le sable



*Hiéroglyphe égyptien
signifiant "maison" ou "palais"*

Comme la principale richesse de l'économie nomade résidera dans les savoirs stratégiques, donc dans les "labyrinthes" technologiques associés, celui qui connaîtra ces réseaux contrôlera la principale source de plus-values. Acquérir cette connaissance supposera bien de la ruse. D'abord, la création de ces labyrinthes en laboratoires requerra une intelligence non rationnelle, un sens élevé du "bricolage"; ensuite, il faudra de la ruse pour se les approprier en les dérobant à leurs auteurs ou à leurs détenteurs, pour découvrir des guides ou des plans, pour se protéger de la ruse des autres grâce à un réseau d'intelligence de "dimension" planétaire, mi-réseau d'espionnage, mi-dispersion de chercheurs, lesquels devront découvrir ce qui s'invente ailleurs et en même temps protéger des tentatives de vol leur propre savoir. Pour apprendre à nouer les noeuds du savoir nouveau; et à les dénouer.

Jacques Attali, "Chemins de sagesse"

CHAPITRE I

LE DECAPAGE DES PEINTURES : DU PROBLEME INDUSTRIEL A L'APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE

Le décapage d'une peinture est l'aboutissement d'une succession de décisions, d'opérations de recherche et de mise au point, qui intègrent autant de critères de coût et d'efficacité, que d'impératifs en matière de sécurité et de respect de l'environnement. En aval intervient la mise en oeuvre d'un procédé ou d'un produit destiné à réaliser l'opération même de décapage. Préalablement, le maître d'ouvrage réalise un diagnostic lui permettant d'identifier le procédé qui présente une efficacité maximale pour un risque et un investissement réduits. Ce choix doit satisfaire au cahier des charges de nature technique que le client impose au départ de l'étude, tout en respectant une législation très stricte en terme de sécurité et d'impact sur l'environnement. Enfin, en amont, des industriels travaillent à la formulation de décapants qui répondent à l'ensemble de ces exigences.

La description de ce cheminement, qui nous a conduits du problème industriel posé au maître d'ouvrage jusqu'à l'approche physico-chimique du formulateur de décapants, constitue l'objet de notre premier chapitre. Elle nous a permis de présenter le décapage des peintures à travers les différents secteurs qui font appel à cette activité et les nombreuses techniques mises en oeuvre. En focalisant notre attention sur les méthodes chimiques, nous avons ensuite retracé l'évolution des formulations décapantes au cours du vingtième siècle, et notamment des compositions à base de solvants. Nous avons alors montré quels nouveaux défis doivent relever les décapants du prochain millénaire et, en exposant notre stratégie de recherche, nous avons expliqué comment elle contribue à cette entreprise.

I. FONCTIONS DU DECAPAGE : ANALYSE SECTORIELLE

I.1. Les différents secteurs d'activités

"La peinture est une composition complexe destinée à être appliquée en couches minces sur des supports, auxquels elle apporte une fonction décorative et de protection". Cette définition extraite du "Dictionnaire des peintures et travaux de peinture" ⁽²⁾ fournit quelques indications qui permettent d'appréhender simplement et sous un éclairage concret la fonction du décapage. En tant qu'élément de finition, la peinture est directement soumise aux agressions du milieu ambiant (pollution, rayonnement U.V., gel, humidité, abrasion...) qui altèrent sa résistance et ses qualités esthétiques. Elle doit donc être soumise à un décapage périodique en vue d'appliquer un nouveau revêtement qui restituera au subjectile ses qualités d'origine. D'autre part, la fonction esthétique de la peinture justifie le fait qu'entreprendre un travail de décapage engage la responsabilité de celui qui l'exécute, car son résultat sera visible de tous : il conditionne en effet l'adhésion des futures couches de peinture et donc l'aspect décoratif du revêtement ultérieur.

Toutefois, réduire le décapage au problème de l'usure des peintures et mesurer son résultat à la qualité esthétique du futur revêtement mis en place, reviendrait à minimiser le champ d'action de cette activité et à sous estimer la nature technique des exigences auxquelles elle doit répondre. Chaque secteur d'application possède en effet une législation et un cahier des charges qui lui sont propres, et dont on devra tenir compte dans l'établissement d'un diagnostic qui conduira par la suite au choix d'un procédé, à la formulation d'un produit, puis à leur mise en oeuvre dans un contexte où la rentabilité joue un rôle prépondérant.

Les secteurs d'activités qui procèdent à des travaux de décapage sont en effet nombreux et très variés. Si on dénombre dans le monde 104 types d'industries qui ont recours à cette activité ⁽¹⁾, il existe cependant peu de données qui permettent de quantifier leur importance relative. Les seuls chiffres disponibles se rapportent à la consommation de décapants à base de dichlorométhane pour l'année 1992, par les différents secteurs d'activités américains ⁽¹⁾. Dans la mesure où ce solvant constitue la base de la majeure partie des décapants chimiques formulés jusqu'aux années 90, ces données fournissent une idée de l'origine et de la répartition des différents domaines concernés par le décapage. On peut ainsi distinguer quatre secteurs d'activités principaux (figure 1) ⁽¹⁾: le domaine grand public, l'aéronautique, le bâtiment et l'armée. Le reste correspond aux industries diverses qui réalisent des travaux de peinture, et qui procèdent à des opérations de décapage ponctuelles afin d'entretenir leur matériel et leurs locaux. Quant à la pratique du décapage dans le domaine militaire, on peut considérer qu'elle touche entre autres aux secteurs aéronautique (décapage des avions de chasse) et bâtiment (réfection des casernes). De ce fait, nous pouvons réduire l'ensemble des secteurs d'activités

qui sont concernés par le décapage à trois domaines principaux : le secteur grand public, l'aéronautique et le bâtiment. Pour chacun d'eux, nous allons présenter le décapage à travers le cahier des charges qui lui est spécifique.

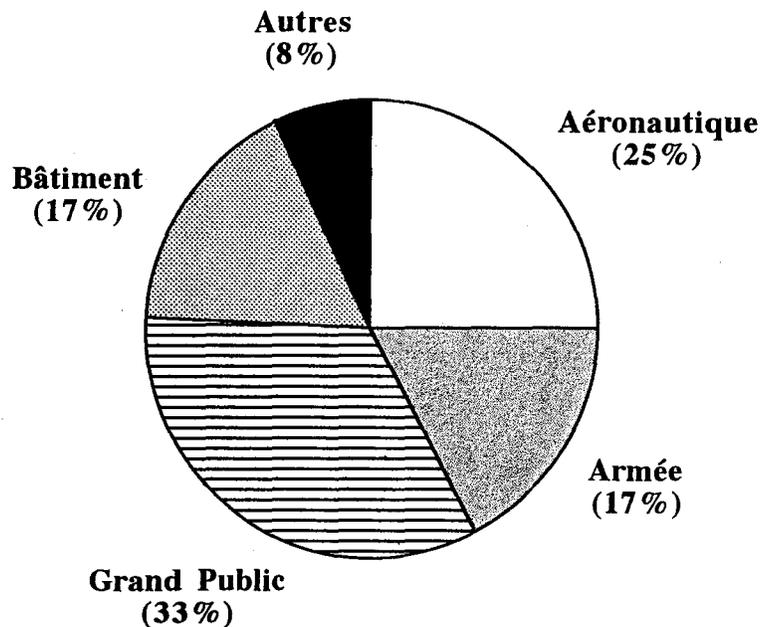


Figure 1 Consommation de dichlorométhane par les différents secteurs utilisateurs de décapants aux Etats-Unis en 1992 ⁽¹⁾

I.2. Grand public

La fonction du décapage est ici de préparer le support à une nouvelle mise en peinture afin de lui restituer ses qualités de protection et un fini esthétique irréprochable. Cette activité s'apparente à de l'entretien ou à de la maintenance et elle correspond en ce sens à une attitude répandue chez les consommateurs actuels : le coût des biens de grande consommation n'ayant cessé d'augmenter, des articles usagés qui étaient autrefois changés de manière régulière au profit de nouveaux produits, sont aujourd'hui entretenus plus longtemps de façon à prolonger leur durée d'utilisation (électroménager, meubles, ...) ⁽¹⁾.

Dans ce secteur, l'effort de recherche a porté sur l'efficacité du procédé en un temps bref, sur sa simplicité d'utilisation (réalisation de décapants en spray), sa capacité à traiter de nombreuses peintures sur une large gamme de supports (la notion de décapant "universel", très répandue pour l'utilisateur grand public, n'est pas sans poser quelques problèmes aux formulateurs...), et naturellement sur le respect des réglementations visant à réduire les risques pour l'utilisateur et l'impact sur l'environnement.

De ce point de vue, la législation française a pris des mesures qui interdisent la vente au grand public de décapants contenant des substances toxiques, nocives, inflammables et, depuis

le 1^{er} juillet 1994, du dichlorométhane ⁽²³⁾. Ce solvant est en effet étiqueté nocif (Xn) et il est considéré comme étant susceptible de créer des lésions irréversibles sur le système nerveux de l'homme ⁽²⁸⁾.

I.3. Aéronautique

Dans le cadre de l'entretien de leurs appareils, les compagnies aériennes procèdent régulièrement au décapage de leurs avions. On estime que la durée moyenne de vie d'une peinture aéronautique n'excède pas quatre ans : de ce fait, on compte en général un "revoilage" tous les quatre ans (application d'une nouvelle couche de peinture sans élimination du revêtement précédent) et un décapage tous les huit ans (cinq ans pour un Boeing 747, neuf ans pour un Airbus A300) ^(3,29). Celui-ci intervient dans le cadre de la "grande visite" où chaque appareil doit être décapé et repeint après avoir été entièrement "désossé". Indépendamment, chaque compagnie procède à l'examen périodique de ses appareils (tous les quatre mois pour Air France) afin d'identifier les avions nécessitant une intervention intermédiaire ⁽³⁾.

Il existe en effet diverses raisons qui justifient le décapage d'un avion ⁽²⁹⁾:

- des facteurs esthétiques (changement de "look", rachat de l'avion par une autre compagnie);
- des impératifs de fonctionnement (réduction des épaisseurs de peinture appliquées successivement et réduisant le passage des ondes électromagnétiques tout en alourdissant l'appareil);
- des règles de sécurité (décapage de la peinture endommagée par des impacts divers tels que des coups de foudre, ou nécessité de procéder à un décapage sélectif de façon à détecter la présence d'éventuelles microfissures sur la couche de peinture primaire).

Les compagnies aériennes ont arrêté des spécifications pour le décapage de leur flotte. Elles s'appuient sur des exigences de rendement (un avion immobilisé au sol est "improductif"), elles imposent que la surface soit décapée uniformément et surtout, que le procédé utilisé permette d'effectuer aussi bien un décapage sélectif qu'un décapage complet ⁽⁴⁾. Parallèlement, les constructeurs d'avions ont également imposé des règles très strictes, spécifiant notamment que la technique mise en oeuvre puisse être mécanisable ⁽³⁾. Pour ne pas avoir respecté les spécifications édictées par Airbus, une petite compagnie s'est vue retirer la garantie du constructeur européen pour deux de ses appareils ! ⁽⁴⁾

Outre ces impératifs, les professionnels de ce secteur sont également sensibles à la protection de leur personnel et au respect de l'environnement : les solvants utilisés traditionnellement dans les décapants chimiques aéronautiques tels que le dichlorométhane, le phénol ou l'acide formique étant dangereux pour les opérateurs et polluants pour l'atmosphère, ils sont soit menacés (CH_2Cl_2) soit définitivement proscrits ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH).

I.4. Bâtiment

Pour les professionnels du bâtiment, le décapage s'inscrit parmi les étapes fondamentales qui constituent le ravalement d'un immeuble. Cette opération répond ici à une fonction unique : il s'agit de préparer le support à une nouvelle mise en peinture car l'efficacité du décapage va conditionner l'adhérence du revêtement ultérieur. Indépendamment du procédé retenu, ces travaux sont très coûteux : ils impliquent la mise en place d'échafaudages, la nécessité de protéger au préalable fenêtres, volets, portes, châssis mais aussi les constructions voisines et surtout, ils doivent être précédés en général d'une étude sur l'imperméabilité du revêtement existant (tableau 1) ⁽²⁾. La nécessité de l'étude est conditionnée par deux facteurs : l'épaisseur de la couche de peinture présente et le degré d'imperméabilité du futur revêtement. Lorsque cette analyse démontre que le revêtement existant n'est pas imperméable, on doit alors procéder au décapage, dont le coût vient s'ajouter à celui de la remise en peinture.

		Classe du nouveau revêtement d'imperméabilité			
		I1 (fissures inférieures à 0,2 mm)	I2 (fissures inférieures à 0,5 mm)	I3 (fissures inférieures à 1 mm)	I4 (fissures inférieures à 2 mm)
Epaisseur du revêtement existant	< 300 μ m	étude préalable	étude préalable	étude préalable	étude préalable
	> 300 μ m	étude préalable	décapage obligatoire	décapage obligatoire	décapage obligatoire

Tableau 1 Dispositions générales dans le domaine du bâtiment, relatives à l'étude préalable du revêtement existant : lorsque l'étude est positive, l'ancien revêtement peut être conservé ⁽²⁾

Historiquement, la réglementation française portant sur le ravalement des façades a pris naissance dans le code civil de Napoléon 1^{er}, qui institua la garantie décennale. Cette activité fut ensuite rendue obligatoire au moins une fois tous les dix ans, à travers le décret ministériel du 26 mars 1852. Ce n'est qu'en 1958 qu'elle fut définitivement codifiée au niveau de chaque commune, lorsque fut lancée l'opération "Toilette de la France" qui visait à restaurer l'ensemble des bâtiments publics sur le territoire métropolitain ^(2,3).

C'est désormais au peintre-façadier qu'incombent à la fois l'exécution du décapage et la remise en peinture. De fait, il sera tenu comme responsable pour tout défaut détecté sur l'immeuble repeint et ce, pour une durée de dix ans. Il existe de nombreux types de défauts (bullage, lézardes, fissures,...) dont certains peuvent être directement imputés à un mauvais décapage : c'est notamment le cas de zones d'encrassement locales qui apparaissent après quelques mois sur certaines façades repeintes. Elles sont dues à la présence de paraffine

incorporée dans certains décapants pour limiter l'évaporation du dichlorométhane, et qui migre par la suite à travers les nouvelles couches de peinture. Lorsque la façade est mal nettoyée à l'issue du décapage et laisse subsister des traces de paraffine résiduelle, celles-ci créent alors au niveau de la surface des zones d'encrassement privilégiées vis-à-vis des salissures grasses contenues dans l'atmosphère ^(25,26).

Enfin, afin de protéger les utilisateurs, l'emploi de produits toxiques est prohibé même si, à la différence du secteur grand public, le dichlorométhane est encore couramment utilisé dans les décapants chimiques. En revanche, pour des raisons de sécurité évidentes, les produits inflammables sont en général évités.

II. NATURE DU DECAPAGE : CHOIX D'UN PROCEDE

Le choix d'une technique pour réaliser une opération de décapage donnée dépend de la nature de la surface à décaper, de sa forme, de sa taille et du nombre de pièces à traiter. Il en existe de trois types : thermique, mécanique et chimique.

II.1. Les méthodes thermiques

Ces procédés consistent à dégrader thermiquement les composants organiques des revêtements, au moyen d'une flamme dont la température est comprise entre 400 et 500 °C. Les résidus de la pyrolyse sont ensuite éliminés par grattage. De telles méthodes sont utilisables quel que soit le type de peinture, mais requièrent un support résistant à la température.

Mis en oeuvre pour éliminer les vieilles peintures sur les immeubles, ce procédé porte le nom de *brûlage* ⁽²⁾. Il nécessite un faible degré d'automatisation (la flamme est portée directement en contact avec la façade) mais demeure coûteux car il agit lentement.

Dans le cas des *fours* ⁽⁶⁾, cette opération nécessite une technologie plus avancée, puisque les pièces à décaper sont placées dans une enceinte confinée qui doit être isolée thermiquement du milieu extérieur. Le problème majeur de ces installations est la pollution générée par les gaz de la pyrolyse. Toutefois, il existe désormais des fours équipés de dispositifs de recombustion des gaz (à 1100 °C) qui garantissent une absence totale de rejets nocifs dans l'atmosphère; cependant, de telles températures peuvent altérer les propriétés physiques de la pièce à traiter. Par ailleurs, de récentes études ont permis le développement de fours à lit fluidisé, qui limitent les risques de pollution sans détériorer les matériaux en les portant à des températures trop élevées. La fluidisation consiste à mettre en suspension de fines particules solides et réfractaires chauffées à 450 °C dans un courant gazeux. Le lit prend alors l'aspect d'un liquide bouillonnant dans lequel sont immergées les éléments à décaper. L'ensemble de ces procédés ne permet toutefois de traiter que des pièces aux dimensions réduites.

Enfin, ces dernières années ont vu le développement des techniques de décapage par *laser* ⁽³⁰⁾. Elles consistent à concentrer sur la pièce à traiter un faisceau généré par un laser pulsé. L'irradiation de la surface conduit à la vaporisation de la couche superficielle du revêtement. Les vapeurs ainsi produites se mélangent au gaz ambiant, ce qui favorise la création d'un plasma ionisant. L'élévation de température résultante permet alors de décomposer le revêtement à éliminer. Le principal avantage de cette technique est sa sélectivité vis-à-vis des différentes couches à décaper, par réglage de la durée, de l'intensité et de la longueur d'onde des impulsions du laser. Toutefois, cette technique n'en est encore qu'au stade du développement, même si on a pu la voir à l'oeuvre lors d'opérations ponctuelles effectuées à Notre-Dame de Paris.

II.2. Les procédés mécaniques

Ils sont employés depuis de nombreuses années dans le secteur du bâtiment sous le terme générique de *sablage* ⁽²⁾. Ils consistent à projeter sur les façades des particules anguleuses qui vont éliminer la peinture par abrasion. Cette technique demeure néanmoins très agressive vis-à-vis des supports en ciment. De plus, l'utilisation d'eau afin d'éviter l'éparpillement dans l'atmosphère des particules les plus fines peut augmenter parfois le degré d'humidité des façades.

Les procédés mécaniques ont en fait surtout été développés dans le domaine aéronautique, suite aux campagnes de sensibilisation sur la protection de l'environnement et la sécurité des utilisateurs. C'est l'US Air Force (armée de l'air américaine) qui, la première, fit réaliser au début des années 80 une série d'essais afin d'évaluer l'efficacité des différentes méthodes de décapage utilisant des moyens mécaniques ⁽⁸⁾.

Aujourd'hui, les grandes compagnies aériennes utilisent couramment les procédés à *jet d'eau sous très haute pression* et les méthodes de *projection de particules média-plastiques* (mélamine, urée ou acrylique) ou de *glace carbonique* (au choc mécanique est ici associé le choc thermique des particules de glace qui viennent se sublimer à la surface du matériau traité) ^(7,8,31). Ces techniques permettent de réaliser un décapage sélectif sur n'importe quel type de subjectile, par réglage de la pression d'éjection, de l'angle d'attaque et du diamètre des particules utilisées. Elles sont sans danger pour l'environnement et consomment peu de matières premières, puisque les projectiles peuvent être récupérés et utilisés pour plusieurs opérations de décapage. Toutefois, elles requièrent un degré d'automatisation important : la nécessité notamment de maintenir l'appareil à une distance constante de la surface à décaper, afin d'obtenir un décapage uniforme, n'est pas sans poser quelques problèmes dans le cas d'un avion qui possède de nombreuses parties anguleuses ⁽³⁾. Par ailleurs, ces opérations doivent en général être précédées par l'application de produits chimiques qui servent à ramollir les couches de peinture à décaper.

II.3. La voie chimique

Le décapage chimique est le procédé le plus répandu en raison de son efficacité, mais aussi de son coût réduit, de sa simplicité de mise en oeuvre et du nombre de fournisseurs potentiels de décapants. Aux Etats Unis, il existe plus de cent sociétés qui commercialisent ce type de produits ⁽¹⁾. De façon générale, il s'agit de grands groupes chimiques qui mettent au point des lignes de décapants pour diverses applications, des entreprises du secteur des peintures qui associent à leur gamme de revêtements des produits de décapage spécifiques, ou des entreprises de moindre taille spécialisées dans la formulation de décapants adaptés à des applications très précises.

Les décapants chimiques peuvent être utilisés selon deux méthodes : par enduction ou par immersion ^(25,32). Le choix de la technique est dicté avant tout par un impératif économique. Dans le cas d'une surface verticale aux dimensions importantes, il est conseillé d'utiliser la méthode par enduction car l'installation d'une cuve de décapage serait trop onéreuse. En revanche, pour des pièces de taille réduite, on préférera la technique par immersion.

Le problème majeur lié à ces décapants est l'emploi de produits qui sont parfois corrosifs (acides), nocifs (dichlorométhane) voire toxiques (benzène), inflammables (éthers, alcools) ou encore dangereux pour l'environnement (traitement des effluents). L'art du formateur consiste alors à optimiser la formulation décapante de manière à obtenir une efficacité optimale, tout en préservant la sécurité de l'utilisateur, et en respectant les législations en matière de toxicité et de respect de l'environnement.

II.4. Application à un exemple concret : décapage de peintures aéronautiques appliquées sur des structures composites

Il existe peu d'études qui visent à identifier et à comparer les procédés de décapage susceptibles de répondre à un cahier des charges précis. Cependant, les travaux de Pierre Gauthier réalisés pour l'Aérospatiale ⁽⁴⁾, permettent d'exposer brièvement les différentes méthodes utilisables pour décaper deux peintures aéronautiques (un primaire époxy et un revêtement polyuréthane) appliquées sur des structures composites. Cette étude intègre aussi bien des critères techniques que des données économiques et logistiques, qui permettent de comparer les différents procédés envisagés (tableau 2).

Les techniques telles que la projection d'eau ou de glace carbonique et la méthode de sablage ne peuvent convenir pour une telle application, dans la mesure où leur rendement est trop faible : ces méthodes ne sont pas assez puissantes pour décaper rapidement ce type de peintures. Parmi les procédés restants, seules l'utilisation d'un laser ou la projection de média-plastique (amidon) permettent de procéder à un décapage sélectif; cette dernière méthode s'avère même sans danger pour le sujet. Par ailleurs, elles sont peu polluantes et sans risques pour

l'utilisateur. Néanmoins, la technologie du laser appliquée au décapage n'est qu'au stade de la mise au point et il est relativement difficile de se procurer des particules abrasives d'amidon. Il résulte de cette analyse que les décapants chimiques constituent encore un moyen de décapage privilégié : ils sont efficaces, faciles à utiliser, ne nécessitent pas de formation particulière des personnels, et ils sont surtout les seuls à allier des avantages économiques d'importance comme un faible coût et la présence de nombreux fournisseurs.

Cette étude n'a pas valeur de généralité; toutefois, elle illustre les avantages des décapants chimiques en termes de coût et d'efficacité, par rapport à des techniques parfois plus sélectives et plus respectueuses de l'environnement, mais qui souffrent d'un manque de développement technique et commercial. C'est donc sur la méthode de décapage par voie chimique que nous allons désormais focaliser notre attention.

PROCEDES	Chimique	CO ₂	Sablage	Jet d'eau	Média plastique	Laser
CRITERES						
Approvisionnement						
disponibilité	+	-	-	+	+	non répertorié
nombre de fournisseurs potentiels	++	--	-	--	-	
nombre de fournisseurs qualifiés	++	--	+	--	-	
Efficacité						
rendement	++	--	--	-	++	+
sélectivité	--	-	-	--	+	+
endommagement du support	--	+	+	++	-	++
Technicité						
qualification des opérateurs	++	+	+	-	+	-
stade de développement	++	-	+	+	++	-
automatisation	--	-	-	+	++	-
Pérennité						
milieu de travail	--	--	-	--	++	+
environnement	--	-	+	-	-	+
Coût	+	-	+	++	-	-

Tableau 2 Décapage de deux peintures aéronautiques (primaire époxy et revêtement polyuréthane) appliquées sur des structures composites : critères de comparaison des différentes techniques envisagées (++ : bon + : acceptable - : médiocre -- : mauvais) ⁽⁴⁾

III. LE DECAPAGE PAR VOIE CHIMIQUE :

ETAT DE L'ART ET EVOLUTION DES FORMULATIONS

III.1. Bibliométrie :

introduction au traitement statistique des données

Le rôle du formulateur de décapants est de concevoir des produits efficaces, économiques, adaptés à un cahier des charges de nature technique, respectueux de l'environnement et des utilisateurs, mais également innovants, dans la mesure où les droits sur

la propriété industrielle garantissent l'exclusivité des inventions à leurs propriétaires et les protègent des copies ou des contrefaçons. A l'origine de son travail, le formulateur doit donc se livrer à une étude méthodique et rigoureuse des produits existant sur le marché. Il dispose à cet égard de sources d'informations détaillées qui sont les brevets. Ces documents qui sont régis par des organismes spécifiques à chaque pays (l'INPI ou Institut National sur la Propriété Industrielle en France), permettent d'identifier chaque invention à travers sa description, sa date de dépôt, ses auteurs et, éventuellement, la société qui les emploie.

Afin de rendre compte de l'état de l'art pour un secteur d'activité donné, il n'est pas nécessaire de recenser la totalité des brevets qui s'y rapportent. En sélectionnant un ensemble de départ suffisamment vaste, couvrant une période assez étendue, on peut ainsi dégager des tendances très claires qui reflètent à coup sûr l'évolution réelle du secteur envisagé. Ce travail repose sur une analyse statistique des informations qui permet alors de proposer, soit une image figée du marché à un instant donné qui conduit à l'identification des produits "phares", soit la part de marché représentée par un produit au cours du temps et qui retranscrit l'évolution du marché par secteurs.

Disposant d'un ensemble de 350 brevets qui portent exclusivement sur le décapage des peintures et qui couvrent la presque totalité de ce siècle (de 1910 à nos jours), nous avons procédé à ce type d'analyse en concentrant notre attention sur divers champs d'informations (pour plus de détails, consulter la partie expérimentale de ce chapitre) :

- la date des brevets;
- leur nationalité;
- les sociétés déposantes;
- leur composition (nous avons répertorié les solvants ou cosolvants présents à hauteur de 20 % ou plus dans les formulations).

Le traitement statistique de ces données couplée à l'analyse détaillée de quelques brevets pertinents, nous permet d'offrir une vision générale de l'évolution des formulations décapantes au cours de ce siècle.

N°	Année	Pays d'origine	Société déposante	Solvants principaux	Solvants secondaires
5232515	1991	Etats-Unis	Arco Chemical Technology	NMP (10-60)	acétates (20-70)
5106525	1991	Etats-Unis	Arco Chemical Technology	γ -butyrolactone (20-60)	eau butanol
4266810	1991	Japon	Idea K. K.	DMSO acétone	
2683541	1991	France	Casco Nobel France	NMP DMF γ -butyrolactone	
524826	1991	Etats-Unis	Brent Chemical International	NMP (45)	alcool (30)

Tableau 3 Extrait du tableau figurant dans la partie expérimentale de ce chapitre et concernant les brevets déposés sur les décapants pour peintures : date, nationalité, société déposante et principaux solvants utilisés (pourcentage volumique)

III.2. Analyse géographique : les producteurs de décapants

Les brevets relatifs aux décapants sont principalement déposés dans 3 zones géographiques : les Etats-Unis, le Japon et l'Europe (figure 2). Nous précisons néanmoins que notre analyse surestime la part des brevets américains, dans la mesure où les brevets antérieurs à 1970 sont extraits d'un document unique, portant exclusivement sur le marché américain ⁽⁹⁾.

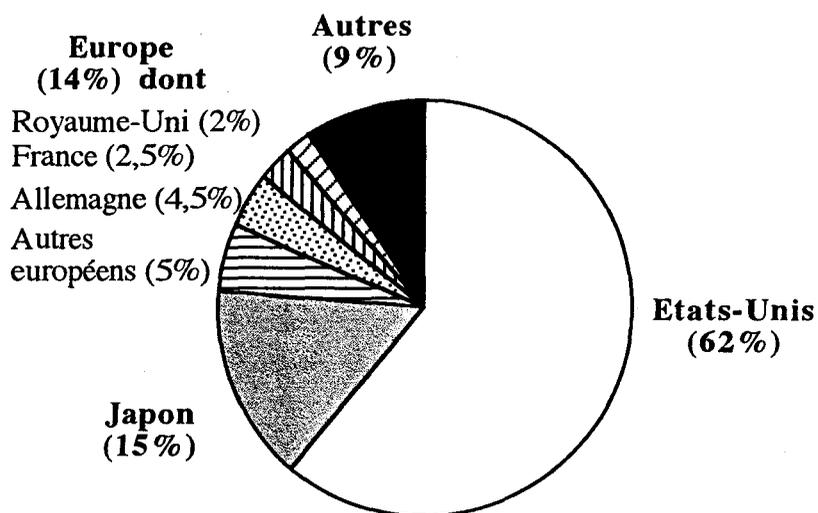


Figure 2 Répartition géographique des sociétés déposantes de brevets sur les décapants pour peinture de 1910 à nos jours

La formulation de décapants est en effet l'oeuvre des grandes multinationales du secteur de la chimie, qui ont vu le jour dans ces pays au début du siècle. La figure 3 recense les 15 sociétés ayant déposé le plus de brevets relatifs aux décapants pour peinture, depuis 1910.

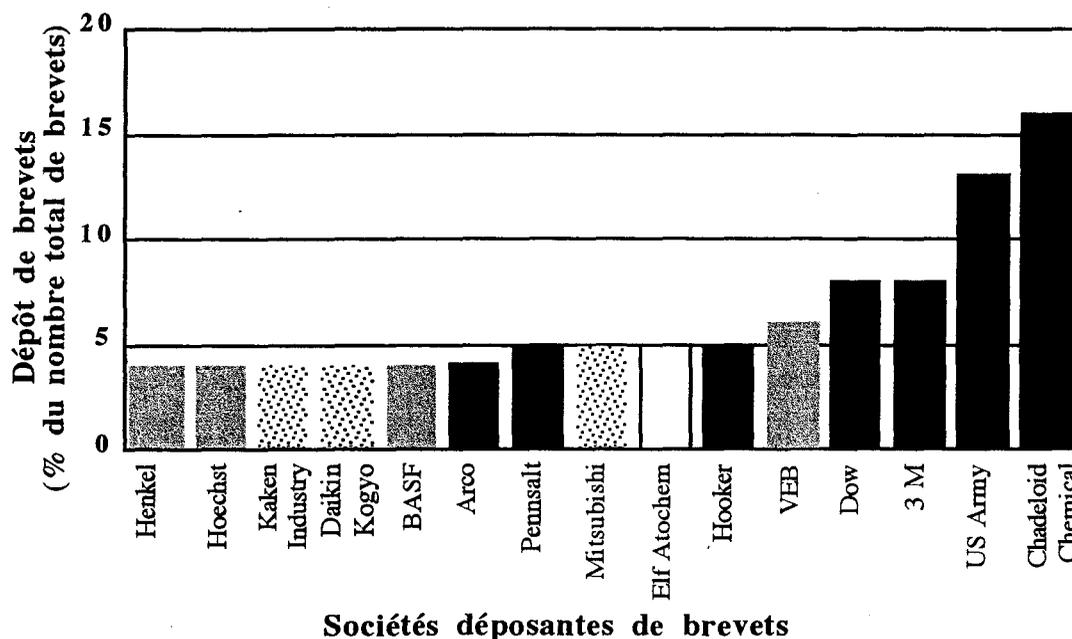


Figure 3 Principales sociétés déposantes de brevets sur les décapants pour peinture de 1910 à nos jours : américaines (■), japonaises (▨), allemandes (▩), françaises (□)

III.3. Analyse des données en volume :

les grandes familles de décapants et les solvants principaux

L'analyse de l'ensemble des brevets en fonction de la nature chimique de leur composant majoritaire permet de distinguer trois grandes familles de décapants : les compositions acides, alcalines et les formulations à base de solvants (figure 4). Les deux premières sont largement minoritaires dans la mesure où les composants qu'elles utilisent sont en général dangereux pour l'utilisateur et pour l'environnement, mais surtout trop agressives vis-à-vis des supports sur lesquels sont appliquées les peintures. Il est également vrai que la simplicité de leur formulation se prête mal à un dépôt de brevet, et leur importance économique est sans doute minorée par notre étude qui se limite exclusivement au secteur du décapage des peintures. En revanche, elles existent en plus grand nombre (également sous le terme de décapants) dans des fonctions de traitement de surface des métaux. Elles servent alors à éliminer les couches d'oxydation qui se développent à la surface des supports.

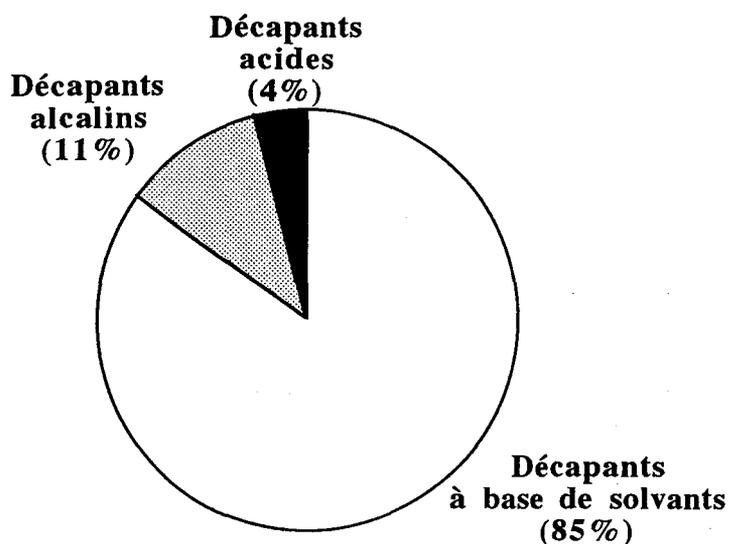


Figure 4 Nature des décapants chimiques : répartition par familles

Au sein de la famille des décapants solvantés, on peut distinguer différentes sous-catégories en fonction de la nature du solvant majoritaire (figure 5). Plus d'un quart des formulations sont à base de dichlorométhane qui reste le solvant de référence en matière de décapage. Le 1,1,1-trichloroéthane (T111) est un autre solvant chloré qui fut utilisé dans les décapants jusqu'aux années 70, mais qui a été délaissé par la suite, en raison du danger qu'il représente pour la couche d'ozone⁽³³⁾.

Le méthanol est un solvant particulier qui doit être rangé dans la catégorie des activateurs : sa polarité lui permet en effet de faciliter la rupture des liaisons adhésives à l'interface peinture / subjectile^(15-17,19). Il est fréquemment associé au dichlorométhane, ce qui explique sa présence parmi les solvants les plus cités.

Nous avons ensuite distingué un ensemble correspondant aux solvants qui composaient la majeure partie des décapants au début de ce siècle. On y trouve d'une part des composés tels que l'acétone et l'acétate d'éthyle, et des solvants aromatiques d'autre part (essentiellement le benzène, le toluène et le xylène).

Enfin, nous avons regroupé dans une dernière catégorie les composés qui s'apparentent à des solvants de substitution du dichlorométhane. La N-méthyl-pyrrolidone (NMP) et l'eau sont les plus fréquemment cités, mais on relève également la présence d'autres composés tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), la γ -butyrolactone, la diméthylformamide (DMF), la méthyléthylcétone (MEK) ou le tétrahydrofurane (THF).

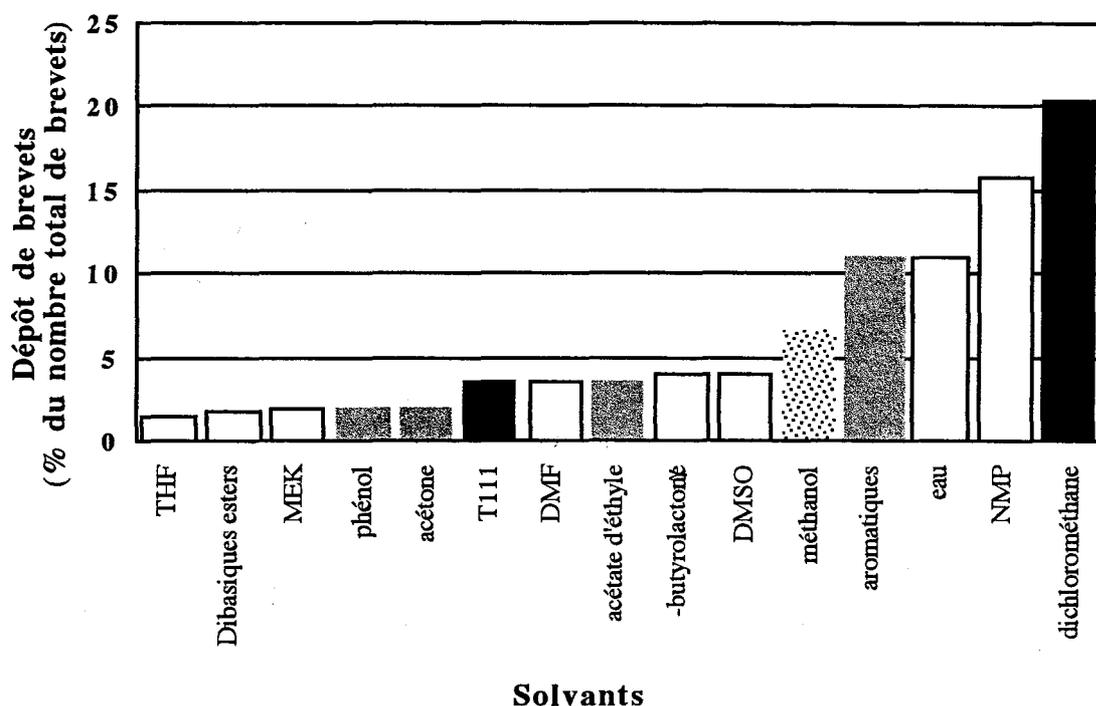


Figure 5 Répartition du nombre de brevets sur les décapants solvantés en fonction des solvants principaux : solvants utilisés dans les décapants du début du siècle (▨), solvants chlorés (■), solvants de substitution au dichlorométhane (□), autres (⋯⋯⋯)

III.4. Analyse chronologique des données : évolution des formulations

En calculant sur des périodes successives de cinq années le nombre de brevets se rapportant au décapage des peintures, on obtient une évolution qui reflète la croissance de ce marché au cours du temps (figure 6). On peut ensuite distinguer la part des brevets concernant les formulations acides, alcalines et solvantées.

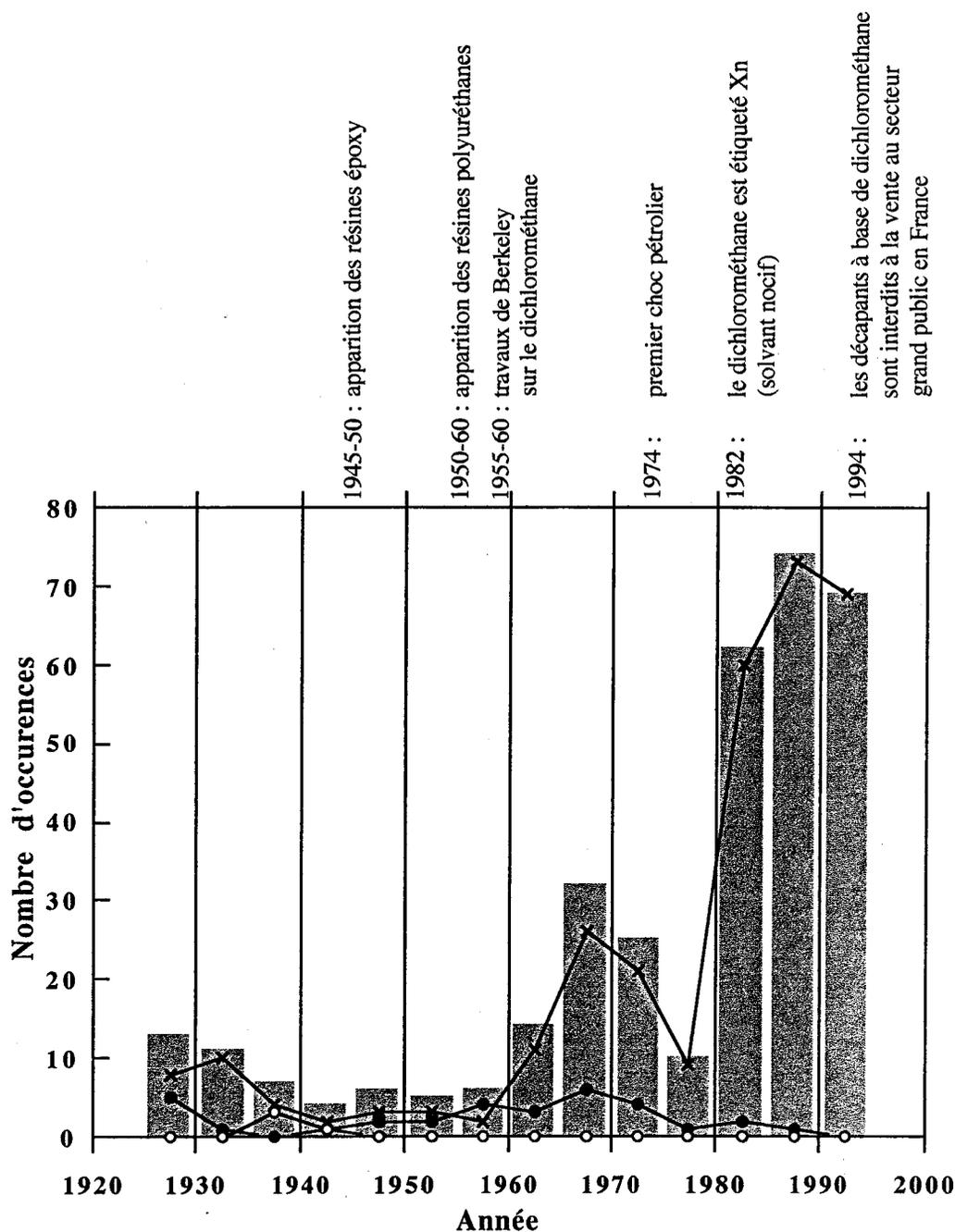


Figure 6 Nombre de brevets publiés sur les décapants peinture (■), dont ceux à base de solvants (x), de composés acides (O) et alcalins (●)

Au début du siècle, les décapants sont essentiellement des formulations alcalines ou à base de solvants. Elles décapent aisément les peintures alkydes de l'époque et, de ce fait, la demande en termes de produits nouveaux est relativement faible : l'activité de ce secteur diminue jusqu'au milieu du siècle puis se stabilise.

C'est à partir des années 60 qu'elle connaît une brusque augmentation. Cette période correspond à la reprise de l'activité économique en Europe de l'Ouest. De plus, à cette époque, des nouveaux liants synthétiques plus résistants (époxy, polyuréthanes) ^(13,14), suscitent la

recherche de décapants plus performants. Enfin, les professionnels prennent conscience des dangers que représentent les décapants acides et alcalins et se tournent vers les mélanges à base de solvants, suscitant pour ce créneau une très forte demande. L'ensemble de ces facteurs est à l'origine de nombreuses études sur la formulation de nouveaux décapants solvantés, tels que les travaux de Berkeley concernant les composés chlorés et notamment le dichlorométhane ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

Dès lors, les décapants solvantés vont représenter la quasi totalité du marché. On observe par la suite une récession à laquelle on peut donner deux raisons principales. D'une part, le choc pétrolier du début des années 70 entraîne une baisse générale de l'activité économique. D'autre part, les décapants solvantés dont l'étude a été initiée quelques années auparavant, sont désormais au point et répondent à la demande du marché.

C'est à l'aube des années 80 que l'activité de ce secteur connaît une hausse sans précédente. Des législations de plus en plus restrictives en termes de toxicité et de protection de l'environnement, tendent à interdire l'utilisation des solvants chlorés, et notamment du dichlorométhane. De ce fait, la recherche de solvants de substitution au dichlorométhane est particulièrement active durant cette période : le nombre de brevets concernant les décapants solvantés est sans cesse grandissant au cours des années 80. Pourtant, à l'horizon de l'an 2000, une nouvelle diminution semble se profiler. Afin d'expliquer cette baisse apparente de l'activité, il faut prendre en compte l'évolution spécifique du nombre de brevets relatifs à chacun des solvants majeurs que nous avons dégagé auparavant (figure 7).

Au début de ce siècle, les décapants solvantés contiennent initialement des composés aromatiques et du dichlorométhane en tant que constituants majoritaires. Si la quantité de brevets publiés à leur sujet reste constante jusqu'en 1960, elle va brusquement augmenter à partir de cette date pour le dichlorométhane. Cette augmentation est parfaitement corrélée à celle observée pour le nombre global de brevets concernant les décapants solvantés. Historiquement, ce sont les travaux réalisés par Berkeley à cette époque sur les solvants chlorés ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾, qui ont démontré que le dichlorométhane était le candidat idéal en tant que substituant aux compositions acides et alcalines, trop toxiques, et aux solvants aromatiques jugés trop inflammables. Le dichlorométhane représente alors la quasi totalité de la production de décapants et la diminution du nombre de brevets publiés à son sujet correspond à la baisse observée sur la figure 6.

Juste avant le début des années 80, le nombre de décapants contenant ce solvant chloré subit à nouveau une brusque augmentation : elle est due à l'apparition des peintures modernes qui justifie la mise au point de nouvelles formulations plus performantes. Mais cette hausse est de courte durée puisqu'au milieu de la décennie, des campagnes de sensibilisation en matière de toxicité et de respect de l'environnement vont obliger les formulateurs à se tourner vers d'autres produits. En effet, le dichlorométhane est considéré comme nocif (étiqueté Xn) en France dès 1983 ⁽²⁸⁾, puis dans toute la CEE en 1993 ⁽²²⁾, et il est enfin interdit à la vente pour le secteur grand public en France depuis le 1^{er} juillet 1994 ⁽²³⁾. Parmi les solvants de substitution, la NMP connaît un essor très important. Cependant, ce solvant est coûteux (22 FF/kg comparé à

5 FF/kg pour le dichlorométhane en 1994), irritant pour les yeux et la peau, et possède une odeur plutôt désagréable. Il est à son tour délaissé au profit d'autres solvants. La diminution du nombre global de brevets sur les formulations solvantées ne traduit donc pas une baisse de l'activité : elle est simplement due à la "perte de vitesse" de certains produits tels que le dichlorométhane. Au contraire, on peut affirmer que la recherche et le développement de nouvelles formulations décapantes, toujours plus performantes et respectueuses de l'environnement, n'ont jamais été aussi florissants. Cette démarche a donné le jour à des décapants formulés à partir de γ -butyrolactone ou de DMSO et aux formulations aqueuses.

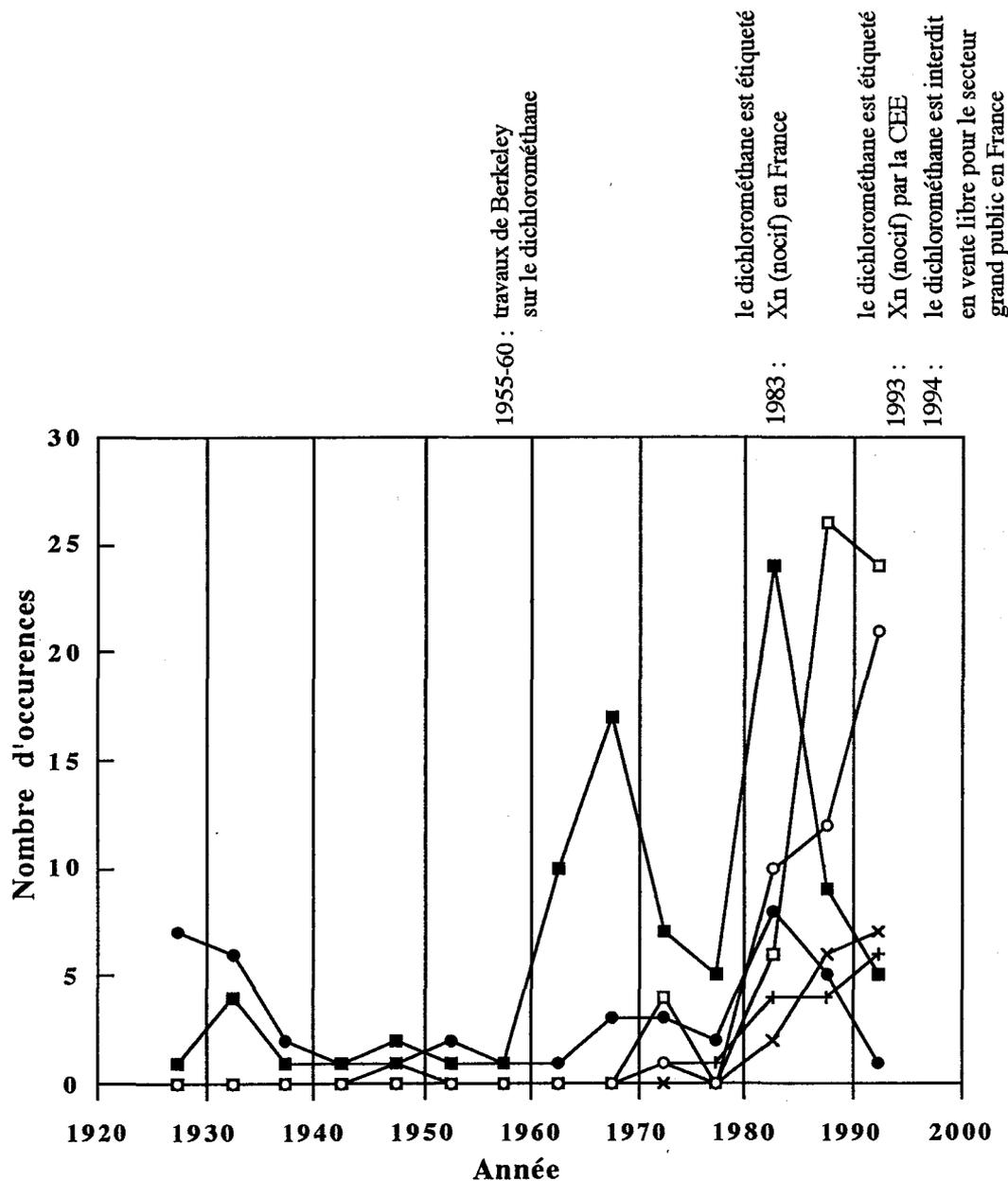


Figure 7 Nombre de brevets publiés sur les décapants solvantés dont le constituant majoritaire est : le dichlorométhane (■), des composés aromatiques (●), la NMP (□), le DMSO (+), la γ -butyrolactone (x) et l'eau (○)

En complément à cette étude, nous pouvons indiquer les caractéristiques de toxicité, d'inflammabilité mais aussi les prix des différents solvants évoqués ici. Ces données peuvent être lues comme des indicateurs, en ce qui concerne l'évolution des formulations décapantes lors du prochain millénaire (tableau 4). Le prix n'est ici qu'indicatif car il fluctue en fonction de la pureté des solvants et de l'évolution du marché. En revanche, l'inflammabilité d'une substance est clairement définie grâce à son point éclair (P_E) et sa température d'ébullition (T_{eb}). On distingue ainsi les produits *inflammables* ($21\text{ °C} < P_E < 55\text{ °C}$), *facilement inflammables* ($0\text{ °C} < P_E < 21\text{ °C}$), et *extrêmement inflammables* ($P_E < 0\text{ °C}$ et $T_{eb} < 35\text{ °C}$)⁽³⁴⁾. Quant au risque toxicologique, il est assez complexe à appréhender puisqu'il prend aussi bien en compte des effets de toxicité aiguë que des répercussions à long terme. Les substances dangereuses sont alors classées en trois catégories : *nocif*, *toxique* et *très toxique*⁽³⁴⁾. Enfin, on distingue également les produits qui provoquent des effets locaux : ce sont les substances *irritantes* et *corrosives*, et les produits *dangereux pour l'écosystème naturel*⁽³⁴⁾.

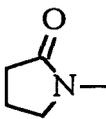
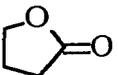
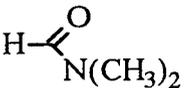
Composé	Formule	Prix FF/kg	P_E (°C)	T_{eb} (°C)	Etiquetage
Dichlorométhane	<chem>CH2Cl2</chem>	4 - 6	-	40	nocif
NMP		20 - 24	91	203	irritant
DMSO		14 - 18	87	189	-
γ -Butyrolactone		20 - 22	98	204	nocif
DMF		8 - 10	58	153	toxique
MEK		5 - 15	-3	80	irritant et inflammable

Tableau 4 Caractéristiques de prix (en 1994), de toxicité et d'inflammabilité pour le dichlorométhane et ses principaux solvants de substitution⁽²⁷⁾

On a reporté dans ce tableau les caractéristiques relatives au dichlorométhane et aux principaux solvants de substitution apparus dès la fin des années 70. On constate ainsi que du point de vue de l'étiquetage, le DMSO apparaît comme le solvant le mieux positionné.

Toutefois, à cette exigence viennent s'ajouter des impératifs de rentabilité et d'efficacité, qui obligent les professionnels à réaliser des compromis pour obtenir un décapant satisfaisant l'ensemble de ces critères. On constate en effet que la plupart de ces solvants sont sensiblement plus coûteux que le dichlorométhane. Un des défis à relever dans les années à venir consiste à leur associer des cosolvants, susceptibles d'accroître le pouvoir décapant de la formulation tout en réduisant son prix de revient. C'est en cela que réside l'art du formateur, qui doit alors optimiser un mélange complexe de constituants dont nous allons maintenant préciser l'origine et la fonction.

IV. LES DECAPANTS CHIMIQUES : **ROLE ET NATURE DES CONSTITUANTS**

IV.1. Les décapants alcalins

Ce sont les décapants les plus anciens et les plus économiques. Ils contiennent des composés alcalins dissous dans l'eau puis chauffés à une température comprise entre 40 et 80 °C ⁽¹⁾. Dès 1894, Goetz décrivait l'utilisation de la soude à l'état fondu pour décaper de nombreuses pièces ⁽²¹⁾. Ces décapants étaient initialement constitués de soude caustique ou de potasse pouvant atteindre des concentrations importantes (de 30 à 600 g.L⁻¹) ⁽¹⁾. Par la suite, d'autres agents alcalins ont été introduits tels que le carbonate de sodium ⁽³⁵⁾, le silicate de sodium ⁽³⁶⁾, ou le phosphate de trisodium ⁽³⁷⁾, afin d'élargir le champ d'action de ces décapants. Leur efficacité résulte essentiellement de leur capacité à saponifier les esters d'acide gras présents dans les liants des peintures alkydes, ou à rompre les liaisons esters des dérivés cellulosiques ⁽³²⁾. Même si ces décapants doivent en général être employés à fortes concentrations et à chaud, ils présentent les avantages d'être bon marché, pratiquement sans odeur, et de ne pas émettre de vapeurs toxiques. Le principal désavantage de ces formulations est leur incapacité à décaper les peintures modernes fortement réticulées telles que les époxy ou les polyuréthanes. Pour pallier cet inconvénient, des solvants solubles dans l'eau et présentant un point d'ébullition élevé peuvent être ajoutés aux formulations : c'est le cas de certains alcools tels que les phénols ⁽¹⁾. Le rôle du solvant est ici de provoquer le gonflement du film de peinture et donc de faciliter son décapage. Cette approche est à l'origine des décapants alcalins bi-composants : la solution alcaline constitue la base du décapant, à laquelle on ajoute un solvant sélectionné en fonction de son affinité pour la peinture à éliminer ⁽³²⁾. Enfin, ces solutions contiennent également des agents de surface (résinate de sodium, alkyarènesulfonates) qui favorisent la pénétration de la solution dans la peinture ainsi que l'élimination des déchets lors du rinçage; quant aux agents complexants (acide gluconique, gluconates), ils facilitent la dissolution du pigment ⁽¹⁾. A titre d'exemple, la société Hooker Chemical Corporation mettait au

point en 1971 une formulation qui faisait appel à la majeure partie de ces constituants (tableau 5) ⁽³⁸⁾.

Composés	Rôles	Proportions (% massique)
NaOH	agent principal	81
Na ₂ CO ₃	agent secondaire	6
Na ₂ HPO ₄	agent secondaire	3
gluconate de sodium	complexant	3
tétrachlorophénol	solvant	6
ester de phosphate	agent de surface	1

Tableau 5 Décapant alcalin : nature, rôle et proportion des constituants ⁽³⁸⁾

IV.2. Les décapants acides

Ces formulations sont plus récentes que leurs homologues alcalines, puisqu'elles remontent au début des années 30. En 1938, la société Heresite and Chemical Company publiait un brevet qui démontrait l'efficacité d'une solution composée à plus de 60 pour-cent d'acides nitrique et sulfurique ⁽³⁹⁾. A l'origine, ces décapants étaient en effet constitués majoritairement de phénol, d'acides chromique, nitrique et sulfurique, utilisés purs ou en mélanges ⁽⁹⁾. Ces composés agissent en détruisant chimiquement le liant des peintures et parfois même les pigments, par oxydation ou déshydratation. Ils s'avèrent donc être des composés dangereux et désagréables à manipuler. De plus, ils sont corrosifs et peuvent, comme les décapants basiques, détruire la couche d'oxydation superficielle qui protège le fuselage en aluminium des avions ⁽³²⁾.

Comme pour les décapants alcalins, on peut leur associer des solvants qui vont diminuer la toxicité des formulations, inhiber leur caractère corrosif et contribuer au décapage en gonflant le film de peinture. Ces solvants sont en général des alcools, des éthers de glycol ou des composés chlorés. Ainsi, le décapant à base d'acide sulfurique proposé par l'armée des Etats-Unis en 1966 (tableau 6) contient un solvant chloré et un système inhibiteur de corrosion composé de trioxide de chrome associé à la diphénylamine ⁽⁴⁰⁾.

Composés	Rôles	Proportions (% massique)
H ₂ SO ₄	acide principal	87
trioxide de chrome	inhibiteur de corrosion	10
diphénylamine		2
chlorure d'éthylène	solvant activateur	1

Tableau 6 Décapant acide : nature, rôle et proportion des constituants ⁽⁴⁰⁾

IV.3. Les décapants à base de solvants

Depuis le début de ce siècle, de simples mélanges de solvants à base de cétones (acétone, méthyl éthyl cétone), d'esters (acétate d'amyle, de butyle) mais surtout de composés aromatiques (benzène, toluène, xylène) étaient fréquemment employés dans les solutions décapantes. Ils agissent essentiellement par dissolution ou gonflement de la matrice polymérique qui assure la cohésion du film de peinture ⁽⁹⁾. Compte tenu de leur mode d'action, ces solvants sont rapidement pollués par la peinture dissoute et ne peuvent empêcher la redéposition de celle-ci sur le subjectile. De plus, ils sont en général volatils, inflammables et irritants.

C'est pourquoi dans les années 50, les industriels ont cherché à s'orienter vers de nouveaux composés. Les nombreuses études menées par Berkeley ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ ont alors démontré que le dichlorométhane constituait le solvant idéal, moyennant son faible coût, son caractère non inflammable, son faible volume molaire qui lui permet de diffuser rapidement dans un film de peinture, et son pouvoir solubilisant élevé vis-à-vis d'un grand nombre de liants polymères. De plus, il agit non pas par dissolution mais par gonflement et décollement du film de peinture. Il est en général utilisé avec un cosolvant polaire tel que le méthanol, qui facilite la rupture des liaisons adhésives à l'interface avec le subjectile ⁽⁹⁾. Néanmoins, la volatilité élevée du dichlorométhane ($T_{eb} = 40 \text{ °C}$) oblige les formulateurs à ajouter dans leurs décapants des retardateurs d'évaporation tels que les cires de paraffine. Or, ces produits peuvent pénétrer dans les fissures du support et ne seront pas éliminés lors du rinçage. Par la suite, ils peuvent migrer à travers les nouvelles couches de peinture, créant en surface des zones d'encrassement privilégiées vis-à-vis des poussières contenues dans l'atmosphère ^(25,26). De plus, sa faible volatilité fait entrer le dichlorométhane dans la catégorie des composés organiques volatils (COV) que les industriels se sont engagés à réduire d'ici l'an 2000 ⁽²⁴⁾. En outre, il possède également la particularité d'être relativement stable chimiquement et de générer une pollution chimique en raison d'une DCO (demande chimique en oxygène) importante ⁽⁴¹⁾. Enfin, il est considéré comme un solvant nocif (étiqueté Xn) et à ce titre, est désormais interdit à la vente en France dans les formulations destinées au secteur grand public ⁽²³⁾.

L'ensemble de ces raisons a conduit les formulateurs à rechercher des solvants de substitution au dichlorométhane, dès le début des années 80. Parmi ces derniers, les principaux sont la N-méthyl-pyrrolidone (NMP), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la γ -butyrolactone et la diméthylformamide (DMF). Le constituant principal de ces formulations est le *solvant principal* ou solvant actif, présent entre 50 et 80%. Des *cosolvants* permettent d'élargir le spectre d'action du solvant à un plus grand nombre de peintures, tout en limitant ou en augmentant la solubilité des autres constituants ⁽³²⁾. Les *activateurs* sont de nature acide ou basique et sont présents en faible proportion (10% au plus). Ainsi, les acides acétique et formique faciliteraient le décapage

des peintures époxy par clivage acido-catalysé des liaisons éther ⁽⁹⁾. Toutefois, dans la mesure où ils provoquent la corrosion des surface métalliques, il est préférable d'utiliser des activateurs à base d'amines comme la morpholine, la mono ou la triéthanolamine ⁽⁹⁾. Les formulations peuvent également contenir des *retardateurs d'évaporation* ⁽¹⁷⁾ (telles que la cire de paraffine) si elles utilisent des solvants volatils, ainsi que des *inhibiteurs de corrosion* (benzoate de sodium) indispensables en milieu acide ⁽¹⁾. Enfin, on trouve également des *épaississants*, à base de dérivés cellulosiques qui permettent l'application des formulations décapantes sur des surfaces verticales ⁽⁹⁾.

Le tableau suivant permet de récapituler l'ensemble de ces constituants, en proposant les compositions de trois décapants dont le plus ancien contient du dichlorométhane et les plus récents sont à base de NMP et de DMSO.

Rôle des composés	Formule 1 ⁽⁴²⁾ (Grace & Co. 1970)	Formule 2 ⁽⁴³⁾ (Arco 1991)	Formule 3 ⁽⁴⁴⁾ (Henkel 1995)
solvant principal	dichlorométhane 59%	NMP 30-50%	DMSO 20-90%
cosolvant	méthanol 12%	cyclohexanone 10-25%	EBDG ^d 10-80%
activateurs	acide formique 4% acide cresylique 20%	Exxsol D110 ^b 10-25%	acide formique 0-3%
inhibiteur de corrosion	-	-	0-0,5%
surfactant	nonyl phénol éthoxylé ^a 2%	Igepal ^c 2%	alkyl benzène sulfonate ^e 0-5%
épaississant	hydroxy butyl cellulose 1%	carboxy méthyl cellulose 1%	cellulose 0-5%
retardateur d'évaporation	paraffine 2%	diéthanolamine 5%	paraffine 0-0,1%

Tableau 7 Composition de trois décapants solvantés

a nonyl phénol éthoxylé possédant entre 5 et 50 groupements éthoxylés

b Exxsol D110 : hydrocarbure aliphatique

c Igepal : tensioactif non-ionique

d EBDG : éther du butyl diglycol

e molécule dont le groupement alkyle possède entre 12 et 24 atomes de carbone

V. MECANISMES D'ACTION DES SOLVANTS : STRATEGIE D'ETUDE

V.1. Originalité de notre démarche : de la recherche morcelée à la recherche intégrée

Dans le secteur de la formulation, l'objectif ultime du chercheur est de relier les performances applicatives du produit à la structure moléculaire de ses constituants. Or, la complexité et la microhétérogénéité des formulations rendent cette corrélation directe difficile : il faut donc procéder par étapes.

Les performances en application peuvent être déterminées à partir de *méthodes globales*. En particulier, le recours aux tests "à haut débit" permet de collecter rapidement un grand nombre d'informations expérimentales sur un large éventail de produits. L'efficacité de cette démarche empirique peut encore être accrue grâce à la méthodologie des plans d'expériences, qui permet d'optimiser la composition d'une formulation à partir d'un nombre minimal d'essais. Le chercheur doit ensuite expliquer ces performances, en se plaçant à différents niveaux de compréhension des phénomènes observés.

Dans un premier temps, il tente de les relier à des *propriétés physico-chimiques macroscopiques* de la formulation : il peut ainsi procéder à mesures colorimétriques, de tensions de surface, à des analyses rhéologiques, etc...

Il doit ensuite prendre en compte le fait que les formulations sont des systèmes multicomposants, caractérisés par une *structure microhétérogène complexe*. Pour étudier cette dernière, il peut avoir recours à des mesures granulométriques et à différentes techniques de microscopie (optique, électronique).

Enfin, il doit se placer à une échelle encore plus fine, pour interpréter les phénomènes observés *du point de vue moléculaire* : il utilise alors des techniques d'analyse chimique telles que la RMN, la fluorescence X, ou la spectroscopie infrarouge.

En général, les formulateurs industriels se concentrent sur l'optimisation des performances du produit, alors que les universitaires se spécialisent dans l'une des sciences intervenant au niveau des autres étapes : cette approche s'apparente à une stratégie de *recherche morcelée*. L'originalité de notre travail consiste justement à réunir ces deux démarches complémentaires, conformément à une stratégie de *recherche intégrée*.

A travers une approche globale, nous avons réalisé des tests applicatifs qui visent à quantifier les performances des solvants utilisés dans les mélanges décapants. D'autre part, une approche analytique nous a permis d'étudier chaque processus physico-chimique élémentaire intervenant lors du décapage. Aussi, nous nous sommes attachés à décrire ces phénomènes à partir de *grandeurs macroscopiques* (gonflement d'un feuil libre de peinture, pouvoir

solubilisant d'un solvant, pouvoir de séparation d'un solvant vis-à-vis d'un assemblage peinture / subjectile) ainsi qu'au *niveau moléculaire* (influence du volume moléculaire des solvants, étude du mécanisme de rupture des liaisons à l'interface feuil / subjectile). En revanche, l'étude de la structure microhétérogène des peintures n'a pas fait l'objet de ce travail.

Nous allons désormais préciser le contenu de cette approche à travers une description séquencée du phénomène de décapage.

V.2. Présentation de notre démarche : étude séquencée du décapage des peintures

V.2.1. La peinture

Schématiquement, un film de peinture sec est constitué d'un liant polymère qui assure sa cohésion, de pigments qui lui confèrent sa couleur et son opacité, et d'additifs divers tels que des plastifiants ou des agents anti-corrosion ⁽⁴⁵⁾.

Le liant constitutif de la peinture peut être réticulé au cours du séchage ou lors du vieillissement du film après son application sur le subjectile. Ainsi, la cohésion des peintures à base de latex acrylique résulte essentiellement d'une simple interpénétration des chaînes de polymère sans véritable réticulation. Au contraire, les autres peintures (glycérophthalique, époxy, polyuréthane) subissent une réticulation oxydative ou chimique qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. Or, une peinture fortement réticulée est plus résistante chimiquement, moins perméable aux solvants et donc plus difficile à décaper ⁽⁴⁶⁾.

La nature, la taille et la quantité de pigments influent également sur la facilité de décapage puisqu'elles modifient la perméabilité de la peinture. En effet, les pigments utilisés en quantité importante dans certaines peintures sont généralement inertes à l'inverse de la résine, constituant préférentiellement attaqué par le décapant.

V.2.2. Interactions solvants / peinture : processus physico-chimiques mis en jeu

Il convient de recenser les différents processus physico-chimiques qui interviennent lors du décapage d'une peinture en présence d'un mélange de solvants organiques.

Historiquement, c'est avec le développement des décapants à base de solvants chlorés dans les années 50, que les formulateurs commencent à s'intéresser aux modes d'action des décapants. Jusqu'alors, la majeure partie d'entre eux était à base de solvants aromatiques. Outre le fait d'être relativement inflammables, ils présentaient l'inconvénient de dissoudre entièrement les chaînes macromoléculaires de la peinture ⁽⁹⁾. Ce mécanisme entraînait la redéposition de la peinture sur le support et engendrait une pollution indésirable des effluents et des bains de décapage.

De nombreuses études réalisées par Berkeley ont alors montré que le dichlorométhane constituait un solvant de substitution idéal ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. Non inflammable, son faible volume molaire lui permet de diffuser rapidement à travers le feuil de peinture où il provoque le gonflement de la matrice polymérique plus ou moins réticulée. Cette diffusion est facilitée par la présence de défauts au niveau du feuil de peinture (pores, occlusions, bulles d'air...) mais dépend aussi de la nature chimique, de la taille et de la concentration des pigments contenus dans le film ⁽⁴⁶⁾. Des cloques et des écailles apparaissent enfin en surface, dont l'ouverture provoque le décollement de la peinture ⁽¹⁾.

Enfin, on a plus récemment pris conscience que l'action de certains solvants ne se limite pas au seul film de peinture. En effet, des molécules polaires tel que le méthanol sont capables de rompre d'éventuelles liaisons adhésives à l'interface entre le film et le subjectile : c'est notamment le cas pour les peintures époxy appliquées sur des supports en aluminium ^(12,46).

Lallier a récemment proposé de rassembler l'ensemble de ces mécanismes à travers une description séquencée du processus global de décapage (figure 7). Il distingue ainsi trois étapes consécutives ⁽⁴⁷⁾:

- la pénétration des molécules de solvant par diffusion à l'intérieur du film de peinture;
- le gonflement de la matrice polymérique plus ou moins réticulée;
- le décollement du film résultant du gonflement et de la rupture des liaisons adhésives film / substrat.

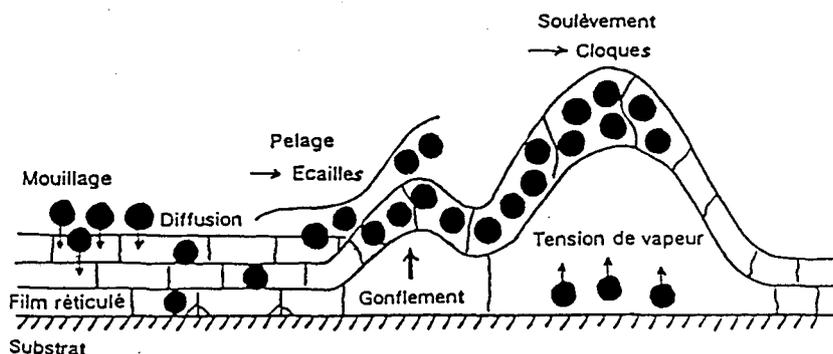


Figure 8 Les différentes étapes du décapage d'une peinture par un mélange de solvants organiques selon Lallier ⁽⁴⁷⁾

Toutefois, cette approche ne rend pas compte d'une éventuelle dissolution du film dans le cas d'une matrice polymère faiblement réticulée, qui conduit également au décapage de la peinture.

Nous devons alors considérer les deux situations suivantes (figure 9) :

- le décapage intervient par décollement du feuillet, suite à la rupture de liaisons à l'interface peinture / support : c'est une rupture que l'on peut qualifier d'adhésive;
- le décapage correspond à la dissolution du film, sous l'action du solvant qui solubilise les chaînes macromoléculaires du liant polymère : il s'agit d'une rupture cohésive qui intervient au sein même du film de peinture.

V.2.3. Stratégie d'étude

- Choix des systèmes expérimentaux

Afin de balayer l'ensemble des processus physico-chimiques intervenant lors du décapage d'une peinture par des solvants organiques, nous avons étudié plusieurs systèmes expérimentaux peinture / support.

Les premiers, issus du *secteur bâtiment*, correspondent à deux peintures acryliques appliquées successivement sur un support minéral. La première couche (primaire d'adhésion) est formée d'un polymère acrylique en solution dans un solvant organique, alors que la deuxième couche (revêtement externe) est une peinture aqueuse à base de latex acrylique qui subit une réticulation superficielle par exposition au rayonnement solaire. Au cours du décapage, les solvants diffusent à travers la couche de revêtement extérieur tout en provoquant le gonflement de la matrice polymérique réticulée (figure 9). Arrivés au niveau du primaire, ils provoquent la dissolution du liant acrylique dont la cohésion est assurée par simple interpénétration des chaînes polymériques. Les contraintes mécaniques induites par le gonflement d'une part, et le phénomène de dissolution d'autre part, provoquent alors une rupture au sein du feuillet de peinture primaire : le décapage a lieu par l'intermédiaire d'une rupture cohésive. Ces systèmes, ou certains de leurs constituants, nous ont permis d'étudier un grand nombre de phénomènes physico-chimiques : le phénomène de dissolution a été analysé sur des films libres de peinture primaire; le gonflement et la diffusion de solvants ont été étudiés sur des films libres de la peinture qui constitue la couche de finition; enfin, le pouvoir décapant des solvants et le mécanisme de la rupture cohésive ont été appréhendés sur les systèmes réels constitués des deux peintures appliquées sur leur support.

Le deuxième système est représentatif du *secteur aéronautique*. Il est composé d'un support en aluminium ayant préalablement subi un traitement de surface par phosphochromatation, et sur lequel on applique successivement une peinture époxy (primaire) et une peinture polyuréthane (couche de finition). Dans ce cas, les solvants diffusent à travers les deux couches de peinture jusqu'à l'interface entre le primaire et le support (figure 9), tout en induisant un faible gonflement des deux matrices

polymériques, caractérisées par un taux de réticulation élevé. Par conséquent, les contraintes mécaniques internes qui résultent de ce phénomène, ne sont pas assez importantes pour provoquer une rupture cohésive au sein de l'une ou l'autre des deux peintures. Ce n'est que lorsque les solvants arrivent au contact du support, que certains d'entre eux sont susceptibles de rompre les liaisons présentes entre le subjectile et la peinture primaire, conduisant ainsi au décapage par l'intermédiaire d'une rupture adhésive. Ces systèmes ont été choisis précisément pour étudier l'étape de désadhésion de la peinture sur le support.

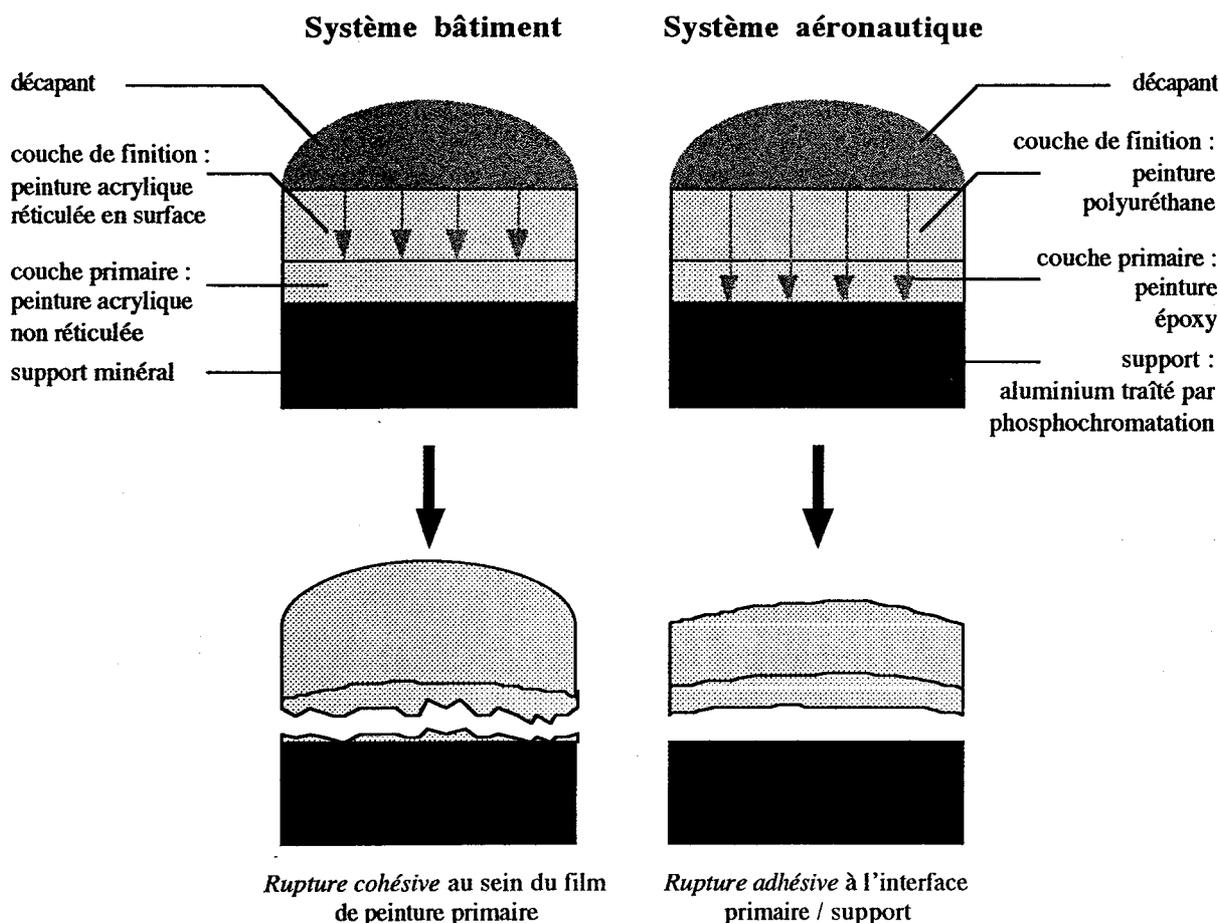


Figure 9 Mécanismes de décapage des systèmes bâtiment et aéronautique : cas de la rupture cohésive et de la rupture adhésive

- Sélection et mise au point des techniques d'investigation

Si certains stades unitaires du processus global de décapage peuvent faire l'objet de mesures expérimentales relativement simples (tel le gonflement, suivi par des mesures de sorption par gravimétrie sur des films libres de peinture), d'autres étapes ont nécessité la mise au point de techniques d'investigation plus évoluées. C'est notamment le cas de la diffusion, qui a été suivie par la technique d'infrarouge à transformée de

Fourier couplée à la réflexion totale atténuée (IRTF-ATR), et de la séparation des assemblages peinture / subjectile, qui a été étudiée grâce à des expériences de pelage par voie humide. Ces techniques doivent être adaptées aux exigences expérimentales (taille, nature, forme des échantillons...) tout en opérant dans des conditions les plus proches possibles des conditions réelles de décapage.

- Caractérisation de chaque stade unitaire du décapage.

L'un de nos objectifs a consisté à caractériser chaque étape unitaire du décapage à travers des grandeurs cinétiques et thermodynamiques, qui présentent une double utilité.

D'une part, ces grandeurs sont définies sur la base de théories qui s'appuient sur des modèles idéaux, plus ou moins proches des processus physico-chimiques intervenant lors du décapage. Ces derniers ont constitué un point de départ initial pour décrire les phénomènes abordés, et ont été éventuellement modifiés pour intégrer certaines spécificités de nos systèmes (telles que la structure microhétérogène complexe des peintures).

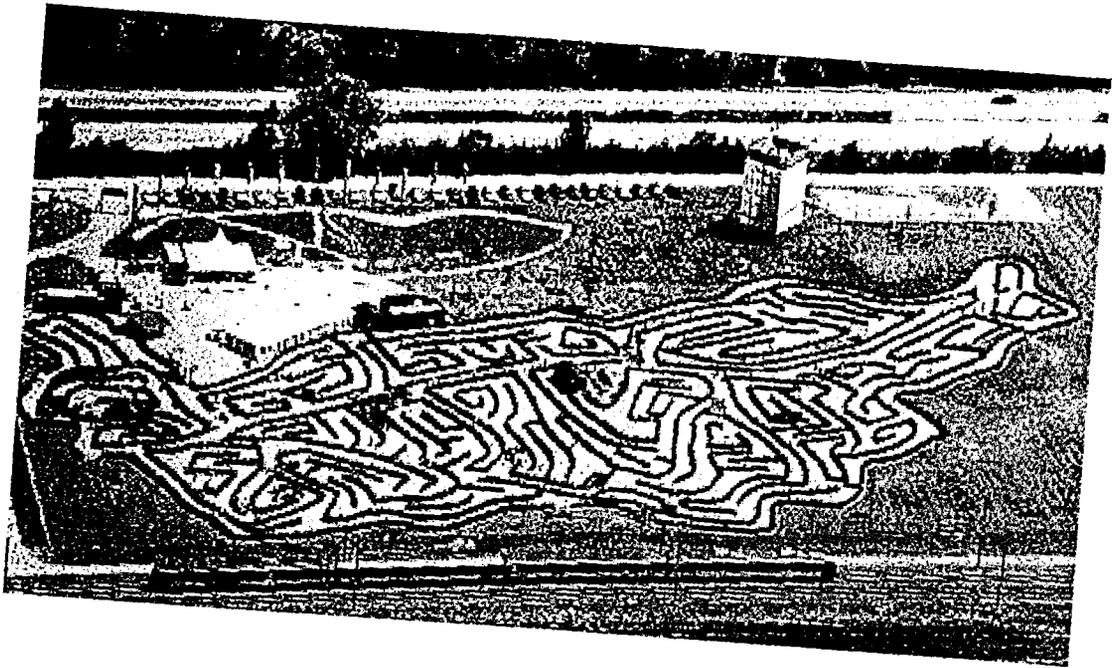
D'autre part, certaines de ces grandeurs constituent des indicateurs très explicites quant au comportement des solvants (la quantité maximale de solvant susceptible d'être absorbée par un film de peinture, le temps mis par un solvant pour traverser un feuil d'épaisseur donnée, ...). A ce titre, elles nous ont permis de comparer les solvants en terme de performances physico-chimiques et d'identifier aisément d'éventuels composés manifestant un comportement original.

- Compréhension du comportement des solvants.

Nous avons ensuite tenté d'expliquer l'action des solvants au niveau de chaque étape, sur la base de certains de leurs paramètres physico-chimiques. Ces derniers ont été corrélés aux grandeurs cinétiques et thermodynamiques mesurées expérimentalement.

Nous avons alors élargi le cadre de ce travail à l'approche industrielle du formateur, en proposant des outils d'aide à la formulation de décapants. Ces outils s'apparentent à des règles prédictives qui permettent d'optimiser des mélanges de solvants, en vue de réaliser des décapants d'efficacité accrue.

Cette approche nous a enfin permis de dégager les caractéristiques des solvants idéaux, tant sur le plan de l'efficacité, que sur celui du respect de l'environnement et de la protection des utilisateurs.



*Le plus grand labyrinthe du monde en plein air :
celui de Saint-Quentin, en Suisse*



Labyrinthe éphémère en maïs, à Reignac sur Indre, en France

VI. PARTIE EXPERIMENTALE

L'étude bibliométrique qui fait l'objet de la section III de ce chapitre, a été réalisée sur un ensemble de 350 brevets environ portant exclusivement sur le décapage des peintures par voie chimique.

Une large part de ces documents a été obtenue auprès de l'INPI (Institut National sur la Propriété Industrielle) : cette proportion correspond aux brevets dont la date de publication est postérieure aux années 70. Il est en revanche moins évident de se procurer des brevets antérieurs à cette période (les références de tels documents ne sont parfois plus répertoriées dans les bases de données des serveurs universitaires, destinés à la recherche bibliographique informatisée). Par conséquent, nous nous sommes procurés les références et les informations relatives aux brevets plus anciens à partir d'une autre source : l'ouvrage "Paint and Varnish Removers" de A. Williams, publié en 1972 ⁽⁹⁾. Cet écrit propose une liste non exhaustive d'une centaine de brevets américains, publiés de 1920 à 1972, sur le thème du décapage des peintures par voie chimique. Dans la mesure où cet ouvrage ne fait état que des brevets publiés aux Etats-Unis, il contribue à surestimer leur proportion par rapport à celle des brevets publiés dans les autres pays, lorsqu'on cherche à effectuer une analyse géographique des données (cf. III.2.).

La liste de l'ensemble des brevets ayant servi à notre étude bibliométrique est indiquée dans le tableau qui figure pages suivantes. Pour chaque brevet, nous avons sélectionné les informations suivantes :

- son numéro;
- son année de publication;
- le nom de la société pour laquelle il a été déposé, ou le nom de ses auteurs dans le cas d'un brevet émis par un particulier;
- le pays dont est originaire la société en question;
- le nom des solvants principaux et des solvants secondaires, ainsi que leurs proportions en volume (seuls ont été retenus les solvants présents à hauteur de 10 % ou plus dans la formulation).

En outre, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

- en ce qui concerne le pays :
 - AUS pour Australie
 - CAN pour Canada
 - CH pour Suisse
 - CHI pour Chine
 - D pour Allemagne
 - DK pour Danemark
 - F pour France

I pour Italie
IND pour Inde
J pour Japon
NL pour Pays-Bas
POL pour Pologne
ROU pour Roumanie
S pour Suède
SP pour Espagne
TCH pour l'ex-Tchécoslovaquie
UK pour Royaume-Uni
URSS pour l'ex-Union des Républiques Socialistes Soviétiques
US pour Etats-Unis

- en ce qui concerne les solvants :

ABY pour alcool benzylique
CM2 pour dichlorométhane
DBE pour ester dibasique
MIBK pour méthyl isobutyl cétone
MAK pour méthyl amyl cétone
MEA pour monoéthanol amine
TEA pour triéthanol amine

Tableau 8 Ensemble de brevets publiés sur le décapage des peintures entre 1910 et 1995 et ayant servi à l'analyse bibliométrique

Numéro	Année	Société / auteurs	Pays	Solvants principaux	Solvants secondaires
9627642	95	Svenska Rapsoljebolaget	S	esters d'acides gras	
9606140	95	Equip International Inc	US	aromatique (20-45)	NMP (15-25) / DMF (15-25)
5536439	95	Gage Products	US	éther du propylène glycol	MIBK
2299812	95	Henkel	D	DMSO (20-90)	dimethoxybenzène / diéthylèneglycol
2156660	95	Elf Atochem North America	F	eau	ABY
09067597	95	Mitsubishi Chem Ind	US	eau / NMP	
0905921	95	Showa Denko	J	esters du propylène glycol	eau
0755987	95	Chem. Technische Produkte	D	NMP (50-70)	DBE (10-30) / éther de glycol
0739955	95	Hoechst	D	esters de l'éthylène glycol	
9619541	94	Synthedur	NL		eau
9616132	94	Kay Chemical Co	US	eau / NMP	propylène glycol monométhyléther
9615200	94	Occidental Chemical	US	eau / éther de glycol	
9604342	94	Soc. Ind. et Com. du Rhône	F	eau / DBE / dibutyl phthalate	tripropylène glycol
9527757	94	EQUIP International Inc	US	NMP (5-55)	DBE (5-40)
9514061	94	I. Barnett	US	éthylène glycol	eau
5486305	94	Chesebrough-Pond's	US	acétone (50-60)	eau / propylène carbonate
5478491	94	Speciality Envir. Tech.	US	NMP (50-70)	d-limonène (30-50)
5472641	94	Hoechst	D	eau	NMP / γ -butyrolactone
07331138	94	Kurieito	J	CM2 (90)	méthanol (10)
9510570	93	3M	US	eau (30) / ABY (30)	CM2 (10)
9429392	93	Motesenbocker Adv. Dev.	US	eau (50)	DBE / dérivés de l'éthylène glycol
9422965	93	3M	US	ABY	éthanolamine
9417143	93	Unichema Chemie	US	NMP (10-60)	
9415727	93	ISP Investment	US	NMP / γ -butyrolactone (10-90)	eau
5456853	93	Rust-Oleum	US	diméthyl carbonate (25-75)	NMP
5454985	93	Gage Products	US	eau (40-60) / ABY (40-60)	
2706790	93	Vitobio SA	F	eau	
2045556	93	V. N. Mikhajlov	URSS	CM2	
637617	93	General Electric	UK		
07040344	93	Toyoda Chuo Kenkyusho	J	esters d'acides gras (C14-C18)	eau
06299107	93	Toyoda Chuo Kenkyusho	J	eau	amine
06220489	93	Kentosu	J	eau	acétate d'éthyle
93026950	92	Church and Dwight	US	eau	NaHCO3 SiO2 Na2O
9320159	92	Verona Inc	US	NMP	
9318102	92	Transcontinental Mark.	US	NMP (10-60)	propylène carbonate (5-60)
9318101	92	3M	US	γ -butyrolactone (40-60)	acétate de butyle (40-60) / eau
9307227	92	3M	US	eau (10-50)	toluène / acétate d'éthyle / MEK
5215675	92	ISP Investment	US	γ -butyrolactone	NMP / eau
4208753	92	G. Scheidel	D	eau (33) /	NMP (10)
2271999	92	I. Mogridge	UK	CM2 (80)	méthanol (10)
2269597	92	Kaw H. Sun	UK	NMP	
578492	92	Specialities Envir. Tech	US	NMP (45-90)	
573339	92	Elf Atochem	F	DMSO	anisole
06073318	92	Shin Nippon Rika	J	eau	acétone
06073317	92	Shin Nippon Rika	J		
06065533	92	Mitsubishi Chem Ind	J	DMSO	DMF / γ -butyrolactone
06065532	92	Mitsubishi Chem Ind	J	DMSO / γ -butyrolactone	eau
06031731	92	Mitsubishi Chem Ind	US	NMP	
05279607	92	Mitsubishi Chem Ind	US	NMP (70-100)	eau (0-30)
05230406	92	Mirudo Sangyo	J	propanol-2	xylène
05185025	92	Fuji Xerox	J	acide formique	
9310196	91	E. Damgaard	DK	NMP (35-90)	éthanol (10-60)

Numéro	Année	Société / auteurs	Pays	Solvants principaux	Solvants secondaires
9308252	91	ISP Investment Inc	US	NMP (50-95)	
9307227	91	3M	US	eau (50-95)	acétate d'éthyle / toluène / MEK
9218600	91	3M	US	eau (50-85)	acétate de butyle / acétone (10-20)
5391234	91	Henkel	D	Na ₂ SiO ₃ (30)	eau (15)
5310496	91	Chute Chemical	US	NMP (60)	
5256210	91	Nissan Motor	J	thiocyanate (8-65)	méthanol (10-85) / eau (5-60)
5232515	91	Arco Chemical Technology	US	NMP (10-60)	acétate d'éther de glycol 20-70)
5106525	91	Arco Chemical Technology	US	γ -butyrolactone (20-60)	eau / butanol
4266810	91	Idea K. K.	J	DMSO acétone	
2683541	91	Casco Nobel France	F	NMP / DMF / γ -butyrolactone	
524826	91	Brent Chemicals	US	NMP (45)	butyl carbitol (30)
518634	91	Dow Chemical	US	eau	dipropylène glycol diméthyléther
490726	91	Elf Atochem	F	DMSO	éther
05263027	91	Rasa Ind.	J	eau	NaOH
0518634	91	Dow Chemical	US	eau / dipropylène glycol	méthanol / éthanol
05093157	91	Nissan Motor	J	NMP	propanol-2
05009498	91	Sanwa Yuka Kogyo	J	eau	diéthylène glycol monoéthyl éther
05009419	91	Nissan Motor	J	éthanol	DMF
049713	91	Elf Atochem North America	F	benzaldéhyde	formiate de benzyle
04318075	91	Kanto Chemical	J	solvant chloré	
9205224	90	M. Ivor	UK	NMP (15)	méthoxypropanol / propylène glycol
5098592	90	Creative Technologies	US	γ -butyrolactone (30-80)	NMP (20-70)
5089164	90	E. Donald	US	NMP	toluène DBE
5073287	90	Fremont Industries	US	NMP (70-89)	méthanol (10-20)
5049300	90	Creativity Technologies	US	NMP	ethoxypropionate
5015410	90	Arco Chemical Technology	US	NMP (15-80)	xylyène / propylène glycol
5011621	90	Arco Chemical Technology	US	NMP	
4034790	90	Martin Meyer Chemie	D	NMP (30)	méthoxy propanol (20)
442271	90	Beuterlock	D	dérivés du dipropylène glycol	NMP
04080271	90	Yushiro Kagaku Kogyo	J	eau	propylène glycol
9103522	89	W. Cassius	US	propylène carbonate (20-50)	NMP (20-40)
9100893	89	Stevens Science	US	NMP	
5073289	89	University of Missouri	US	CM2	NMP γ -butyrolactone
5049314	89	Chute Chemical Co	US	ethoxypropionate (10-70)	NMP (30)
5017303	89	Kaken Tech	J	eau (>50)	PVA
4956115	89	Hoechst	D	eau (50-60)	trioxane (10-15) / butanol (10-15)
3922796	89	G. Scheidel	D	diéthylène glycol	dipropylène glycol NMP
930531	89	Blachownia	P	éthers de l'éthylène glycol	
407952	89	G. Scheidel	D	eau (>50)	DBE (20) / méthoxypropanol
389829	89	BASF	D	NMP (16-55)	DBE (11-32) / propylène glycol
0407952	89	G. Scheidel	D	eau (>50)	DBE / NMP / propylène carbonate
0389829	89	BASF	D	eau (25-65)	NMP (16-55) / DBE (11-32)
0355763	89	BASF	D	eau (30-50)	NMP / éther de glycol
02274775	89	Neos	J	DMSO	MEA / butanol
9000579	88	Advanced Chem. Syst. Int.	US	NMP	γ -butyrolactone
4999126	88	Nalco Chemical	US	aromatique (80-95)	
4986936	88	R. C. Wolbers	US	eau acétone ABY	
2008593	88	Pinturas Blatem	SP	ABY (80)	eau
1035524	88	Faming Shenqing Gongkai	CHI	DMF	
670832	88	Rico	CH	DMSO / γ -butyrolactone / THF	
376687	88	Global Chemical Systems	US	DMF	poly(vinylformal)
335392	88	Union Carbide Corporation	US		
268115	88	Klejch	TCH	chloroforme	éthanol
153273	88	Prodrin	POL	CM2	éthanol
0376687	88	Global Chemical Systems	US	NMP	DBE / DMF / γ -butyrolactone

Numéro	Année	Société / auteurs	Pays	Solvants principaux	Solvants secondaires
02029469	88	Toyo Techno	J	CM2	DMSO/TEA
01301769	88	Chemicoat K K	J	CM2	méthanol
63221179	87	Rinrei Wax	J	eau	éthers de l'éthylène glycol
8808445	87	Coroman Industries	US	NMP	
8806640	87	GAF Corp	US	NMP (45)	acide formique (25)
4780235	87	du Pont de Nemours	US		
4764222	87	Merck and Co	US	NMP (50-75)	eau (25)
4732695	87	Texo Corp	US	NMP	
4645617	87	Dow Chemical	US	CM2	
2619571	87	Wilcot	UK	NaOH	
309795	87	Nalco Chemical	US	aromatiques	
294041	87	3M	US	eau (75)	DBE (25)
257075	87	VEB	D	chlorés (75-85)	
0294041	87	3M	US	eau (70)	DBE (25)
0232698	87	Dow Chemical	US	CM2	
01040579	87	Shin Etsu Chemical	J	CM2	
62246973	86	Kaken Industry	J	eau	PVA
62207206	86	Kaken Industry	J	γ -butyrolactone	DMSO
4749510	86	Grow Group	US	NMP (20-90)	aromatique (20-70)
4666626	86	CLM Inc	US	aromatique (20)	cyclohexanone NMP
2191501	86	Protective Research Ind.	US	NMP (40) / γ -butyrolactone	
870707	86	US Army	US	NMP (80)	éthanamine (20)
63006071	85	Shikoku Kaken Kogyo	J	CM2	
62081408	85	Toray Industries	J	NMP	
8604350	85	Protective Research Ind.	AUS	NaOH	
4619706	85	Texo Corporation	US	NaOH / eau	2-phenoxy ethanol
4617251	85	Olin Hunt Specialities	US	NMP / PMA	MEA / TEA
4612141	85	Faurote	US	chlorés	
3505207	85	B. Gorba	D	eau	propanol-2
2592389	85	H. Maron	F	CM2 (70)	CH ₃ CCl ₃
1285462	85	W. E. Spindler	US	eau (80)	TEA (5)
243706	85	VEB	D	CM2 (50)	xylène / méthanol / acide formique
242621	85	VEB	D	CM2 (25)	xylène (25) / éthanol (25)
242620	85	VEB	D	CM2 (50)	xylène (<15) / méthanol (<10)
242619	85	VEB	D	acétate de butyle (20)	CM2 (15) / xylène (15)
195969	85	Montedipe SPA	I	CM2	T111 / pyridine
140734	85	Akademia...	POL	éthanol	dioxane
0216335	85	Henkel	D	propylène glycol (75-85)	eau (10-30)
61098776	84	Toa Gosei Chemical	J	CM2	MEK
61057665	84	Chuo Kagaku Co	J	aromatique (50)	ester (20) / eau (0-20)
61007364	84	Tokushu Toryo	J	CM2 (70-90)	
60158300	84	Hitachi	J	toluène (50)	acétone (20) / CM2 (15)
4594111	84	E. C. Coonan	US	eau (50-90)	propylène carbonate / propanol-2
3434985	84	Henkel	D	eau (>50)	CF ₂ Cl ₂ / KOH
2163446	84	Wynne-Jones L & J	UK	CM2 (60-80)	MeOH (8-15) / T111 (4-10)
276790	84	VEB	D	DMSO / DMF	
223472	84	Pädagogische Hochschule	D	DMF / DMSO	eau
90568	84	Irtreprindera Appolo	ROU	CM2	NMP / γ -butyrolactone
89917	84	Interpridera etc...	ROU	NaOH (65-70)	eau
0144151	84	Sterwing	CH	CM2	T111 / propanol-2
60133073	83	Tokushu Toryo	J	CM2 (70)	
60127380	83	Toa Gosei Chemical	J	CM2	
60076600	83	Asashi Chemical	J	CCl ₃	
59217800	83	Hitachi	J	trichlorotrifluoroéthane	polyéthylène glycol
59155474	83	Takamura	J	DMSO / THF / CM2	propylène glycol
8500373	83	CMA Chemical	US	CM2 (80)	

Numéro	Année	Société / auteurs	Pays	Solvants principaux	Solvants secondaires
4737195	83	Amchem Products	US	eau (>50)	NMP
4652393	83	Research Chemical	US	NaHCO3	
4518518	83	Amchem Products	US	CM2	THF / méthanol / eau
4508634	83	3M	US	eau	propylène glycol
2551766	83	Elf Aquitaine	F	eau (>50)	diacétone / alcool / méthanol
59117567	82	Toa Gosei Chemical	J	CM2	
58180566	82	Takamura	J	DMSO	CM2
3329077	82	J. V. Hodson	US	CM2	propanol-2
3239016	82	G. Scheidel	D	éthylène glycol (10-60)	d-limonène (25-60)
3224687	82	Chemische Werke	D	xylène (85)	DMF / méthoxypropanol
2150587	82	Wilcot Ltd	UK	CM2	T111 / méthanol
105742	82	Franklin Institute	US	alcalin	NMP / étoxyéthanol
95171	82	Daikin Kogyo	J	CM2	tétrafluoropropanol
84081	82	Interprindera Polycolor	ROU	CM2 (65)	toulène (15)
0095171	82	Daikin Kogyo	J	CM2	
57149367	81	Shin Etsu Chemical	J	CM2	
4353745	81	Chemed Corp	US	CM2 (5-55)	eau / éthylène glycol
3145815	81	AGA Gas	D		
3144345	81	I. Wiederhold	D	NMP	
3106181	81	Videocolor	D	γ-butyrolactone	eau
1014870	81	AUSRIEIMFD	URSS	DMF (30-90)	eau
57023063	80	Nihon Koken Co	J	CM2	DMF / méthanol
4269724	80	J. V. Hodson	US	CM2 (70)	propanol-2 (20)
992554	80	Vladov	URSS	DMSO	
125091	80	Ginski	POL	NaOH	
80134	80	Interprindera de Masini	ROU	CM2 (45-55)	phénol (40-50)
55144100	79	Daikin Kogyo	J	MEK	toluène / acétate d'éthyle
55131099	79	Daikin Kogyo	J	CM2	
210847	79	Drobny	TCH	CM2 (80)	xylène (10)
4116913	77	GAF Corp	US	morpholine	
53065731	76	Soda	J	chloré	
2524752	75	Hoechst	D	CM2 (80)	
50153043	74	Toyota Motor Co	J	eau (40)	éthanol (30)
4120810	74	D. Palmer	US	NMP / diacétone alcool	xylène
4085059	74	Bunker Ramo	US	NMP (5-35)	eau (5-50) / TEA
3983047	74	US Army	US	xylène / MEK	
2513236	74	Bunker Ramo	US	eau (>50)	NMP (10-20)
1001934	74	Cromac Chemical	CAN	CM2	
178520	74	P. Slama	TCH	DMSO / DMF	
50041913	73	Dainippon Ink & Chemical	J	NMP	eau
3932317	73	Philips Petroleum	US	sulfolane / eau	
139454	73	Council of Sc and Ind Res.	IND	Na lauryl sulfate / eau	
116314	73	Slask	P	CM2 (65-75)	acétate d'éthyle éthylène glycol
3663447	72	Hooker Chemical	US		éthylène glycol monophényléther
3705857	71	Olin Corporation	US	MEK (80)	DMF / THF (10-20)
3629004	71	W. R. Grace & Co	US		
3625907	71	US Army	US	alcalin	
3615827	71	Hooker Chemical	US	NaSiO3 / NaHPO4	éthylène glycol monophényléther
3615825	71	BASF	D	NaOH	
3576673	71	Chemil Miles Chemical	US	NaOH	
3563900	71	Hooker Chemical	US	béta-naphtol	
3554917	71	Buckman Laboratories	US	CM2	
3553144	71	Hooker Chemical	US	NaSiO3 / NaHPO4	éthylène glycol monophényléther
3794524	70	Chemed Corp	US	T111	DMF
3538007	70	W. R. Grace & Co	US	CM2	phénol
2112923	70	Société Continentale Parker	F	NaOH	

Numéro	Année	Société / auteurs	Pays	Solvants principaux	Solvants secondaires
3954648	69	Pennsalt Corp	US	triéthanol amine (44.5)	KOH
3483127	69	Lignosol Chemicals Ltd	CAN	NaOH	
3432347	69	Pennsalt Chemical	US	dichloroéthane / CM2	
49001447	68	Mitsui Toatso Chemicals	J	CM2 (70)	NaOH (30)
3650969	68	Allied Chemical	US	CM2	méthanol
3600322	68	Union Carbide	US	CM2	méthanol
3574123	68	W. R. Grace &	US	CM2 (40-70)	phénol (5-10)
3415755	68	Dow Chemical	US	CM2 (>90)	méthanol (<10)
3410805	68	Purex Corporation Ltd	US	NaOH (20-80) / KOH (50)	
3391085	68	US Army	US	CM2	phénol eau
3391084	68	US Army	US	CM2 (70-80)	éthylène glycol monométhyl éther
3379645	68	Rohr Corporation	US	H2SO4 CrO3	CCl4
46036099	67	Honny Chemicals	J	eau	acide nitrique / acide chromique
3702304	67	R. Esposito	US	xylène	DMF
3356614	67	Hooker Chemical	US	T111	méthanol
3355385	67	Pennsalt Chemical	US	CM2 (52.5)	phénol (14)
3335088	67	Pennsalt Chemical	US	dichloroéthane ou CM2	dichloroéthyl éther ou phénol
3335087	67	Pennsalt Chemical	US	dichloroéthane	phénol / dioxane / DMF
3324039	67	US Army	US	DMF	éthylène diamine
3324037	67	US Army	US	anisole / THF	éthylène diamine
3322677	67	US Army	US	éthylène diamine	anisole
3321407	67	US Army	US	THF	éthylène diamine
3284365	66	Detrex Chemical	US	NaOH (>90)	
1276849	66	Deutsche Solvay Werke	D	CM2	méthanol
1190577	66	Tak Chemical	UK	CM2	acide formique (10)
3216945	65	US Army	US	NaOH	hexylène glycol
3189553	65	Merck and Co	US	2,5-bis chlorométhyl THF	méthanol
3179609	65	Union Carbide	US	CM2	méthanol (<10)
3168477	65	Vulcan Materials	US	NaOH	naphthalène
3150048	64	Ciba Limited	CH	acétone	acétate d'amyle
3147224	64	Diversey Corporation	US	CM2	
3338756	63	Hooker Chemical	US	CM2	T111
3115471	63	US Army	US	xylène	
3106929	63	P. H. Friedrich	US	acide monochloroacétique	
3094491	63	Dow Chemical	US	CM2	
3075923	63	Diversey Corporation	US	CM2	toluène / méthanol (<10)
3072579	63	K. W. Newman	US	dichlorobenzène / CM2 / T111	crésol
3060126	62	Dow Chemical	US	NaOH	CM2
3058918	62	Dow Chemical	US	NaOH	dipropylène glycol
2971919	61	Solventol Chemical	US	NaOH (>50)	pentachlorophénol
2969328	61	E. Ellenson R. Galba	US	chlorobromométhane	CM2 / T111
2962395	60	Pennsalt Chemicals	US	NaOH	éther de glycol
2955965	60	US Army	US	aniline	
2940877	60	General Motors	US	NaOH	crésol / phénol
2937111	60	General Motors	US	crésol / phénol (>95)	
2898246	59	Wyandotte Chemicals	US	NaOH (>50)	alcool polyhydric
2870048	59	Int. Minerals & Chem.	US	NaOH	
2854361	58	W. S. Fulkerson	US	MEA	
2750343	56	A. J. Beber	US	xylène	cyclohexil amine alcool
2741599	56	Kelite	US	Na3PO4 (>50)	
2736710	56	Chadeloid Chemical	US	dextran (polysaccharide)	eau MEK
2705207	55	R. E. Stevens	US	CM2 / CE2 / CCl4	toluène / acétone / xylène
2704278	55	Monsato Chemical	US	alkyl diaryl phosphate	
2697674	54	Glamorene Incorporated	US	toluène / xylène	
2630409	53	du Pont de Nemours	US	trimétoxyéthane	
2614992	52	US Army	US	Na3PO4 (>50)	sodium trisilicate (10)

Numéro	Année	Société / auteurs	Pays	Solvants principaux	Solvants secondaires
2584031	52	Lawndale Enameling Co	US	NaOH	
2531825	50	National Lead	US	toluène	MIBK
2508215	50	Socony-Vacuum Oil	US	benzonnitrile	
2507984	50	Wyandotte Chemical	US	CM2	
2495728	50	Celanese Corporation	US	acétone (18-35)	benzène (10) / acétate d'éthyle (5-15)
2479628	49	Wyandotte Chemicals	US	NaOH	éthylène glycol monobutyl éther
2447052	48	Pure Oil	US	NaOH	
2443173	48	Turco Products	US	CE2	éthanol
2438038	48	Monsato Chemical	US	γ-butyrolactone	eau
2437964	48	Monsato Chemical	US	CM2	
2393798	46	Cities Service Oil	US	nitropropane	méthylamine cétone
2346622	44	Shell Development	US	chlorobutène	acétone / benzène
2279267	42	Harshaw Chemical	US	HF (gaz)	
2242106	41	J. F. Buckman	US	NaOH	crésol / T111
2208294	40	Heresite and Chemical	US	H2SO4	
2207967	40	du Pont de Nemours	US	toluène	acétone / éthanol
2176995	39	Pittsburgh Plate Glass	US	acétyl chloride	MEK / benzène
2174454	39	I.G. Farbenindustrie	US	HF H2SO4	
2127469	38	Heresite and Chemical	US	HNO3 H2SO4	
1974744	34	G. Klinkenstein	US	acétone (35)	acétate d'éthyle (15) / benzène (10)
1923828	33	Victor Chemical Works	US	NaOH	
1918224	33	The Sharples Solvents	US	amylène dichloride	toluène crésol
1901728	33	Chadeloid Chemical	US	acétone	butanol
1884773	32	Chadeloid Chemical	US	T111	acétone acétate d'éthyle
1884772	32	Chadeloid Chemical	US	acétates de méthyle et d'éthyle	
1884771	32	Chadeloid Chemical	US	benzène	méthanol
1884770	32	Chadeloid Chemical	US	acétate de méthyle	
1884767	32	Chadeloid Chemical	US	acétone	benzène T111 acétate de méthyle
1884632	32	Chadeloid Chemical	US	acétate d'éthyle (30) / acétone	méthanol (25) éther de pétrole (25)
1884164	32	Eastman Kodak	US	dichloroéthyl éther	
1865799	32	C. J. Stowie	US	benzène	méthanol / acétone
1862392	32	G. S. Affleck	US	huile de castor	eau / alcool
1838908	31	Chadeloid Chemical	US	acétate d'éthyle	
1835724	31	Commercial Solvents	US	éthanol	acétone
1829693	31	General Electric	US	NaOH	
1829583	31	Carbide and Carbone Chem.	US	éthyl benzène	éthanol
1812322	31	Carbide and Carbone Chem.	US	esters d'éther de glycol	
1785417	30	J. J. McEvoy C. H. Upson	US	NaOH	
1759154	30	Chadeloid Chemical	US	acétone	
1744463	30	American Chemical Paint	US	NaOH	
1714530	29	A Tremain H. D. Tremain	US	NaOH	
1700491	29	J. H. Gravell	US	acides crésylique et sulfurique	T111 / butanol
1691771	28	Chadeloid Chemical	US	acétone	benzoate de sodium
1676642	28	O. L. Fluegel	US	NaOH	
1658739	28	H. F. Porter	US	benzène	éthanol
1657323	28	L. Simon	US	benzène	xylène / acétone
1651130	27	J. W. Jones	US	alcools	
1639070	27	W. H. Allen	US	NaOH	
1620409	27	Chadeloid Chemical	US	benzène toluène	éthanol méthylamylcétone
1618867	27	Chadeloid Chemical	US	acétate d'éthyle	benzène / éthanol
1618866	27	Chadeloid Chemical	US	acétate d'éthyle	benzène
1615089	27	Western Electric Co	US	benzène	acétate d'éthyle
1613561	27	C. Ellis	US	éthanol	
1613560	27	C. Ellis	US	méthanol	
1606619	26	Chadeloid Chemical	US	NaOH	benzène / éthanol
1185641	16	Chadeloid Chemical	US	ABY	acétate de benzyle

La recherche des explications est une méthode vraiment féconde en Physique, il ne suffit pas de montrer que bon nombre de théories ont été créées par des penseurs qui s'efforçaient vers de telles explications; il faut prouver que la recherche de l'explication est bien le fil d'Ariane qui les a conduits au milieu de la confusion des lois physiques et qui leur a permis de tracer le plan de ce labyrinthe.

Pierre Duhem, "La théorie physique, son objet, sa structure"

CHAPITRE II

INTERACTIONS SOLVANTS / PEINTURES :

PHENOMENES DE DISSOLUTION ET DE GONFLEMENT

Dans la chronologie des processus élémentaires qui gouvernent le décapage, la pénétration des molécules de solvant au sein du feuil de peinture constitue l'étape initiale. En première approximation, la peinture peut être assimilée à une matrice polymérique complexe, contenant un certain nombre d'additifs et enrobant les particules de pigments et de charges. Elle manifeste donc une affinité plus ou moins marquée vis-à-vis des différents solvants utilisés en décapage. D'un point de vue microscopique, ce mécanisme engendre deux types de comportement. Dans le cas d'un liant macromoléculaire non réticulé, dont la cohésion est assurée par interpénétration des chaînes, les macromolécules sont solvatées par les molécules de solvant et on observe la *dissolution* du film. Si la matrice polymérique est réticulée, le solvant engendre une déformation du réseau macromoléculaire tridimensionnel et on observe le *gonflement* du feuil.

Après avoir rappelé la *théorie de Flory-Huggins* et défini les *paramètres de solubilité* qui offrent un cadre de description à ces phénomènes, nous avons focalisé notre attention sur deux peintures issues du secteur bâtiment. Nous avons étudié le phénomène de dissolution dans le cas d'un revêtement acrylique non réticulé, utilisé en tant que primaire d'adhésion. Des *mesures de solubilité* ont été effectuées sur le liant constitutif de cette peinture, ainsi que des *tests de rupture de films libres en milieu humide*. Le phénomène de gonflement a été appréhendé dans le cas d'une autre peinture acrylique, utilisée comme revêtement pour façades extérieures. Il s'agit d'une peinture subissant une photoréticulation superficielle par exposition au rayonnement solaire. Nous avons montré que les *mesures de sorption suivies par gravimétrie* constituent un outil d'investigation privilégié pour étudier le gonflement de films libres de peinture.

Ces phénomènes ont ensuite été interprétés sur la base de divers paramètres physico-chimiques tels que le *volume molaire des solvants*, ou leurs *paramètres de solubilité de Hildebrand et de Hansen*.

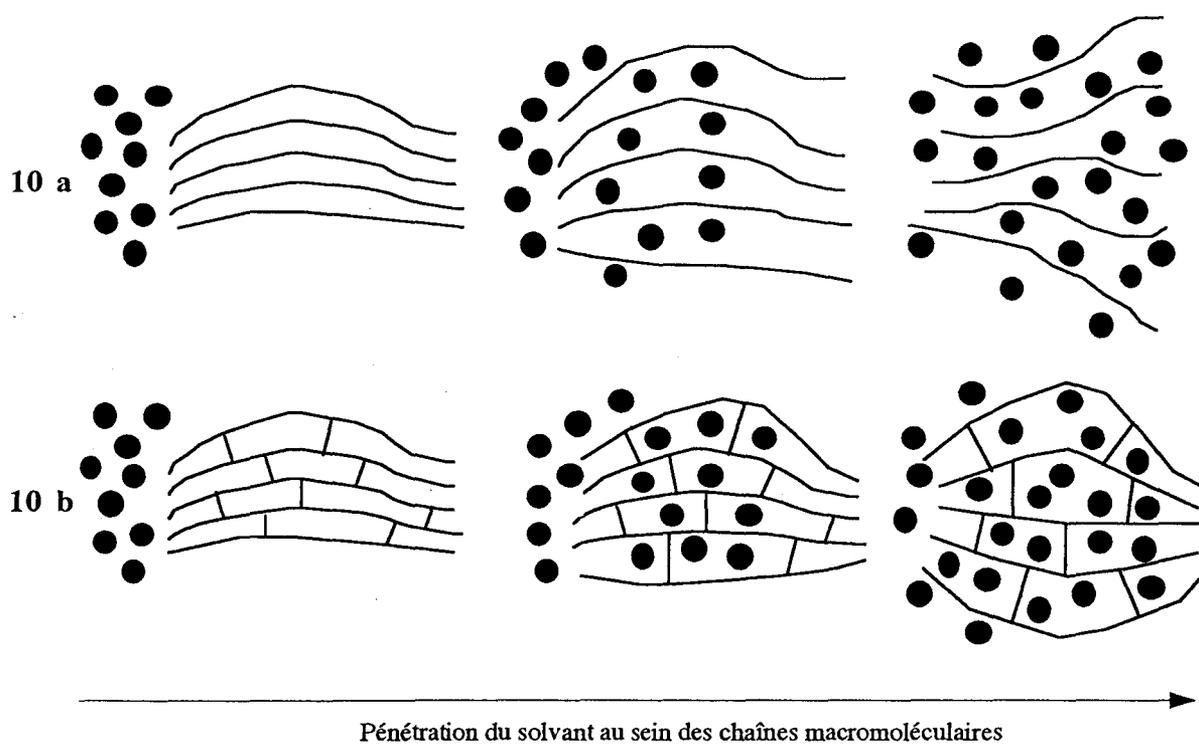
I. INTERACTIONS SOLVANTS / PEINTURE : APPROCHE THEORIQUE

I.1. Processus physico-chimiques mis en jeu : cadre de description

La pénétration des molécules de solvant au sein du film de peinture constitue la première étape du processus de décapage. Ce phénomène peut être facilité par l'existence de défauts à la surface du feuillet, tels que des microfissures dues au vieillissement du revêtement ⁽¹⁾. Néanmoins, la pénétration capillaire des solvants à l'intérieur de ces défauts ne semble pas suffisante pour rendre compte des observations expérimentales. En effet, si tel était le cas, un bon mouillage du film de peinture par le solvant devrait faciliter la pénétration de celui-ci. Or, les travaux de Valérie del Nero ont clairement démontré que cette condition n'était pas nécessaire ⁽²⁷⁾. A partir de la mesure d'angles de contact de gouttelettes de solvants déposées à la surface d'un film, elle a tout d'abord évalué la tension superficielle critique γ_c de différentes peintures. Lorsque la tension superficielle d'un liquide γ_L est inférieure à cette valeur, le solvant mouille parfaitement la surface du film et l'angle de contact est nul. Or, dans le cas de trois peintures polyuréthane, glycérophthalique et époxy ($\gamma_c = 36, 38$ et 40 mN.m^{-1}), del Nero a montré qu'il existe des solvants qui s'avèrent être de bons décapants sans pour autant mouiller parfaitement la surface du film : il s'agit de la NMP, du DMSO et de l'alcool benzylique ($\gamma_L = 39, 43$ et 44 mN.m^{-1}). Le mouillage du film ne joue donc pas un rôle prépondérant pour la pénétration des solvants dans la peinture.

Ce sont en fait les interactions physico-chimiques entre le solvant et le liant polymère assurant la cohésion du film, qui gouvernent avant tout la pénétration des molécules de solvant au sein du feuillet de peinture. En effet, en première approximation, un film de peinture sec peut être assimilé à une matrice polymérique plus ou moins réticulée, enrobant des particules inorganiques (TiO_2 et CaCO_3) et un grand nombre d'additifs (surfactants, biocides, agents anti-corrosion, ...). L'aptitude d'un solvant à pénétrer dans un film de peinture est essentiellement conditionnée par son affinité vis-à-vis du liant polymère.

Du point de vue macroscopique, les implications de ce phénomène sur le processus global de décapage se traduisent par deux types de comportement. On peut observer la dissolution du film de peinture : c'est le cas pour les liants polymères dont la cohésion n'est assurée que par simple interpénétration des chaînes macromoléculaires (figure 10 a). Ces dernières se séparent les unes des autres et se dispersent dans le solvant, ce qui conduit à la formation d'une solution ^(25,32). Inversement, dans le cas d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel, la quantité de solvant susceptible de pénétrer est limitée par la taille maximale de la maille du réseau. On observe alors le gonflement du film de peinture (figure 10 b), ce qui induit des contraintes mécaniques internes qui contribuent au processus de décapage par flambage du film sur le support ^(25,32).



Figures 10 a et b Pénétration de molécules de solvant (●) au sein d'une matrice polymérique (-) : non réticulée (a : dissolution des chaînes macromoléculaires), réticulée (b : gonflement du réseau tridimensionnel)

Les travaux de Ikuta illustrent parfaitement l'influence du degré de réticulation du liant sur le type de décapage observé ⁽⁴⁸⁾. En effet, cet auteur a étudié le décapage par une solution alcaline d'une peinture acrylique, dont on faisait varier le degré de réticulation en modifiant la température de séchage. Il a alors démontré que le décapage résultait des actions combinées du gonflement et de la dissolution de la peinture : le premier de ces phénomènes était prépondérant pour des taux de réticulation élevés alors que le second était majoritaire pour des films faiblement réticulés.

De la même façon, nous avons choisi d'étudier les interactions entre les liquides et le feuil de peinture, sous l'angle de l'affinité des solvants pour la matrice polymérique plus ou moins réticulée qui constitue le liant du film. Du point de vue théorique, ce phénomène peut être abordé par les théories de Flory-Huggins ou des paramètres de solubilité de Hildebrand et de Hansen ⁽⁴⁹⁻⁵⁷⁾.

I.2. Thermodynamique des solutions macromoléculaires : des solutions idéales aux solutions réelles

I.2.1. Enthalpie libre de mélange : condition de solubilité ^(50,51,54-56)

L'état d'équilibre ou d'évolution d'un système binaire solvant / soluté est relié à la variation d'enthalpie libre lors du mélange entre les deux constituants, notée ΔG_m :

$$\Delta G_m = G_{12} - (G_1 + G_2) \quad (1)$$

G_1, G_2 : enthalpies libres du solvant et du soluté purs

G_{12} : enthalpie libre de la solution

Cette grandeur est la somme d'un terme enthalpique et d'un terme entropique :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2)$$

ΔH_m : variation de l'enthalpie de mélange

ΔS_m : variation de l'entropie de mélange

D'après le second principe de la thermodynamique, les composés en présence ne sont miscibles à pression et à température constantes, que si la variation d'enthalpie libre de mélange est négative :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (3)$$

La variation d'entropie ΔS_m est généralement positive car la formation du mélange est accompagnée par une augmentation du désordre. Le signe de ΔG_m dépend donc essentiellement de la valeur de ΔH_m . La condition de solubilité est donc que ΔH_m soit voisine de 0 ou inférieure à une faible valeur critique.

I.2.2. Solutions macromoléculaires : écart à l'idéalité

Le cas le plus simple est celui des solutions dites "idéales", pour lesquelles l'enthalpie de mélange est nulle. On a alors :

$$(\Delta H_m)_{id} = 0 \quad \text{et} \quad (\Delta G_m)_{id} = -T(\Delta S_m)_{id} \quad (4) \quad \text{et} \quad (4')$$

Par conséquent, si la variation d'entropie du mélange est positive, les deux constituants sont miscibles.

Néanmoins, cette approche ne prend pas en compte les différences de tailles importantes qui existent parfois entre les deux constituants dans le cas des solutions macromoléculaires. Les composés macromoléculaires possèdent des masses très élevées et échappent à la définition de volume molaire compte tenu de leur polymolécularité. Les chaînes polymériques qui sont en général sous forme de pelotes dans leur état naturel, vont s'étirer lorsqu'elles sont mises en présence d'un bon solvant ⁽⁵⁸⁾. Leur taille élevée, leur mobilité, le nombre de conformations qu'elles peuvent adopter alors, sont autant de facteurs qui vont déterminer la nature des interactions avec le solvant et engendrer ainsi des écarts à l'idéalité : ces mélanges portent le nom de solutions réelles. Pour ces dernières, l'écart à l'idéalité est à la fois de nature enthalpique et entropique. On a donc :

$$\Delta H_m \neq 0 \text{ et } \Delta S_m \neq (\Delta S_m)_{id} \quad (5) \text{ et } (5')$$

1.2.3. Thermodynamique des solutions macromoléculaires : théorie de Flory-Huggins

La description des solutions macromoléculaires fait l'objet de la théorie de Flory-Huggins. Celle-ci consiste à assimiler une chaîne polymérique en x maillons jointifs et idéalement flexibles, de la taille d'une molécule de solvant. Grâce à un traitement statistique, elle permet de calculer la probabilité d'occupation d'un site du réseau par un de ces segments ou par une molécule de solvant ^(49,54,56). Ce calcul conduit à une nouvelle expression de l'entropie de mélange :

$$\Delta S_m = -R(n_s \ln \phi_s + n_p \ln \phi_p) \quad (6)$$

n_s, n_p : nombre de moles de solvant et de polymère

ϕ_s, ϕ_p : fractions volumiques de solvant et de polymère

$$\text{avec } \phi_s = \frac{n_s}{n_s + xn_p} \text{ et } \phi_p = \frac{xn_p}{n_s + xn_p} \quad (7)$$

L'enthalpie de mélange est calculée à partir des interactions polymère-polymère, solvant-solvant et solvant-polymère. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\Delta H_m = RT n_s \phi_p \chi_{sp} \quad (8)$$

Cette équation fait intervenir la grandeur χ_{sp} , appelée paramètre d'interaction polymère-solvant. Il reflète le bilan énergétique des interactions entre les deux constituants du mélange.

On aboutit ainsi à la nouvelle expression de l'enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G_m = RT(n_s \ln \phi_s + n_p \ln \phi_p + n_s \phi_p \chi_{sp}) \quad (9)$$

La condition de solubilité (équation 3) implique que le paramètre χ_{sp} soit inférieur à une certaine valeur critique qui dépend de la composition du mélange et qu'on peut exprimer, par exemple, en fonction de la fraction volumique de solvant en solution :

$$\chi_{sp} < \frac{1}{\phi_s - 1} \ln \phi_s + \frac{\phi_s - 1}{x \phi_s} \ln(1 - \phi_s) \quad (10)$$

Toutefois, Flory a montré qu'un solvant et un polymère sont entièrement miscibles lorsqu'on a ⁽⁴⁹⁾:

$$\chi_{sp} < \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{n_s}{x n_p} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

Pour des composés de hautes masses moléculaires ($x \rightarrow \infty$), l'inégalité précédente devient :

$$\chi_{sp} < \frac{1}{2} \quad (12)$$

Par conséquent, la valeur du paramètre d'interaction est une mesure de la qualité d'un solvant vis-à-vis d'un composé macromoléculaire donné. Le solvant est un "bon solvant" du polymère considéré lorsque $\chi_{sp} < 0,5$ et on parle inversement de "solvant médiocre" lorsque $\chi_{sp} > 0,5$.

1.2.4. Paramètre de solubilité de Hildebrand

La caractérisation de la force des interactions dans les liquides purs à l'aide de paramètres de solubilité, est initialement due à Hildebrand et Scott ⁽⁵⁶⁾. Le paramètre de solubilité de Hildebrand du constituant i , δ_i , est défini comme la racine carrée de la variation d'énergie interne, par unité de volume de l'espèce i , lors de sa vaporisation :

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\Delta E_{vap,i}}{V_i}} \quad (13)$$

avec V_i : volume molaire de l'espèce i

La quantité $\Delta E_{\text{vap},i}/V_i$ représente la densité d'énergie de cohésion du constituant i , qui est une mesure des forces intermoléculaires responsables de la cohésion des molécules de i , à l'état liquide. Dans le cas des liquides de faible masse moléculaire, on peut facilement mesurer cette grandeur par l'intermédiaire de l'enthalpie molaire de vaporisation ⁽⁵⁷⁾:

$$\frac{\Delta E_{\text{vap},i}}{V_i} = \frac{\Delta H_{\text{vap},i} - RT}{V_i} \quad (14)$$

$\Delta H_{\text{vap},i}$: enthalpie molaire de vaporisation du constituant i

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

Cette méthode n'est pas applicable au cas des polymères qui se dégradent avant d'atteindre leur température de vaporisation. Un calcul théorique est néanmoins possible, en évaluant la contribution, sur une grandeur physique liée au paramètre de solubilité, des différents groupements chimiques constituant la macromolécule. A titre d'exemple, Small utilise l'additivité de la quantité $(E_{\text{coh},i} V_i)^{1/2}$, où $E_{\text{coh},i}$ est l'énergie de cohésion du groupe d'atomes i et V_i son volume molaire ⁽⁵⁶⁾. Nous présentons ce calcul dans le cas du poly(métacrylate de butyle) (PBMA), tel qu'il a été effectué par Perrin et Hourdet ⁽⁵⁶⁾.

Le paramètre de solubilité de ce polymère, δ_{PBMA} , s'exprime sous la forme suivante :

$$\delta_{\text{PBMA}} = \frac{\sum (E_{\text{coh},i} V_i)^{1/2}}{V_{\text{unité de répétition}}} \quad (15)$$

La somme est faite sur l'ensemble des groupes d'atomes constituant l'unité de répétition du PBMA (figure 11). $V_{\text{unité de répétition}}$ désigne le volume molaire de cette unité.

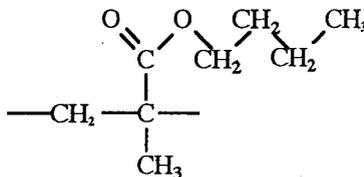


Figure 11 Unité de répétition du poly(métacrylate de butyle)

Les données du tableau 9 de la page suivante permettent de calculer δ_{PBMA} .

En effet, on a :

$$\sum_i (E_{\text{coh},i} V_i)^{1/2} = 2 * 438 + 4 * 272 - 190 + 634 = 2408 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{\text{unité de répétition}} = 2 * 22,8 + 4 * 16,45 + 4,75 + 21 = 137,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Et on obtient :

$$\delta_{\text{PBMA}} = 17,6 (\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} \text{ ou } (\text{MPa})^{1/2}$$

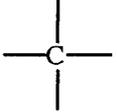
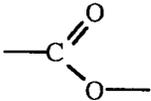
Groupement chimique	Présence dans l'unité de répétition du PBMA	$(E_{\text{coh},i} V_i)^{1/2}$ ($\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_i ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
—CH_3	2	438	22,8
$\text{—CH}_2\text{—}$	4	272	16,45
	1	-190	4,75
	1	634	21

Tableau 9 Groupements chimiques présents au sein de l'unité de répétition du poly(métacrylate de butyle) : valeurs de $(E_{\text{coh},i} V_i)^{1/2}$ et de V_i ⁽⁵⁶⁾

L'utilisation du paramètre de solubilité de Hildebrand en tant que critère de solubilité d'un polymère dans un solvant, est donnée à travers l'expression de l'enthalpie de mélange de la solution, calculée par Hildebrand et Scratchard ^(49,56):

$$\Delta H_m = V_m [\delta_p - \delta_s]^2 \phi_p \phi_s \quad (16)$$

V_m : volume total du mélange

δ_p, δ_s : paramètres de solubilité de Hildebrand du polymère et du solvant

ϕ_p, ϕ_s : fraction volumique du polymère et du solvant

La dissolution du polymère dans le solvant est d'autant plus importante que la différence $(\delta_p - \delta_s)$ est faible et par conséquent, que les paramètres de Hildebrand des deux constituants sont voisins. Cette approche a permis d'élargir la notion de paramètre de solubilité à des composés autres que des liquides de petites tailles, tels que les polymères, les protéines, des particules inorganiques... La valeur de leurs paramètres de solubilité de Hildebrand est alors

déterminée de manière empirique en identifiant les solvants qui conduisent à la meilleure solubilisation possible du composé étudié.

Néanmoins, la relation (16) s'appuie sur l'existence d'un mélange aléatoire entre les molécules de solvant et celles de soluté (random mixing). Cette hypothèse restreint le champ d'application de la relation précédente aux solutions où seules interviennent des forces de dispersion : les effets d'orientation induits par la présence de molécules polaires s'opposent en effet à la répartition aléatoire des molécules dans le mélange. D'autre part, l'équation de Hildebrand-Scatchard fait intervenir le volume total du mélange, supposé ici égal à la somme des volumes occupés par les deux constituants lorsqu'ils sont purs.

1.2.5. Paramètres de solubilité de Hansen

Afin d'élargir la théorie de Hildebrand à l'étude des composés polaires, Prausnitz a scindé en 1964 le paramètre de solubilité δ en une composante reflétant la contribution des interactions polaires, τ , et une composante non-polaire, λ ⁽⁵³⁾. En 1967, Hansen a encore affiné cette représentation en distinguant au sein de la composante polaire les interactions spécifiques dues aux dipôles permanents et les interactions de nature dispersive. Cette approche est à l'origine des paramètres de solubilité de Hansen, qui décomposent désormais en trois contributions le paramètre de Hildebrand ^(49,51,56):

$$\delta_i^2 = \delta_{di}^2 + \delta_{pi}^2 + \delta_{hi}^2 \quad (17)$$

δ_{di} : contribution des forces de dispersion de London

δ_{pi} : contribution des interactions polaires de type dipôle-dipôle (Debye)
et dipôle-dipôle induit (Keesom)

δ_{hi} : contribution des interactions spécifiques de type liaisons hydrogènes, acide base

Afin d'évaluer la valeur de ces trois paramètres pour un polymère donné, Hansen considère que la composante de dispersion du composé est égale à celle du composé apolaire amorphe (produit complètement apolaire mais qui occuperait le même volume dans l'espace) ⁽⁵⁶⁾. La détermination de la solubilité du polymère dans une série de solvants permet ensuite d'optimiser les valeurs des composantes polaire et hydrogène.

De façon générale, pour un polymère, la valeur des différentes contributions est estimée empiriquement, comme étant les coordonnées du point central de la sphère de solubilité de rayon R, formée par l'ensemble des points représentant les solvants qui dissolvent le polymère. L'expérience montre qu'on obtient une forme sphérique, si on porte les valeurs de δ_d sur une échelle dont la dimension est deux fois plus importante que celles de δ_h et δ_p . Cette observation empirique est illustrée par la figure 12, qui représente la sphère de solubilité du polystyrène, déterminée par Perrin et Hourdet à partir de la méthode indiquée précédemment ⁽⁵⁶⁾.

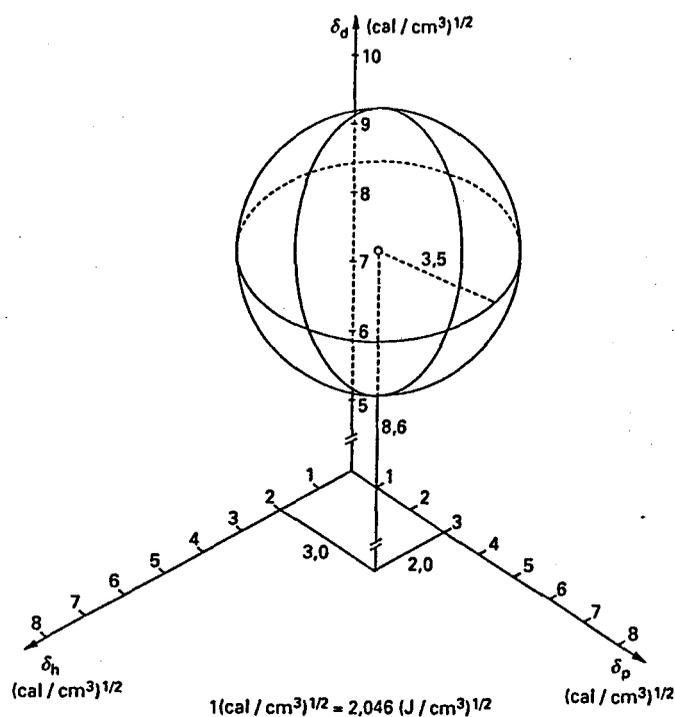


Figure 12 Sphère de solubilité du polystyrène déterminée selon la méthode de Hansen, d'après Perrin et Hourdet ⁽⁵⁶⁾

Un polymère p est donc d'autant plus soluble dans un solvant s, que les différences $(\delta_d^p - \delta_d^s)$, $(\delta_p^p - \delta_p^s)$, $(\delta_h^p - \delta_h^s)$ sont minimales.

La principale limite de la théorie de Hansen repose sur l'utilisation d'une composante unique pour traduire les interactions de type liaisons hydrogènes. Cette approche ne prend pas en compte le caractère donneur ou accepteur de protons des molécules mises en présence.

I.3. Limites des anciennes théories : introduction de nouveaux concepts

I.3.1. Limites des anciennes théories

L'expérience montre qu'il existe de nombreux cas pour lesquels les résultats expérimentaux relatifs à la solubilité des polymères ne sont pas en accord avec les prévisions théoriques. C'est notamment le cas lorsque les composés en présence sont susceptibles d'interagir de manière spécifique : il existe alors des sites de contact préférentiels entre le solvant et le soluté. Ces contradictions sont liées aux hypothèses de base sur lesquelles reposent la définition des paramètres de solubilité et la théorie de Flory-Huggins.

Au sujet des théories précédemment développées, nous pouvons énumérer les restrictions suivantes ^(58,59):

- 1) Les paramètres de solubilité et la théorie de Flory-Huggins ne prennent pas en compte l'existence d'éventuelles interactions spécifiques entre le solvant et le soluté. Elles se manifestent par exemple lorsqu'on met en présence un composé possédant un noyau benzénique et un autre disposant de liaisons C-Cl. Il se forme alors une liaison spécifique qui résulte du transfert de charge des électrons π du noyau aromatique vers la liaison C-Cl. De même, la liaison hydrogène constitue un autre exemple d'interaction spécifique : elle intervient, par exemple, lorsqu'un composé hydroxylé est mis en présence d'une cétone.

Ces interactions modifient l'enthalpie et l'entropie de mélange. L'établissement de ces liaisons requiert en effet des orientations particulières, c'est-à-dire une organisation ne serait-ce que locale : elle tend donc à diminuer l'entropie de mélange. Parallèlement, le processus de formation de ces liaisons est exothermique ce qui n'est pas compatible avec les théories de Hansen et Hildebrand qui ne décrivent que des processus endothermiques.

- 2) Il existe un autre phénomène qui joue sur l'entropie de mélange et que n'intègrent pas les théories de Flory-Huggins et des paramètres de solubilité : il s'agit de la contraction du volume de mélange.

En effet, les solvants et les polymères possèdent des densités et des températures de transition vitreuse qui ne sont pas identiques, ce qui implique des volumes libres et des coefficients d'expansion thermique différents. Le volume du mélange résultant est alors plus petit que la somme des volumes des constituants purs. Cette contraction de volume engendre une diminution de l'entropie de mélange.

- 3) L'hypothèse de mélange aléatoire utilisée dans l'approche de Hildebrand est erronée. En effet, lorsqu'on met par exemple une cétone en présence d'un composé apolaire, les molécules de cétone ont tendance à rester dans leur propre voisinage.

De même, dans le calcul de Flory des grandeurs thermodynamiques du mélange, le calcul probabiliste d'occupation des sites du réseau par un maillon de la chaîne macromoléculaire ou par une molécule de solvant repose sur une marche aléatoire de la chaîne polymère : ce modèle peut alors conduire à l'occupation du même site par plusieurs segments différents de la chaîne.

- 4) Enfin, les paramètres de solubilité et le paramètre d'interaction de Flory sont considérés comme constants. Or, ils dépendent à la fois de la température et de la composition du mélange.

1.3.2. Nouvelle théorie : approche de Huyskens et Toussaint

Afin de prendre en considération ces restrictions, les récents travaux de Huyskens et Toussaint ont élargi le champ des interactions solvant-soluté à l'existence de liaisons spécifiques⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾. Ils distinguent notamment les caractères donneur ou accepteur de protons des molécules en présence, grâce à des paramètres distincts. Cette approche conduit au calcul de nouveaux paramètres de solubilité qui présentent un caractère prédictif satisfaisant vis-à-vis de mélanges où s'établissent entre autres des liaisons hydrogènes.

Nous présentons très brièvement la démarche de ces deux auteurs, en exposant dans un premier temps les différences entre leur approche théorique et celles de Hildebrand et de Hansen, puis en illustrant ces différences à travers un exemple concret de détermination de la solubilité d'un polymère dans différents solvants.

Selon la théorie de Hansen, on peut définir le pouvoir solubilisant S d'un solvant, à l'égard d'un polymère donné, grâce à la formule suivante :

$$S = R^2 - \left[4(\delta_d^s - \delta_d^p)^2 + (\delta_p^s - \delta_p^p)^2 + (\delta_h^s - \delta_h^p)^2 \right] \quad (18)$$

R désigne le rayon de la sphère de solubilité du polymère dans l'espace de Hansen, et les paramètres δ_d , δ_p , δ_h sont respectivement les paramètres de solubilité de Hansen de nature dispersive, polaire et hydrogène du solvant et du polymère, selon l'exposant qui leur est affecté. La valeur de la somme entre crochets est égale à la distance du solvant au centre de la sphère de solubilité, calculée dans l'espace de Hansen où l'échelle de l'axe δ_d est deux fois plus grande que celles des axes δ_h et δ_p (figure 12). D'après Hansen, le solvant dissout le polymère si S est positif et inversement.

Huyskens et Toussaint ont proposé de recalculer S à partir de l'expression suivante :

$$S = -A - D + C + H + B \quad (19)$$

La signification des différents termes intervenant dans cette relation est la suivante :

- Pour un polymère donné, A est une constante : en ce sens, elle joue le même rôle que R dans la relation (18).

Elle traduit la nécessité de "fluidifier" le polymère, avant de le mettre en solution. Elle est égale à l'énergie molaire de fusion du polymère divisée par RT.

- Le terme D s'exprime comme suit :

$$D = \frac{\bar{V}_p}{RT} (1 - \phi_p)^2 (\delta^p - \delta^s)^2$$

\bar{V}_p représente le volume molaire du polymère, calculé en divisant sa masse molaire moyenne par sa densité.

Le terme D traduit la modification des forces de cohésion non spécifiques, lorsque le polymère passe de sa propre phase à la phase solvant. δ^p et δ^s sont appelés les paramètres de solubilité "modifiés et non spécifiques" du polymère et du solvant. Ils sont déterminés expérimentalement lorsque la solution a atteint la concentration de saturation en polymère : $S = 0$ et tous les autres paramètres étant connus, on détermine la différence ($\delta^p - \delta^s$). Le terme D correspond donc à la contribution des forces de dispersion et des interactions dipolaires (à l'exception des liaisons hydrogènes) dans l'approche de Hansen.

- Le terme C n'intervient que lorsque le polymère contient dans sa formule chimique des groupements COOH, OH, NH ou SH, susceptibles de créer des liaisons hydrogènes entre deux chaînes voisines de polymère. Ce terme dépend de la constante de stabilité K_{pp} de la liaison hydrogène créée, et s'écrit :

$$C = n_{AH} \ln \left[\frac{1 + K_{pp} / \bar{V}_p}{1 + K_{pp} \phi_p / \bar{V}_p} \right]$$

n_{AH} désigne le nombre de sites donneurs de protons, présents sur l'unité de répétition qui constitue la chaîne polymérique.

- Le terme H traduit la formation de liaisons hydrogènes, entre le polymère et des molécules de solvant :

$$H = n \ln \left[1 + \frac{1 - \phi_p}{V_s} K_{ps} \right]$$

K_{ps} désigne la constante de stabilité de la liaison hydrogène créée entre le polymère et le solvant et n est le nombre de sites actifs (donneur ou accepteur de proton), pour chaque unité de répétition de la chaîne polymère.

- Enfin, le dernier terme, B, correspond à la variation d'entropie au cours de la formation de la solution :

$$B = 0,5(1 - \phi_p) \left(\frac{\bar{V}_p}{V_s} - 1 \right) - \ln \phi_p + 0,5 \left[\phi_p + (1 - \phi_p) \frac{\bar{V}_p}{V_s} \right] + b(1 - \phi_p) \frac{\bar{V}_p}{V_s}$$

b est appelé "facteur de structure", et découle de l'aptitude de deux molécules de solvant à créer entre elles des liaisons hydrogènes. Il est égal à 0 pour les solvants hydrocarbonés, les cétones ou les esters, à -1 pour les alcools, et à -2 pour l'eau.

Dans le tableau suivant, nous avons reporté quelques-uns des résultats obtenus par Huyskens et Toussaint quant au pouvoir solubilisant de quelques solvants vis-à-vis du poly(acétate de vinyle) ⁽⁶⁰⁾. Les auteurs ont calculé le pouvoir solubilisant de chaque solvant selon la méthode de Hansen et selon leur propre méthode (relations 18 et 19). Lorsque le pouvoir solubilisant S est positif, le solvant devrait théoriquement dissoudre le polymère, et inversement. La fiabilité des deux méthodes peut être estimée en comparant les résultats théoriques à ceux obtenus expérimentalement.

Solvants	S d'après Hansen (MPa)	S d'après Huyskens et Toussaint (MPa)	Solubilité expérimentale
Pentane	-196	-0,35	non
Octane	-149	-0,36	non
Cyclohexane	-96	-0,22	non
Benzène	-23	0,15	oui
Toluène	-2	0,07	oui
Dichlorométhane	121	0,29	oui
Acétate de méthyle	50	0,08	oui
Acétate d'éthyle	42	0,08	oui
Acétone	64	0,07	oui
Méthanol	-109	0,03	oui
Ethanol	-19	-0,01	non
1-Octanol	58	-0,25	non
Eau	-1016	-1,84	non

Tableau 10 Pouvoir solubilisant de quelques solvants vis-à-vis du poly(acétate de vinyle), calculé selon la méthode de Hansen et selon l'approche de Huyskens et Toussaint : comparaison avec la solubilité expérimentale du polymère, d'après Huyskens et Toussaint ⁽⁶⁰⁾

Pour tous les solvants, l'approche de Huyskens et Toussaint est en accord avec les résultats expérimentaux. En revanche, celle de Hansen prévoit des résultats contraires à l'expérience, pour le benzène, le toluène, le méthanol et le 1-octanol (valeurs en italique dans le tableau). Nous avons choisi de mettre en avant ces quelques résultats, car ils illustrent de manière concrète la limite de la théorie de Hansen sur les paramètres de solubilité, pour prévoir la solubilité d'un polymère dans un solvant. En réalisant ce travail pour 61 mélanges solvant / polymère, ces auteurs ont finalement obtenu un accord dans 99 % des cas, entre leur théorie et l'expérience. Quant à l'approche de Hansen, elle a tout de même obtenu un degré de satisfaction égal à 78 %.

Néanmoins, la théorie de Huyskens et de Toussaint souffre pour l'instant d'un manque de données relatives au calcul du pouvoir solubilisant des polymères, ce qui n'est pas le cas des paramètres de Hansen et de Hildebrand, aujourd'hui recensés pour un très grand nombre de solvants et de composés macromoléculaires.

Comparativement, il existe beaucoup moins de données ayant trait au paramètre d'interaction de Flory. Ceci est dû principalement à la complexité des calculs théoriques qui permettent d'établir sa valeur numérique. En outre, ce paramètre n'est caractéristique que d'un couple polymère / solvant unique. De ce fait, lorsqu'on étudie la solubilité d'un composé macromoléculaire dans différents liquides, il doit être recalculé pour chaque solvant envisagé. Cette même propriété exclut l'utilisation de ce paramètre dans le cas des mélanges multicomposants ⁽⁴⁹⁾.

Par conséquent, l'ensemble de ces inconvénients explique pourquoi la plupart des auteurs recourent aux paramètres de Hansen et de Hildebrand, qui se révèlent être des outils simples à utiliser, disponibles pour un grand nombre de composés, et suffisamment fiables pour prévoir la compatibilité des mélanges solvant / polymère. Dans la suite de cet exposé, ils nous serviront à interpréter les résultats des expériences menées sur des peintures acryliques. Ces mesures nous ont permis d'étudier les interactions entre les solvants et le liant des peintures dans deux cas : la dissolution du liant polymère dans le cas d'une peinture non réticulée et le gonflement de la matrice polymérique associée à une peinture photoréticulée par exposition au rayonnement solaire.

II. PHENOMENE DE DISSOLUTION :

CAS D'UNE PEINTURE ACRYLIQUE NON RETICULEE

II.1. Dissolution du liant macromoléculaire : mesure du pouvoir solubilisant

II.1.1. Choix de la peinture et du protocole opératoire

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au processus de dissolution du liant polymère constitutif d'une peinture. Pour étudier ce phénomène, nous avons eu recours à une peinture acrylique utilisée dans le secteur du bâtiment en tant que couche de revêtement primaire. Son rôle consiste à faciliter l'adhésion des peintures appliquées ultérieurement. Pour ce faire, elle établit préalablement un ancrage mécanique avec le support en pénétrant dans les anfractuosités de celui-ci : une telle peinture possède un taux de charge relativement faible de manière à faciliter ce processus ⁽⁶²⁾. Par la suite, on applique sur elle la couche de revêtement extérieur. L'adhésion entre les deux peintures peut être d'origine chimique (points de réticulation) ou physique (interdiffusion des chaînes macromoléculaires entre les deux peintures) ⁽⁴⁹⁾. Pour faciliter ces phénomènes, on choisit en général pour les deux peintures des liants polymères de nature chimique très proche. La peinture que nous utilisons ici porte le nom d'Impression OP et est commercialisée par la société ICI Corona. Il s'agit d'une peinture à base

de solvants aromatiques dont le liant est un polymère acrylique : le poly(métacrylate de butyle).

Nous avons tout d'abord étudié la cinétique de dissolution de ce polymère sous l'action de différents solvants purs grâce à une méthode semi-empirique, inspirée par la technique de Hansen pour déterminer la zone de solubilité d'un polymère ⁽⁴⁹⁾. Elle consiste à placer dans un tube à essai une quantité donnée (0,2 g) de poly(métacrylate de butyle) en poudre, et à le recouvrir de solvant (10 ml). On quantifie ensuite la cinétique de dissolution à travers une échelle de notes discrètes allant de 0 à 5. Les conventions adoptées pour l'attribution de chaque note sont résumées dans le tableau 11. On assimilera désormais chaque note au pouvoir solubilisant des solvants, noté PS.

PS	Observations correspondantes
0	aucun effet : polymère insoluble
1	faible gonflement des grains de polymère
2	gonflement généralisé mais encore faible
3	gonflement important des grains de polymère
4	le polymère commence à s'écouler
5	polymère soluble

Tableau 11 Dissolution du poly(métacrylate de butyle) immergé sous forme de poudre dans différents liquides : quantification du pouvoir solubilisant (PS) des solvants

II.1.2. Principaux résultats

Pour faciliter le classement des solvants suivant leur rapidité à dissoudre le polymère, nous avons choisi de représenter sur la figure 13 la valeur de leur pouvoir solubilisant mesurée après 24 heures en fonction de celle déterminée après 30 minutes. Ce graphique nous permet de distinguer trois domaines :

- La zone A regroupe les solvants qui manifestent peu d'affinité pour le polymère, même après un temps prolongé (PS (24 h) < 2,5). Ce sont des solvants apolaires (alcane) ou des solvants polaires possédant une forte énergie cohésive (eau, carbonate de propylène, éthylène glycol).
- La zone B rassemble les solvants caractérisés par une cinétique de dissolution assez lente (PS (30 min) < 2,5). On y trouve une majorité de cétones, d'esters et d'alcools.
- La zone C correspond quant à elle aux solvants qui dissolvent rapidement le polymère (PS (30 min) > 2,5). Elle permet de dégager les familles de composés chimiques qui manifestent une forte affinité pour celui-ci : il s'agit des éthers (méthylal, 1,3-dioxolane, anisole), des composés azotés (NMP, pyridine) ou aromatiques (benzène et ses dérivés) et des solvants chlorés (di et trichlorométhane, trichloroéthane). Par

ailleurs, ces derniers s'avèrent être les composés les plus efficaces puisque leur pouvoir solubilisant est maximal à l'issue des trente premières minutes. En outre, le tétrachlorométhane possède une efficacité moindre, vraisemblablement à cause de son caractère non polaire.

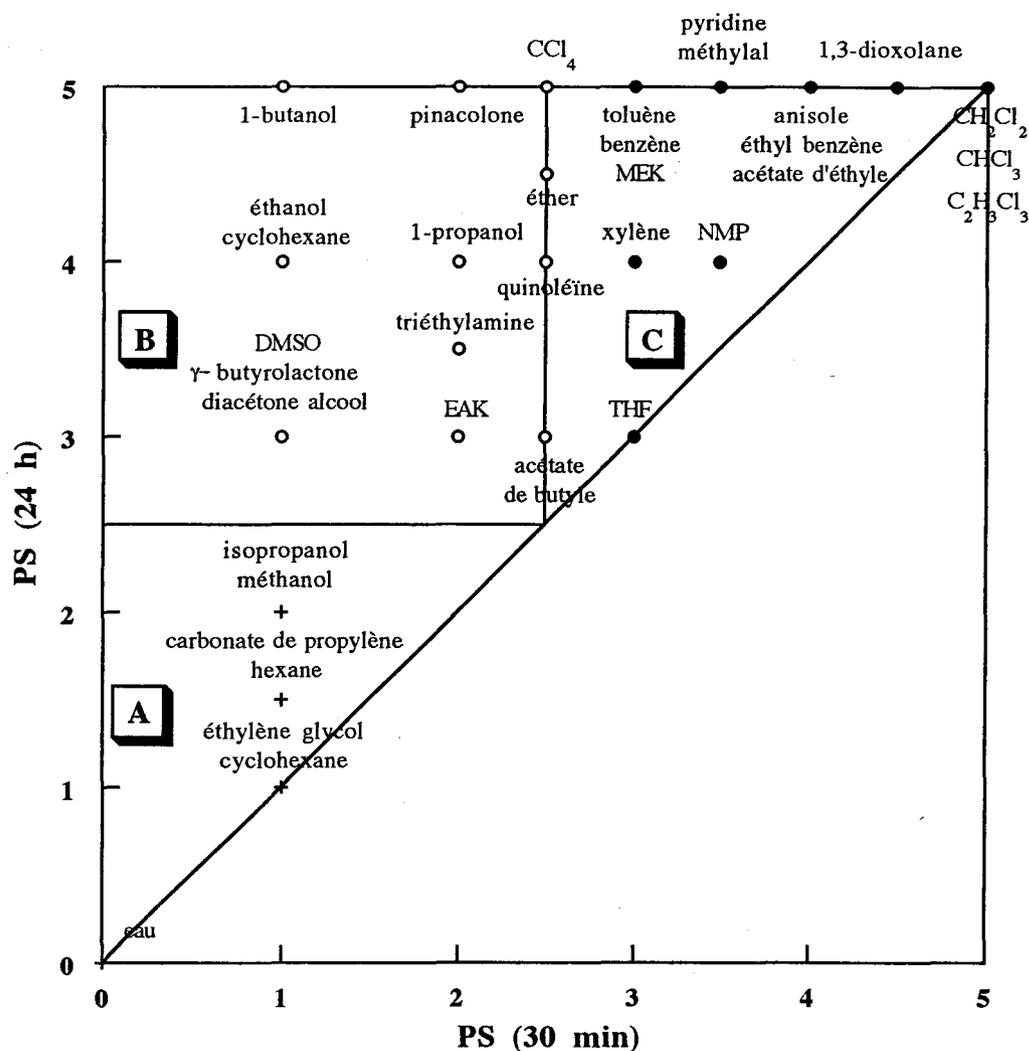


Figure 13 Cinétique de dissolution du poly(métacrylate de butyle) : comparaison entre les pouvoirs solubilisants mesurés après 30 minutes, PS (30 min), et après 24 heures, PS (24 h)

II.1.3. Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand

Le paramètre de solubilité de Hildebrand, δ_H , est fréquemment utilisé pour rendre compte de l'affinité des solvants vis-à-vis de composés macromoléculaires, en dépit des limites que présente la théorie proposée par cet auteur. Cette approche possède le mérite de faciliter l'interprétation des phénomènes observés, et d'offrir un cadre prédictif relativement fiable pour prévoir la solubilité des films polymères dans les solvants : elle permet ainsi la construction de guides de formulation, qui facilitent le travail du formateur industriel. Pour mettre en évidence simplement l'influence du paramètre de Hildebrand, nous avons choisi de représenter en

fonction de ce paramètre une grandeur caractéristique de la cinétique de dissolution du PBMA. Plutôt que d'utiliser la valeur du pouvoir solubilisant à un instant donné, nous avons préféré opter pour une valeur moyennant les résultats obtenus à 30 minutes, 1 heure et 1 jour. Cette grandeur, appelée pouvoir solubilisant moyen et notée PS_m , a été représentée sur la figure 14 en fonction du paramètre de Hildebrand de chaque solvant.

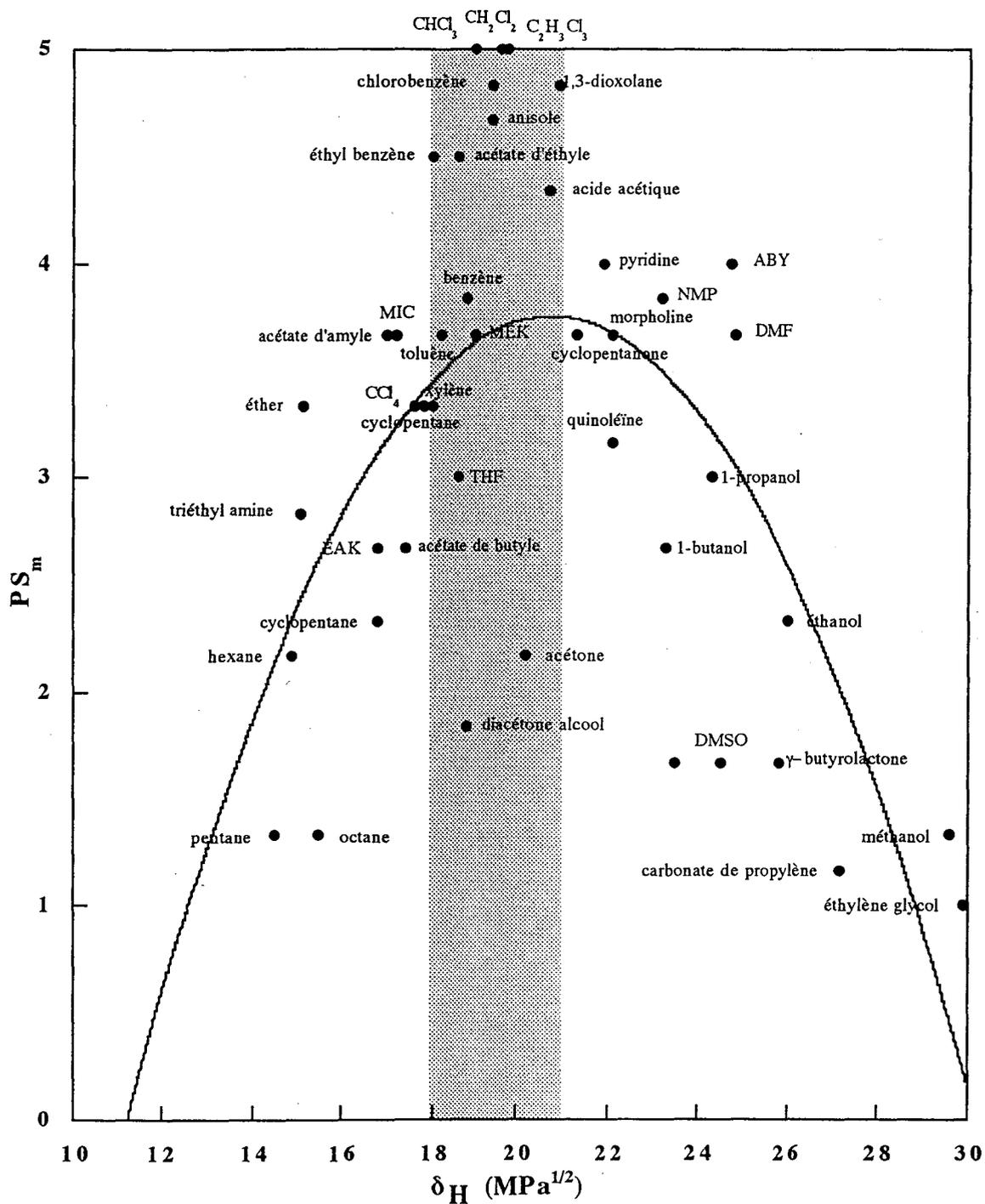


Figure 14 Dissolution du poly(métacrylate de butyle) : représentation en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand du pouvoir solubilisant moyen des solvants PS_m (●) et interpolation de l'ensemble des points par un polynôme de degré 2 (—)

La répartition des liquides montre clairement que les composés les moins efficaces sont caractérisés soit par une faible valeur de δ_H (molécules apolaires aprotiques comme les alcanes), soit par une valeur relativement élevée (molécules polaires et protiques comme les alcools). Nous avons choisi de ne pas faire apparaître l'eau sur cette figure compte tenu de la valeur exceptionnellement élevée de son paramètre de solubilité (47 MPa^{1/2}). Au fur et à mesure qu'on se rapproche du centre de la figure, le pouvoir solubilisant augmente et en première approximation, nous pouvons considérer que les valeurs 18 et 21 MPa^{1/2} délimitent l'intervalle de δ_H pour lequel le pouvoir solubilisant est le plus élevé ($PS_m > 4$). Le tableau suivant récapitule les intervalles de valeurs de δ_H obtenus par Seymour, en ce qui concerne la solubilité du poly(métacrylate de butyle) placé dans différents solvants susceptibles d'établir avec lui des liaisons hydrogène ⁽⁴⁹⁾.

	Caractère protique du solvant environnant		
	faible	modéré	prononcé
δ_H PBMA (MPa ^{1/2})	15,3 - 20,0	15,3 - 22,9	19,0 - 22,9

Tableau 12 Paramètre de solubilité de Hildebrand du poly(métacrylate de butyle) : intervalles de valeurs en fonction du caractère protique du solvant environnant, d'après Seymour ⁽⁴⁹⁾

Les valeurs répertoriées dans le tableau correspondent à celles que nous avons déterminées expérimentalement. En outre, la valeur théorique médiane que l'on peut fixer aux alentours de 19,5 MPa^{1/2} est très proche de celle relative aux solvants chlorés qui sont les composés les plus efficaces. De plus, ce tableau démontre que la valeur optimale de δ_H a tendance à augmenter en fonction de la capacité du solvant à créer des liaisons hydrogènes. Ceci explique pourquoi des solvants très peu protiques comme le méthylal ou l'éthyl benzène dont la valeur de δ_H est proche 18 MPa^{1/2}, et inversement des solvants plus protiques comme l'alcool benzylique ou la DMF avec un δ_H voisin de 25 MPa^{1/2}, conduisent également à une dissolution importante du polymère.

En outre, l'intervalle de valeurs de δ_H pour lesquelles le pouvoir solubilisant est maximal peut faire l'objet d'une localisation plus précise. Si on cherche à décrire l'évolution générale de PS_m en fonction de δ_H , on peut interpoler l'ensemble des points de la figure 14 à partir d'un polynôme du second degré. On obtient une courbe en forme de cloche dont le maximum correspond à un δ_H égal à 21 MPa^{1/2}. Toutefois, ce maximum ne correspond pas à la position des solvants chlorés qui s'avèrent pourtant être les plus efficaces. Cette différence s'explique par le fait qu'il existe des solvants dont le δ_H est très proche de celui des solvants chlorés, mais qui possèdent néanmoins un pouvoir solubilisant plus modeste : c'est le cas du benzène, de la MEK et surtout de la diacétone alcool. Pour expliquer ces comportements, nous devons prendre en compte les composantes dispersive, hydrogène et polaire du paramètre de Hildebrand.

II.1.4. Influence des paramètres de solubilité de Hansen

Les valeurs des paramètres de Hansen ont été recensées dans le tableau 13 pour l'ensemble des solvants contenus dans la zone grisée de la figure 14 (solvants dont le δ_H est proche de celui des solvants chlorés). Par ailleurs, ces données n'étant pas disponibles pour le poly(métacrylate de butyle), nous les avons néanmoins indiquées pour deux polymères de structure chimique voisine : le poly(métacrylate de méthyle) et le poly(métacrylate d'éthyle) ⁽⁴⁹⁾.

Solvant ou polymère	δ_H	δ_d	δ_a	δ_p
acide acétique	21,5	14,5	13,5	8,0
CHCl ₃	19,0	17,8	5,7	3,1
CH ₂ Cl ₂	20,2	18,2	6,1	6,3
C ₂ H ₃ Cl ₃	20,4	18,8	9,4	5,1
chlorobenzène	19,4	19,0	2,0	4,3
benzène	18,6	18,4	2,0	0
acétate d'éthyle	18,6	15,1	9,2	5,3
acétone	20,4	15,5	7,0	10,4
MEK	19,4	16,0	5,1	9,0
THF	19,4	16,8	8,0	5,7
1,3-dioxolane	23,1	14,7	11,2	13,9
anisole	19,4	17,8	6,7	4,1
diacétone alcool	20,0	15,7	10,8	8,2
poly(métacrylate de méthyle)	22,7	18,6	10,4	7,6
poly(métacrylate d'éthyle)	20,4	17,6	9,8	4,1

Tableau 13 Solvants possédant un paramètre de Hildebrand compris entre 18 et 21 MPa^{1/2} (situés dans la zone grisée de la figure 14) et polymères de structure chimique proche de celle du poly(métacrylate de butyle) : valeurs des paramètres de Hansen et de Hildebrand (MPa^{1/2}) ⁽⁴⁹⁾

Le tableau 13 montre que les paramètres dispersifs sont très proches pour tous les solvants et les deux polymères envisagés. Nous avons donc choisi de nous focaliser sur l'influence des composantes polaire et hydrogène, en représentant l'ensemble de ces composés dans un plan de coordonnées [δ_H , δ_p] (figure 15). Ce graphique fait également apparaître la position théorique du poly(métacrylate de butyle), déterminée à partir de celle des deux polymères de structure chimique voisine. En première approximation, nous avons déduit sa position en prenant en compte l'influence sur les paramètres δ_H et δ_p de la longueur de la chaîne latérale du PMMA et du PEMA. Enfin, le chiffre entre parenthèses correspond au pouvoir solubilisant moyen de chaque solvant.

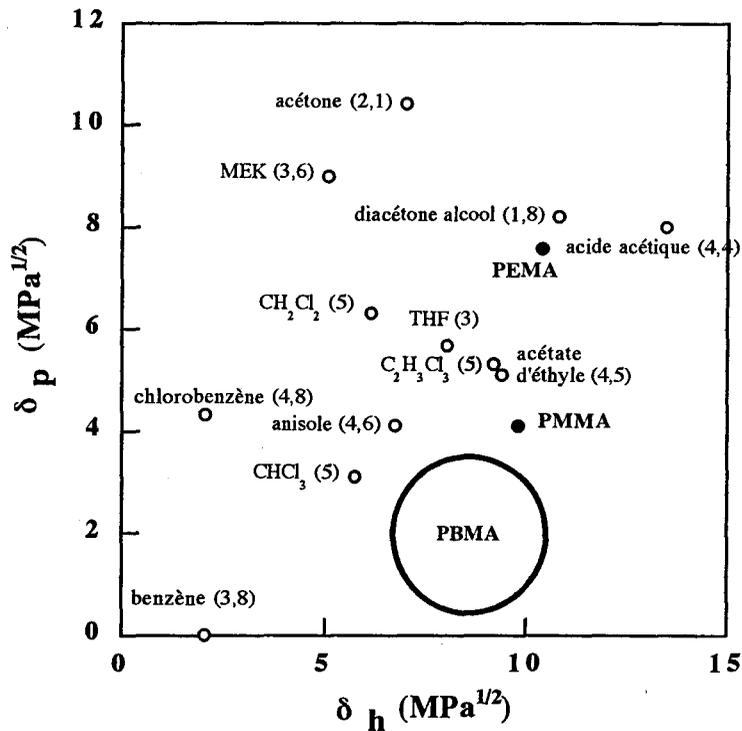


Figure 15 Plan de Hansen de coordonnées $[\delta_h, \delta_p]$:

- localisation des solvants dont le paramètre de Hildebrand est compris entre 18 et 21 $\text{MPa}^{1/2}$ (○) avec entre parenthèse leur pouvoir solubilisant moyen PS_m
- localisation du poly(métacrylate de méthyle) (PMMA : ●) du poly(métacrylate d'éthyle) (PEMA : ●) et position présumée poly(métacrylate de butyle) (PBMA : ○)

On constate ainsi que les solvants les plus efficaces sont aussi les plus proches de la localisation présumée du polymère étudié. En outre, la position éloignée de l'acétone, de la MEK et de la diacétone alcool permet d'expliquer les valeurs relativement faibles de leur pouvoir solubilisant, alors que le paramètre de Hildebrand ne permettait pas de distinguer ces solvants.

Nous proposons maintenant d'étudier le phénomène de dissolution sur la peinture elle-même, à travers une technique d'investigation qui prend en compte les conditions dans lesquelles intervient ce processus lors du décapage.

II.2. Dissolution de films libres : tests de rupture en milieu humide

II.2.1. Choix du protocole opératoire

Au cours du décapage, la dissolution de la couche de peinture primaire est facilitée par le gonflement du film de peinture qui constitue le revêtement externe. En effet, la cohésion de ce dernier est en général assurée par une matrice polymérique réticulée que les solvants ne

parviennent pas à dissoudre. Le gonflement provoqué par les solvants qui s'insinuent dans le réseau macromoléculaire va alors provoquer le flambage de cette couche de peinture. La contrainte mécanique induite s'exerce sur le feuil de peinture primaire et facilite la dissolution de celui-ci.

Pour tenir compte des effets mécaniques sur le phénomène de dissolution, nous avons mis au point des tests qui consistent à immerger des films libres de peinture dans un solvant, ces films ayant été préalablement lestés avec une faible charge (0,5 g). On mesure alors le temps de rupture de l'éprouvette noté t_{rupt} .

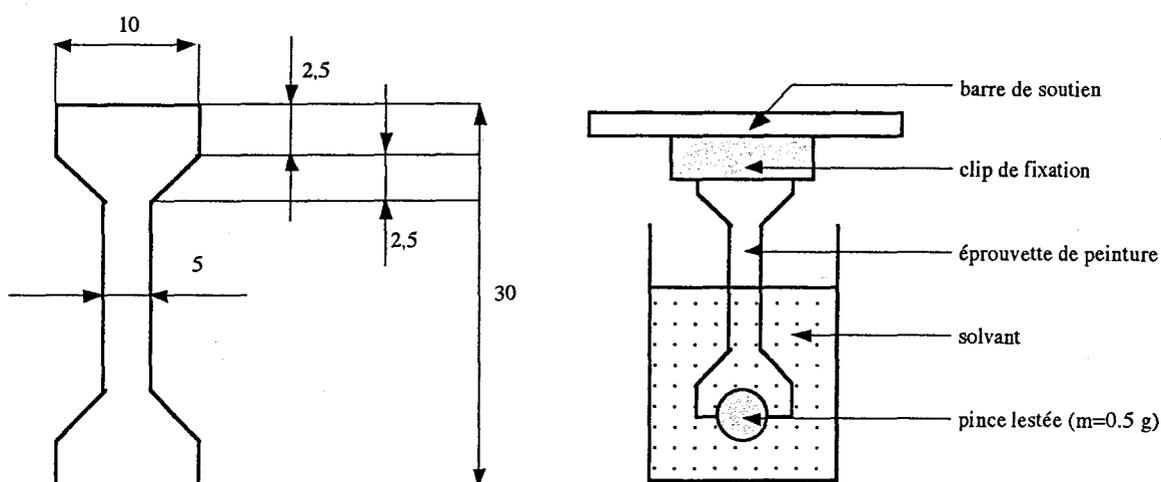


Figure 16 Test de rupture en milieu humide de films libres de peinture acrylique non réticulée : éprouvette normalisée (cotes en mm) et principe de l'expérience

II.2.2. Principaux résultats

Dans un premier temps, nous avons choisi d'exposer nos résultats en représentant le temps de rupture mesuré expérimentalement en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand de chaque solvant (figure 17).

Pour intégrer dans le même graphique des différences parfois très importantes entre les temps de rupture ($t_{rupt} (ABY) = 57600$ s et $t_{rupt} (THF) = 25$ s), nous avons choisi de représenter cette grandeur selon une échelle logarithmique.

Ce graphique peut être lu comme un outil d'aide à la formulation, dans la mesure où il facilite l'identification des solvants conduisant à une rupture très rapide des films de peinture primaire. Ces solvants doivent être classés dans la catégorie des composés agissant par dissolution, provoquant ainsi une rupture cohésive au sein du film de peinture primaire.

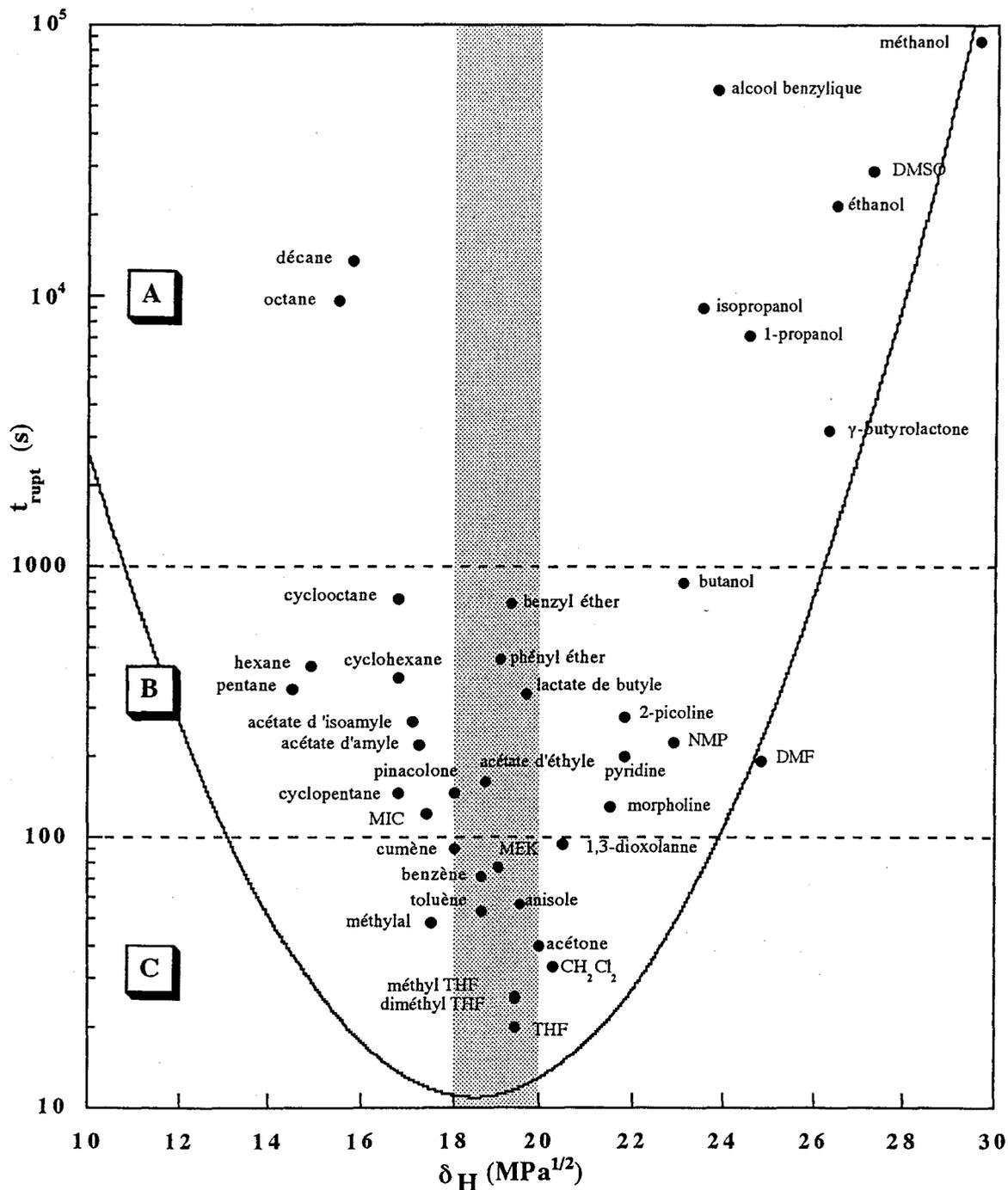


Figure 17 Tests de rupture en milieu humide effectués sur des films libres de peinture acrylique non réticulée Impression OP : temps de rupture en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand (●) et interpolation par un polynôme du type : $y = a \ln^2 x + b \ln x + c$ (—)

La première information fournie par cette figure concerne la répartition des solvants en fonction de la valeur de leur temps de rupture. On peut ainsi distinguer trois domaines :

- La zone A qui correspond aux solvants dont les temps de rupture sont très élevés ($t_{rupt} > 10^3$ s) : ce sont soit des alcanes (décane, octane), soit des composés polaires à

- forte énergie cohésive (alcools, DMSO, γ -butyrolactone).
- La zone B qui regroupe les solvants caractérisés par un temps de rupture intermédiaire ($10^2 \text{ s} < t_{\text{rupt}} < 10^3 \text{ s}$) : une majorité d'esters, des composés azotés (NMP, DMF), des éthers, mais également des alcanes dont le volume molaire est toutefois moins élevé que celui du décane et de l'octane qui se situent dans la zone A.
 - La zone C correspond aux composés qui agissent très rapidement sur les films de peinture ($t_{\text{rupt}} < 10^2 \text{ s}$) : ce sont des solvants cétoniques (acétone, MEK), aromatiques (benzène, toluène), des composés chlorés (dichlorométhane), mais aussi des éthers de faible volume molaire (THF, méthylal) comparés aux autres molécules étherées possédant un cycle aromatique et qu'on trouve dans le secteur B (benzyl et phényl éther). Il est important de souligner l'efficacité du THF, du 2-méthyl et du 2,5-diméthyl THF : ces trois solvants conduisent aux temps de rupture les plus brefs et s'avèrent plus efficaces que le dichlorométhane lui-même. Or, le 2,5-diméthyl THF est un solvant faiblement toxique puisqu'il n'est considéré que comme un produit irritant (étiqueté Xi). Pour cette peinture, il présente donc un excellent rapport efficacité / toxicité. A un degré moindre, l'anisole qui est également étiquetée Xi conduit lui aussi à un faible temps de rupture.

La deuxième information déduite de la figure 17 est relative à l'influence du paramètre de solubilité sur la valeur du temps de rupture. Ce dernier est minimal pour des solvants dont la valeur de δ_H est comprise entre 18 et 20 $\text{MPa}^{1/2}$. Cet intervalle qui correspond à la zone grisée sur la figure est identique à celui obtenu à partir des tests de solubilité effectués sur le poly(métacrylate de butyle).

Nous pouvons affiner cette observation en représentant l'évolution de la valeur du logarithme du temps de rupture, moyennée pour des solvants possédant des paramètres de Hildebrand très proches. La courbe ainsi obtenue confirme l'existence d'une valeur optimale de δ_H voisine de 19 $\text{MPa}^{1/2}$. De part et d'autre, le temps de rupture en milieu humide augmente très rapidement. Il atteint des valeurs très élevées pour les molécules possédant un δ_H faible (alcanes) ou un δ_H élevé (alcools, γ -butyrolactone, DMSO). En outre, ces observations doivent être complétées en indiquant que pour quatre solvants, nous n'avons observé aucune rupture ni modification du film de peinture après 15 jours d'immersion (soit $1,3 \cdot 10^6 \text{ s}$). Il s'agit de l'eau, du carbonate de propylène, de l'éthylène glycol et du propylène glycol. Or, ces composés qui sont des molécules polaires à forte énergie cohésive, sont justement caractérisés par des valeurs de δ_H très élevées (respectivement 29,9 30,2 et 47,8 $\text{MPa}^{1/2}$). Néanmoins, la figure 17 laisse en suspens une interrogation : pourquoi les solvants possédant a priori un paramètre de Hildebrand favorable à la dissolution (situés dans la zone grisée de la figure), possèdent-ils des temps de rupture aussi différents les uns des autres ? C'est la question à laquelle nous allons répondre en introduisant tout d'abord les paramètres de solubilité de Hansen, puis en étudiant l'influence du volume molaire.

II.2.3. Influence des paramètres de solubilité de Hansen

Notre objectif consiste ici à dégager les valeurs des paramètres de Hansen qui conduisent aux temps de rupture les plus brefs. Nous avons donc choisi de conserver la distinction entre les solvants dont les cinétiques d'action sont lente, modérée ou rapide et qui se répartissent respectivement entre les zones A, B et C du graphique 17. Ces trois ensembles ont été représentés sur la figure 18 en coordonnées $[\delta_h, \delta_p]$.

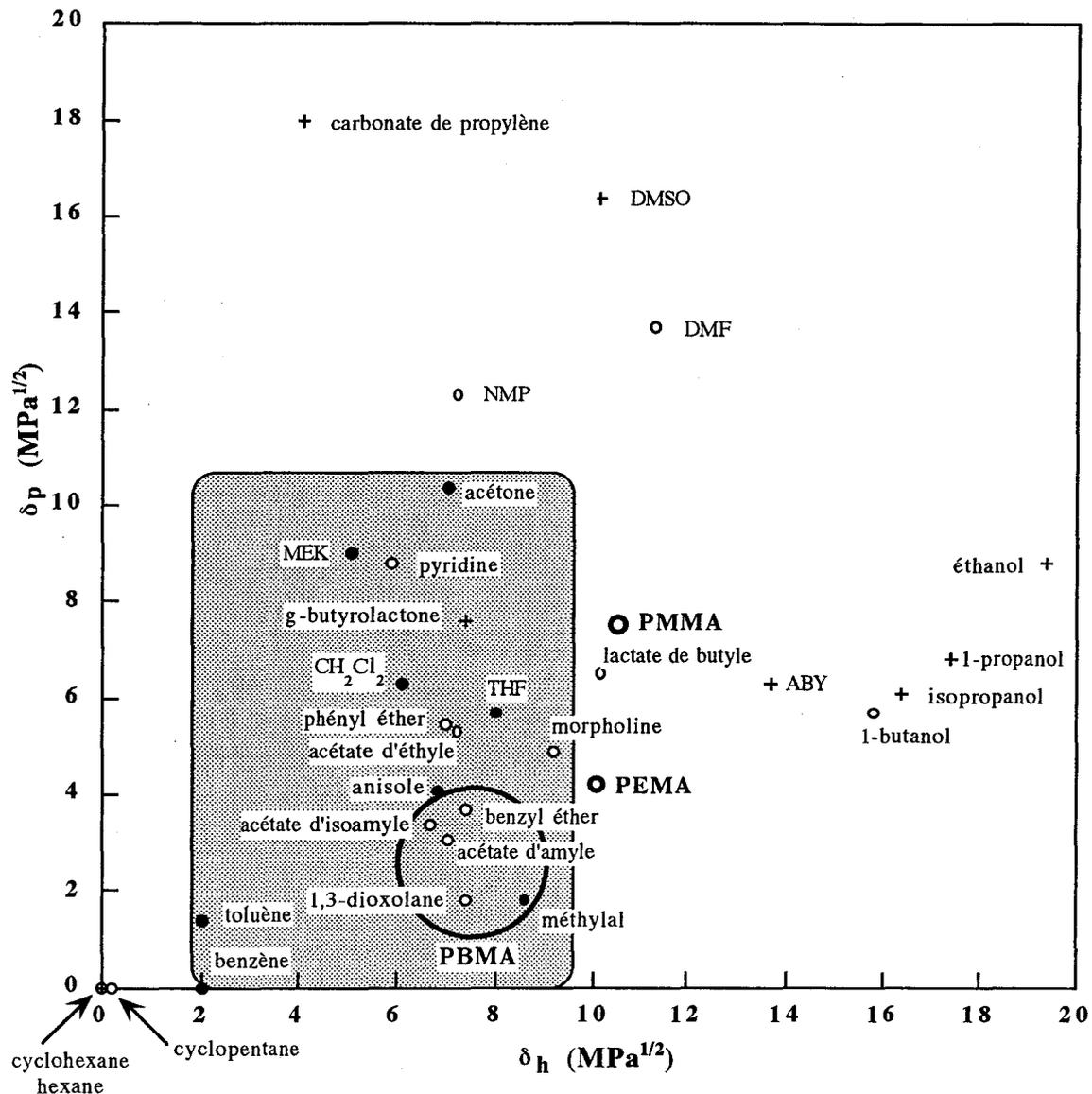


Figure 18 Localisation en coordonnées $[\delta_h, \delta_p]$ de :

- l'ensemble des solvants qui conduisent à un temps de rupture sur les films libres de peinture : bref (●: $t_{rupt} < 10^2$ s), modéré (○: 10^2 s $< t_{rupt} < 10^3$ s) élevé (+: 10^3 s $< t_{rupt}$)
- du poly(métacrylate de méthyle), du poly(métacrylate d'éthyle) et du poly(métacrylate de butyle) (PMMA, PEMA, PBMA : ○)
- du domaine de solubilité de la peinture (▨)

Nous avons volontairement délaissé la composante dispersive δ_d , car celle-ci est peu discriminante : elle varie entre 12 et 20 MPa^{1/2} pour l'ensemble des solvants. Toutefois, les valeurs fournies en annexe permettent d'établir qu'une composante δ_d comprise entre 14 et 18 MPa^{1/2} est un facteur favorable à l'obtention de temps de rupture très brefs.

A partir de la figure 18, nous montrons que la zone favorable à une dissolution rapide des films de peinture est caractérisée par un paramètre δ_b compris entre 2 et 9,5 MPa^{1/2} et un paramètre δ_p compris entre 0 et 11 MPa^{1/2}.

Si cette zone inclut la position présumée du poly(métacrylate de butyle), elle contient néanmoins des solvants très proches de ce point et dont la cinétique d'action est modérée (acétates d'amyle et d'isoamyle, benzyl éther) voire lente (γ -butyrolactone), et inversement des solvants très éloignés de ce point et qui agissent pourtant rapidement (MEK, acétone). Pour expliquer ces deux types de comportement, nous avons pris en compte le volume molaire de ces composés.

II.2.4. Influence du volume molaire

Notre ensemble d'étude est ici réduit aux solvants les plus rapides et aux solvants proches de la position présumée du PBMA sur la figure 18. Pour chacun d'eux, nous avons représenté sur la figure 19 la valeur de leur temps de rupture en fonction de leur volume molaire.

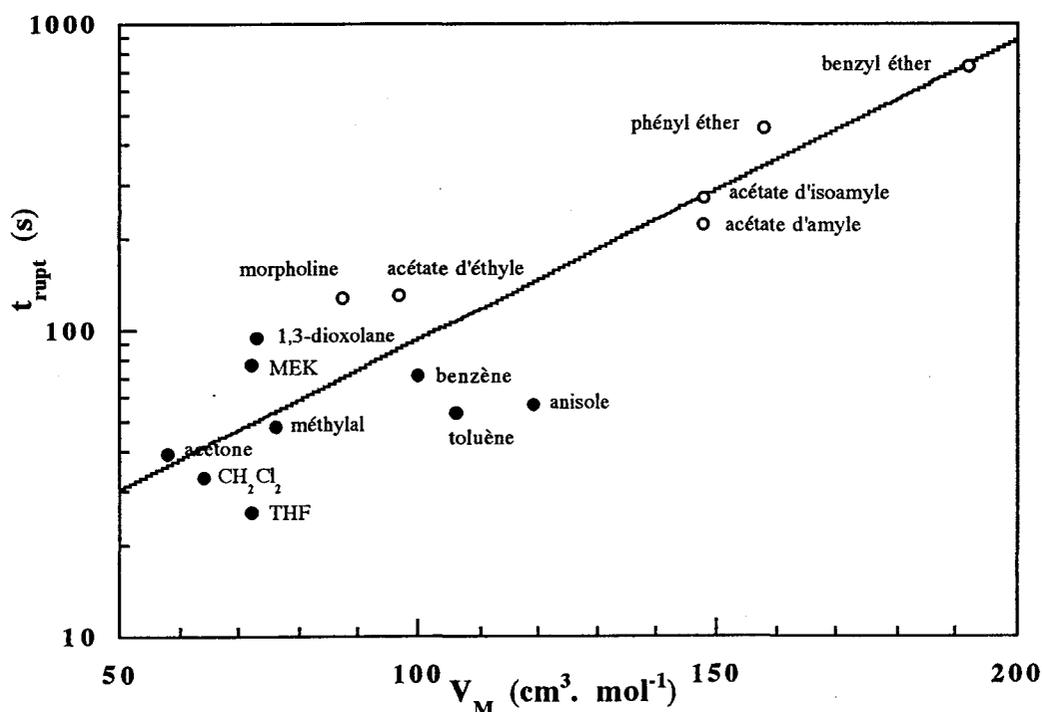


Figure 19 Tests de rupture en milieu humide effectués sur des films libres de peinture primaire acrylique non réticulée Impression OP : influence du volume molaire sur le temps de rupture pour l'ensemble des solvants rapides (●) et pour les solvants agissant de façon modérée mais situés à proximité du PBMA sur la figure 18 (○)

La droite tracée sur la figure ne possède pas de signification physique particulière : il s'agit simplement de la droite de régression qui traduit empiriquement l'effet du volume molaire sur la vitesse de rupture des films libres. On montre ainsi que cette vitesse est d'autant plus grande que la taille des molécules de solvant impliqué est faible.

Du point de vue microscopique, ces résultats s'interprètent en indiquant que le phénomène de rupture des films libres est conditionné par deux étapes : la pénétration du solvant à l'intérieur du réseau polymérique, qui est favorisée par un faible volume molaire, puis la solvation des chaînes macromoléculaires, ce qui requiert une bonne affinité du solvant pour le liant polymère. Ceci explique pourquoi des solvants volumineux tels que le phényle et le benzyle éther, ou les acétates d'amyle et d'isoamyle, en dépit de leurs paramètres de solubilité favorables, conduisent à des temps de rupture assez longs. Inversement, le THF, la MEK et l'acétone qui manifestent une affinité modérée pour le liant, vont pénétrer rapidement au sein du film grâce à leur faible volume molaire, provoquant ainsi la rupture des éprouvettes plus rapidement que ne le laissent présager leurs paramètres de solubilité.

L'effet du volume molaire qui ne joue ici que sur la rapidité du processus de dissolution, devient déterminant dans le cas d'une peinture dont la cohésion est assurée par une matrice macromoléculaire réticulée : il conditionne alors la quantité maximale de solvant qui peut être absorbée par le film de peinture. Sur le plan expérimental, cette grandeur peut être mesurée à partir d'une technique d'investigation privilégiée : les mesures de sorption par gravimétrie.

III. PHENOMENE DE GONFLEMENT :

CAS D'UNE PEINTURE ACRYLIQUE RETICULEE

III.1. Gonflement de films libres :

choix de la peinture et du protocole opératoire

Le gonflement d'un feuil de peinture en présence de solvants, se manifeste dès l'instant où le liant polymérique qui assure la cohésion du film est constitué d'un réseau macromoléculaire réticulé. En effet, la matrice polymérisée dans laquelle pénètrent les molécules de solvant subit une déformation mécanique, mais cette déformation reste limitée par l'existence des points de réticulation : ceux-ci empêchent le désengagement progressif des chaînes macromoléculaires comme c'est le cas dans un processus de dissolution.

Nous avons appréhendé ce phénomène dans le cas d'une peinture utilisée dans le secteur bâtiment en tant que couche de revêtement externe. Il s'agit d'un produit commercialisé sous le nom de Texoderme HP par la société ICI Corona. Elle est destinée à être appliquée sur une couche d'Impression OP, peinture pour laquelle nous venons d'étudier le processus de dissolution. Cette peinture est formulée sur la base d'un latex acrylique formé par deux

polymères : le poly(acrylate de butyle) et le poly(acrylate de pentyle). Sa concentration pigmentaire volumique est égale à 35 % et elle contient un agent qui permet la réticulation du film par simple exposition au rayonnement solaire : la benzophénone.

En pratique, le gonflement de films libres peut être étudié par deux méthodes : la gravimétrie, qui consiste à mesurer la prise en poids de l'échantillon immergé dans un solvant ^(63,64), ou la technique dite "des variations dimensionnelles" qui s'appuie sur la mesure des déformations subies par le film (longueur, diamètre, épaisseur) ⁽⁶⁵⁾. La première étant relativement simple à mettre en oeuvre, c'est celle que nous avons adoptée.

On suit expérimentalement l'accroissement de la masse du film de peinture, en l'attribuant à la pénétration du solvant au sein de l'échantillon. Il est ensuite converti en pourcentage d'augmentation volumique, en prenant comme référence le volume initial du film de peinture. On définit ainsi le gonflement volumique à l'instant t, G(t) :

$$G(t) = \frac{V(t) - V(0)}{V(0)} 100 = \frac{m(t) - m(0)}{dV(0)} 100 (\%) \quad (20)$$

V(t) : volume du film de peinture à l'instant t

m(t) : masse du film de peinture à l'instant t

d : densité du solvant

III.2. Principaux résultats

Pour faciliter le classement des solvants suivant leur vitesse d'action et leur affinité pour la peinture, nous avons représenté pour chacun d'eux la valeur du gonflement mesurée après 24 heures en fonction de celle mesurée après 5 minutes (figure 20).

La mesure à 24 heures correspond à l'équilibre thermodynamique de gonflement (nous avons vérifié que la masse des films de peinture n'augmentait plus) : nous parlerons désormais du gonflement volumique à l'équilibre, noté G(∞). Quant à la mesure effectuée après 5 minutes, elle reflète la vitesse de pénétration initiale des solvants dans le film : nous parlerons de gonflement initial, noté G(5 min).

La figure 20 permet d'identifier immédiatement les solvants possédant une vitesse d'action élevée, pour lesquels le gonflement maximal est atteint à l'issue des 5 premières minutes. Ils sont situés à proximité de la diagonale et correspondent à des molécules possédant un faible volume molaire. C'est le cas du méthylal, du THF, de la MEK, de l'acétate de méthyle, ou du méthanol ($V_M = 76, 72, 72, 79$ et $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

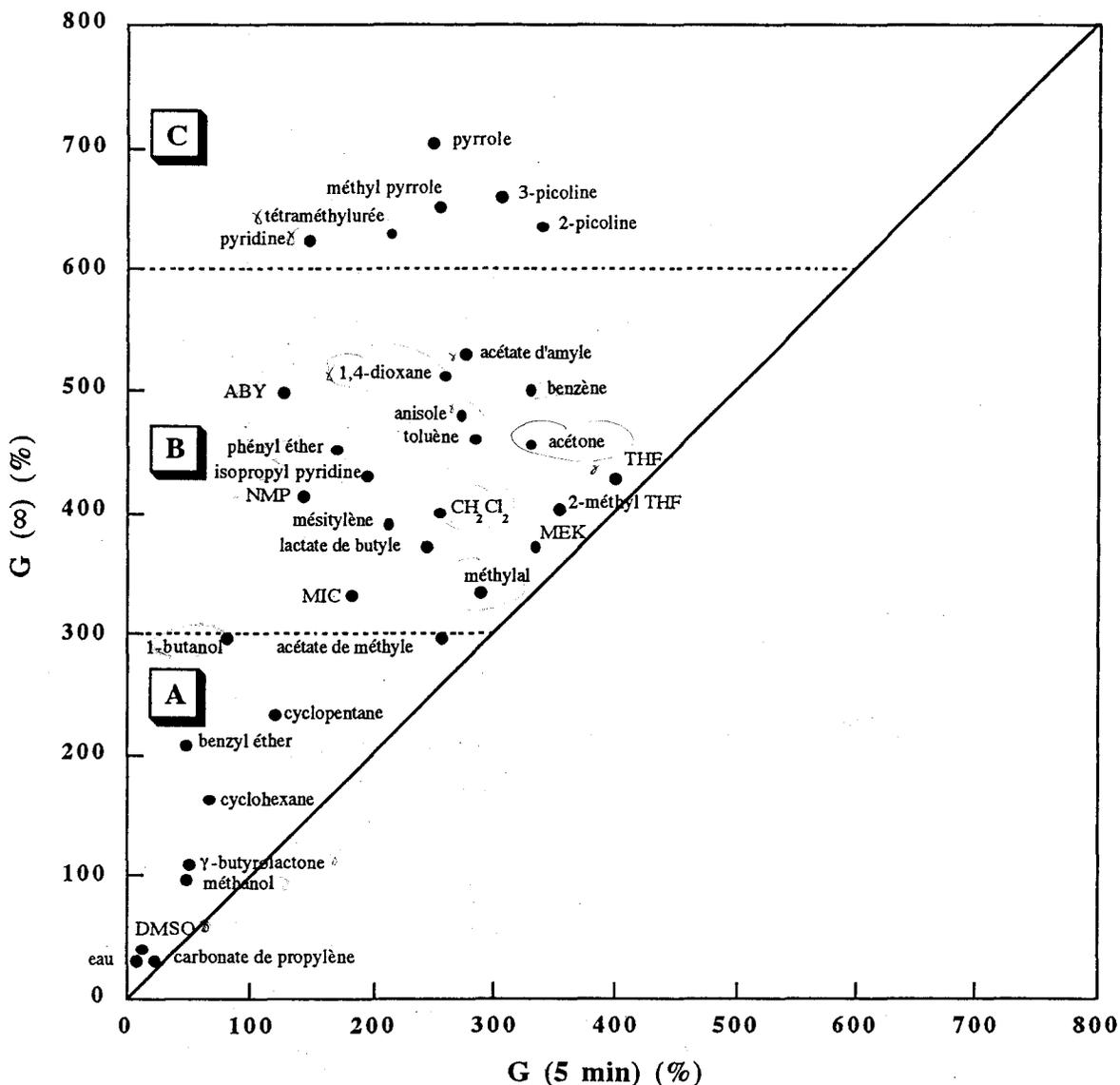


Figure 20 Gonflement de films libres de peinture acrylique réticulée Texoderme HP : comparaison entre le gonflement initial, $G(5 \text{ min})$, et le gonflement à l'équilibre, $G(\infty)$

L'autre information fournie concerne le gonflement à l'équilibre porté sur l'axe des ordonnées. Il nous permet de distinguer 3 domaines :

- La zone A correspondant aux solvants dont le gonflement est faible ($G(\infty) < 300 \%$). Ce sont des molécules en général polaires possédant une forte énergie cohésive (eau, DMSO, carbonate de propylène) ou des composés aprotiques apolaires (alcane). Cette répartition correspond à celle observée pour le phénomène de dissolution de la peinture primaire (figure 13 page 61).
- La zone B regroupe les solvants qui provoquent un gonflement élevé ($300 \% < G(\infty) < 600 \%$). On y trouve des molécules appartenant à des familles de composés chimiques diverses (éthers, esters, cétones ou aromatiques).

- La zone C rassemble enfin un petit nombre de solvants pour lesquels on observe un gonflement très important du film de peinture ($600 \% < G(\infty)$). Il s'agit exclusivement de molécules azotées. Ce comportement particulier peut être attribué au doublet de la molécule d'azote : comme l'a montré Baburao, celui-ci peut s'apparier avec les pigments enrobés dans la matrice polymérique, renforçant ainsi l'affinité du solvant pour le film de peinture ⁽²¹⁾. Néanmoins, tous ces composés présentent une toxicité élevée (étiquetés toxiques ou nocifs) ainsi qu'une odeur très désagréable. Ils ne peuvent donc être utilisés en grande quantité dans les formulations décapantes.

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de cette répartition, nous avons étudié l'influence des paramètres de solubilité et du volume molaire sur le gonflement volumique à l'équilibre.

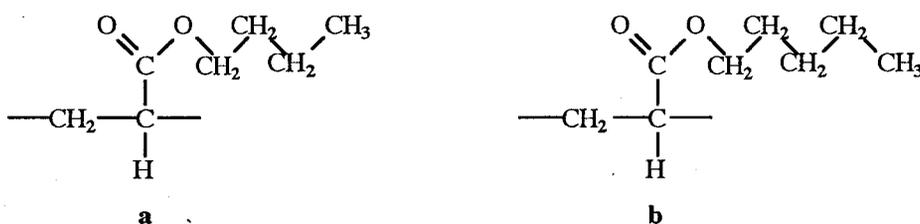
III.3. Interprétation en fonction de paramètres physico-chimiques

III.3.1. Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand

Une méthode simple pour rendre compte de l'influence du paramètre de solubilité de Hildebrand, consiste à représenter le gonflement volumique à l'équilibre $G(\infty)$ en fonction de ce paramètre (figure 22 de la page suivante). Le graphique obtenu constitue un guide pour le formulateur de décapants : il lui permet de repérer facilement les solvants qui provoquent un gonflement élevé du film de peinture.

Une telle représentation nous permet d'identifier l'intervalle de valeurs de δ_H pour lesquelles on obtient un gonflement maximal (domaine grisé) : entre 20 et 22 MPa^{1/2}.

Ces valeurs peuvent être comparées à des valeurs théoriques, calculées pour le poly(acrylate de butyle) et le poly(acrylate de pentyle) (PBA et PPA), à partir de l'équation (15) de la page 51. La figure 21 représente la formule chimique de l'unité de répétition du PBA et du PAA, et permet de dénombrer les différents groupements chimiques présents dans chacune d'elles.



Figures 21 a et b Unité de répétition du poly(acrylate de butyle) (PBA : a) et du poly(acrylate de pentyle) (PPA : b)

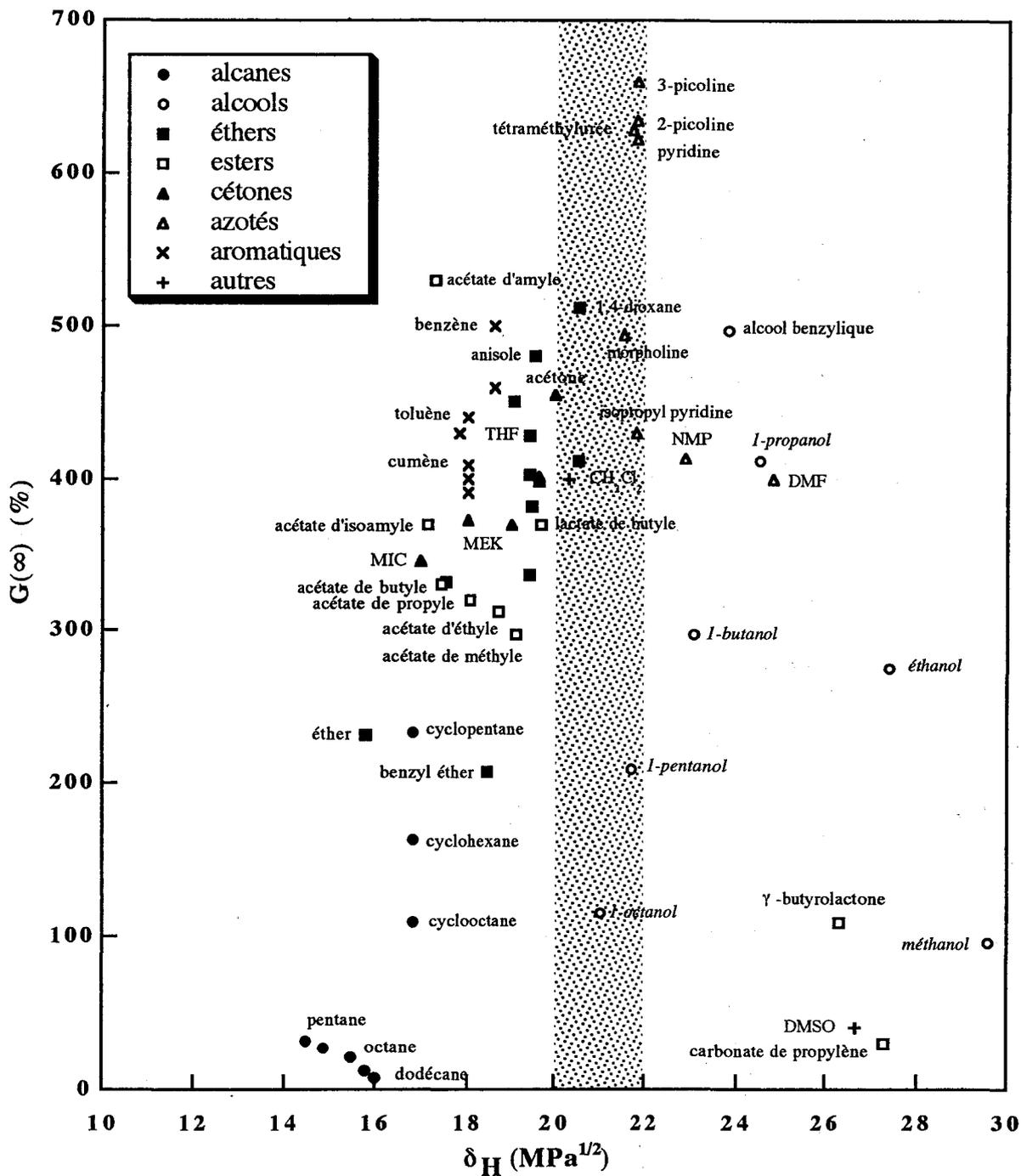


Figure 22 Gonflement de films libres de peinture acrylique réticulée Texoderme HP : influence du paramètre de solubilité de Hildebrand sur la valeur du gonflement volumique à l'équilibre

En injectant dans la relation (15) les données fournies par le tableau 14 de la page suivante, on obtient :

$$\delta_{\text{PBA}} = 18,1 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_{\text{PPA}} = 17,9 \text{ MPa}^{1/2}$$

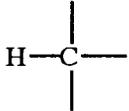
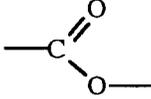
Groupement chimique	Présence dans l'unité de répétition du PBA	Présence dans l'unité de répétition du PPA	$(E_{coh,i} V_i)^{1/2}$ ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	V_i ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
—CH ₃	1	1	438	22,8
—CH ₂ —	4	5	272	16,45
	1	1	57	12,75
	1	1	634	21

Tableau 14 Groupements chimiques présents au sein de l'unité de répétition du PBA et du PPA : valeurs de $(E_{coh,i} V_i)^{1/2}$ et de V_i ⁽⁵⁶⁾

Les paramètres de solubilité de Hildebrand calculés par cette méthode sont très proches pour les deux polymères qui constituent le liant de la peinture réticulée. D'autre part, ils sont tous deux supérieurs au paramètre de solubilité de Hildebrand calculé pour le poly(métacrylate de butyle), c'est-à-dire pour le liant polymère de la peinture non réticulée sur laquelle nous avons étudié le phénomène de dissolution ($\delta_{PBMA} = 17,6 \text{ MPa}^{1/2}$). Cette remarque est en accord avec les observations expérimentales, qui ont montré que le domaine de solubilité de la peinture primaire non réticulée, est caractérisé par des valeurs de δ_H plus faibles que celles obtenues pour la peinture réticulée (figures 17 et 22).

Toutefois, quelle que soit la peinture étudiée, les valeurs théoriques déduites de l'équation (15) sont inférieures à celles obtenues expérimentalement. Cet écart est vraisemblablement lié à la méthode de calcul, qui ne prend pas en compte le caractère polaire ou protique des différents groupements chimiques présents au sein du polymère. Comme l'indique Barton, il existe d'autres techniques de calcul qui permettent de calculer plus précisément ces contributions à l'énergie de cohésion globale ⁽⁴⁹⁾. Néanmoins, quelle que soit la technique de calcul adoptée, Barton ajoute que l'accord entre la théorie et l'expérience n'est pas toujours satisfaisant.

Pour cette raison, nous avons choisi de comparer nos valeurs à celles mesurées expérimentalement par d'autres auteurs. Le tableau 15 de la page suivante indique les valeurs obtenues par Van Krevelen pour différents poly(acrylates d'alkyles) ⁽⁴⁹⁾. Bien que nous ne disposions pas de données sur le poly(acrylate de pentyle), les indications reportées dans ce tableau montrent que, plus la chaîne latérale comporte de carbones, plus la valeur de δ_H est élevée. Nous en déduisons que le paramètre de solubilité moyen de notre peinture, dont le liant polymère est à base de poly(acrylate de butyle et de pentyle), est légèrement supérieur à $20,5 \text{ MPa}^{1/2}$. Cette valeur est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux.

Polymère	δ_H (MPa ^{1/2})
poly(acrylate de méthyle)	18,2
poly(acrylate d'éthyle)	18,4
poly(acrylate de butyle)	20,5

Tableau 15 Polymères possédant des structures chimiques proches de celle du liant de la peinture acrylique réticulée *Texoderme HP* : valeurs des paramètres de Hildebrand mesurées par van Krevelen ⁽⁴⁹⁾

Nous avons ensuite cherché à affiner notre compréhension de la figure 22, en introduisant des distinctions entre les différentes familles chimiques représentées.

Nous pouvons ainsi dégager les familles pour lesquelles on obtient des gonflement très élevés. Il s'agit en tout premier lieu des composés azotés, plus précisément de la pyridine et de ses dérivées (2- et 3-picoline). Malheureusement, ces solvants demeurent trop toxiques pour être utilisés en large quantité dans les formulations décapantes. En revanche, l'isopropyl pyridine qui conduit à un gonflement moins important mais toutefois élevé ($G(\infty) = 430 \%$), est exempte de toute étiquetage (toxicité, feu, corrosion) : toutefois, son odeur caractéristique de composé azoté devrait limiter son emploi.

A un degré moindre, nous trouvons des éthers et des composés aromatiques. Parmi eux, le solvant qui est le mieux positionné du point de vue de l'étiquetage est l'anisole (Xi : irritant), qui possède en revanche une odeur forte. Enfin, nous soulignons l'intérêt que présente l'acétate d'amyle : il conduit à un gonflement important ($G(\infty) = 530 \%$) et ne souffre d'aucun étiquetage. Sa position sur le graphique semble au premier abord "anormale", dans la mesure où les autres esters, et notamment les acétates, sont localisés beaucoup plus bas. Or, ce solvant est en fait un mélange d'acétates de butyle et de pentyle. Pour expliquer son comportement, nous pouvons invoquer la forte analogie entre la structure chimique des deux acétates dont il est un mélange (figure 23), et celle du liant polymère de la peinture (figures 21 page 74).

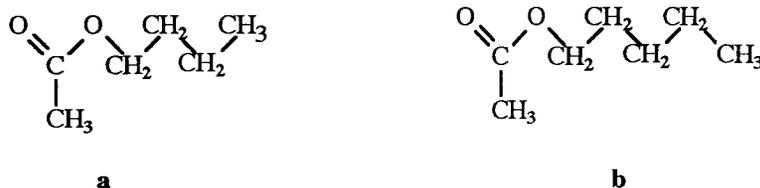


Figure 23 a et b Formules chimiques des acétates de butyle (a) et de pentyle (b)

Il existe une famille de composés chimiques analogues pour laquelle l'existence d'un maximum de gonflement apparaît de façon encore plus marquée : c'est celle des alcools linéaires, dont les noms apparaissent en italique sur la figure 22. C'est le 1-propanol qui

provoque le gonflement le plus important alors que, de part et d'autre, le méthanol et le 1-octanol conduisent aux valeurs les plus faibles. L'existence d'un maximum de gonflement repose sur l'explication suivante : plus la chaîne carbonée est importante, plus elle tend à diminuer le caractère polaire de la molécule. De ce fait, le paramètre de solubilité du 1-octanol a tendance à se rapprocher de celui de l'alcane correspondant, et son affinité pour le film de peinture en est autant diminuée. Inversement, plus la chaîne carbonée est courte, plus le caractère polaire de la molécule est exalté. Son paramètre de solubilité augmente alors, et on se déplace du côté des molécules très polaires (telle que l'eau) qui manifestent très peu d'affinité pour le film. Cette évolution remarquablement régulière, peut être modélisée à partir d'une gaussienne (figure 24).

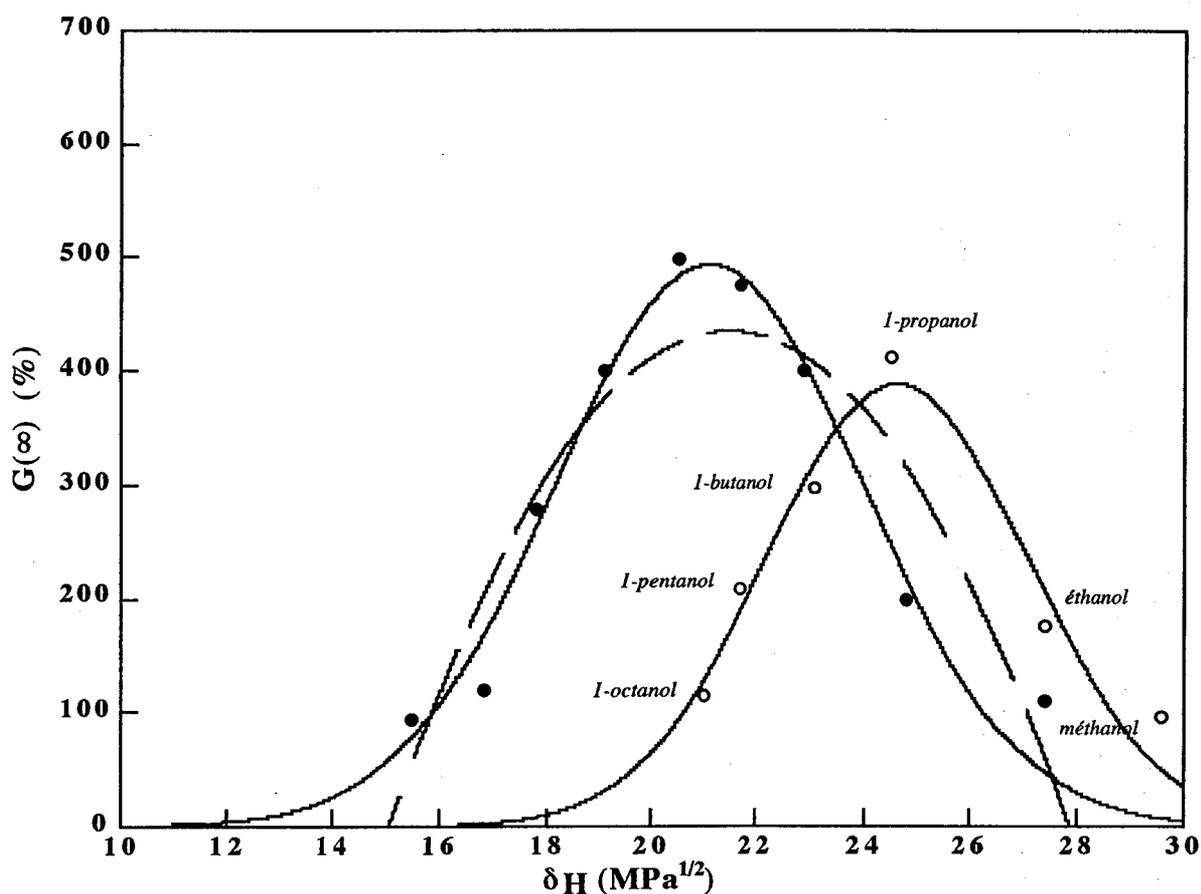


Figure 24 Gonflement à l'équilibre de films libres de peinture acrylique réticulée Texoderme HP en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand : modélisation par une gaussienne (-) de l'évolution moyenne du gonflement (●) et de l'évolution du gonflement pour la série des alcools primaires (O); modélisation de l'évolution moyenne du gonflement par un polynôme de degré 2 (- -)

C'est Gee qui, le premier, a utilisé une courbe de Gauss pour décrire l'évolution du gonflement à l'équilibre d'un polymère, en fonction de l'énergie de cohésion des liquides testés ⁽⁶⁶⁾. Ces mesures ont été réalisées sur des caoutchoucs naturels, mis en présence d'une

cinquantaine de solvants. Gee obtient un accord très satisfaisant entre le modèle empirique proposé et les résultats expérimentaux. Dans notre cas, la gaussienne reflète bien l'évolution du gonflement en fonction de δ_H pour les alcools linéaires. Elle met clairement en évidence l'existence d'un maximum, obtenu pour une valeur optimale du paramètre de solubilité de Hildebrand : $25 \text{ MPa}^{1/2}$.

Nous avons appliqué le même traitement mathématique à l'ensemble des solvants testés, après avoir moyenné les valeurs du gonflement sur des intervalles réguliers de δ_H . La deuxième courbe de Gauss offre un bon accord avec les valeurs expérimentales. A l'inverse d'un polynôme de degré 2 (représenté en pointillés), elle présente l'avantage de rendre compte d'un maximum centré sur une valeur optimale de δ_H , tout en tenant compte de solvants au paramètre de Hildebrand plus éloigné, qui provoquent des gonflements faibles mais non nuls.

III.3.2. Influence du volume molaire

Il est important de souligner dans un premier temps, qu'il n'existe pas de corrélation directe entre le volume molaire et le gonflement volumique à l'équilibre. Dans le tableau 16, nous avons rassemblé les valeurs de $G(\infty)$ pour un certain nombre de solvants dont les volumes molaires sont proches (compris entre 80 et $90 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). On constate qu'il existe des différences très importantes entre les composés azotés d'une part (morpholine, pyridine), et des molécules très polaires comme le carbonate de propylène ou la γ -butyrolactone.

Solvants	$V_M (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$G(\infty) (\%)$
Pyridine	80	622
Carbonate de propylène	86	30
γ -Butyrolactone	86	110
Morpholine	87	493
MTBE	88	257
Cyclopentanone	88	401
1,4-Dioxane	88	511

Tableau 16 Gonflement volumique à l'équilibre de films libres de peinture acrylique réticulée Texoderme HP, dans des solvants possédant des volumes molaires proches

Néanmoins, pour une même famille de composés chimiques, il est possible d'établir une corrélation entre ces deux paramètres. Sur la figure 25, nous avons représenté la valeur de $G(\infty)$ en fonction du volume molaire, pour les solvants représentatifs de trois séries homologues : les alcanes, les cycloalcanes et les composés aromatiques.

Cette figure démontre que pour une famille de composés chimiques donnée, plus le volume molaire est important, moins le gonflement à l'équilibre est élevé. Si on considère que

la nature chimique voisine des composés d'une même famille leur confère une affinité très proche pour le film de peinture, c'est leur taille qui va dès lors conditionner leur aptitude à pénétrer dans la matrice polymérique : plus celle-ci est faible, plus la molécule pénètre facilement entre les chaînes du réseau macromoléculaire. Aminabhavi a obtenu des résultats similaires pour des membranes polyuréthanes, dont il a étudié le gonflement par des alcanes linéaires et des composés aromatiques ^(63,64).

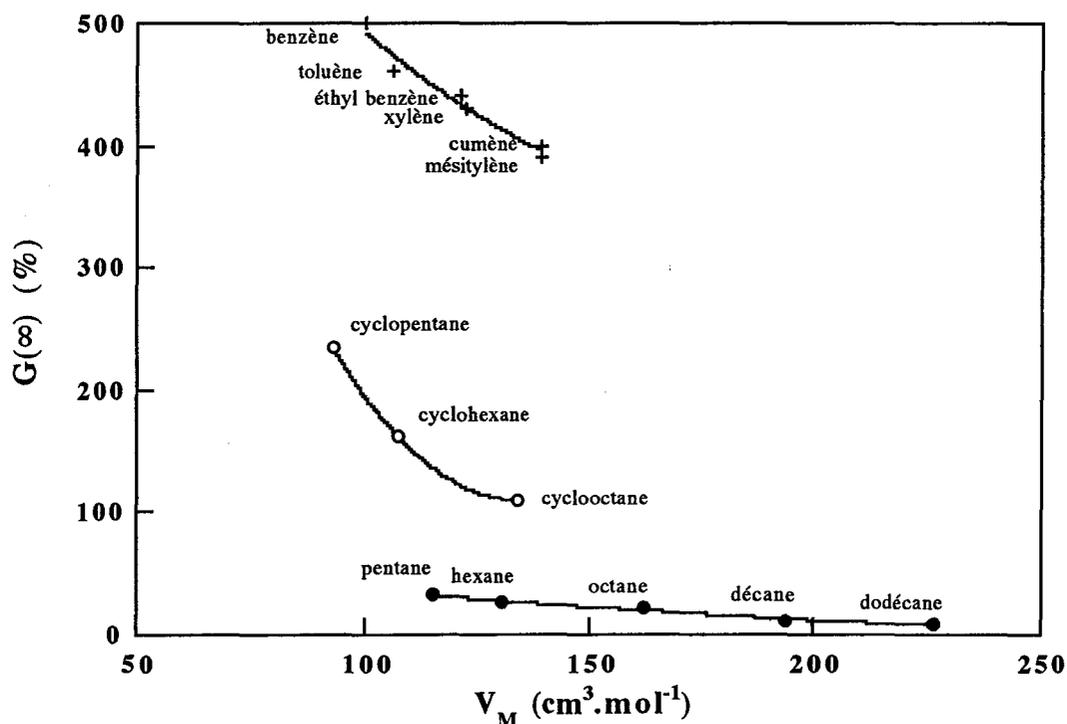


Figure 25 Gonflement de films libres de peinture acrylique réticulée Texoderme HP: influence du volume molaire sur la valeur du gonflement volumique à l'équilibre pour des alcanes (●), des cycloalcanes (O) et des composés aromatiques (+)

De plus, la figure précédente fait apparaître une différence de comportement surprenante entre les alcanes linéaires et les alcanes cycliques. Cette différence peut s'expliquer à partir du paramètre de solubilité de Hildebrand, qui est plus proche de celui de la peinture ($\delta_H = 20,5 \text{ MPa}^{1/2}$) pour les cycloalcanes ($16,8 < \delta_H < 17 \text{ MPa}^{1/2}$) que pour les alcanes linéaires ($14,5 < \delta_H < 16 \text{ MPa}^{1/2}$).

III.3.3. Influence des paramètres de solubilité de Hansen

Pour compléter notre étude du gonflement, nous avons précisé le domaine de solubilité de la peinture considérée, en termes de paramètres de Hansen. En effet, bien que semi empiriques, ces paramètres permettent de mieux rendre compte de la diversité des interactions solvant / soluté. Comme pour la peinture acrylique non réticulée, l'examen de la composante dispersive des solvants conduisant aux gonflements les plus élevés montre que celle-ci doit être comprise

entre 14 et 18 MPa^{1/2} (voir la partie expérimentale de ce chapitre). Nous avons donc choisi de privilégier la contribution des composantes polaire et hydrogène. Sur la figure 26, nous avons représenté dans le plan de Hansen de coordonnées [δ_h , δ_p] l'ensemble des solvants testés, tout en distinguant parmi eux les composés qui conduisent à un gonflement modéré ($G(\infty) < 300\%$), élevé ($300\% < G(\infty) < 400\%$) et très élevé ($400\% < G(\infty)$). Nous avons fixé la valeur $G(\infty) = 400\%$ en tant que limite inférieure pour l'ensemble des solvants efficaces, afin de ne pas limiter ceux-ci aux seules molécules azotées.

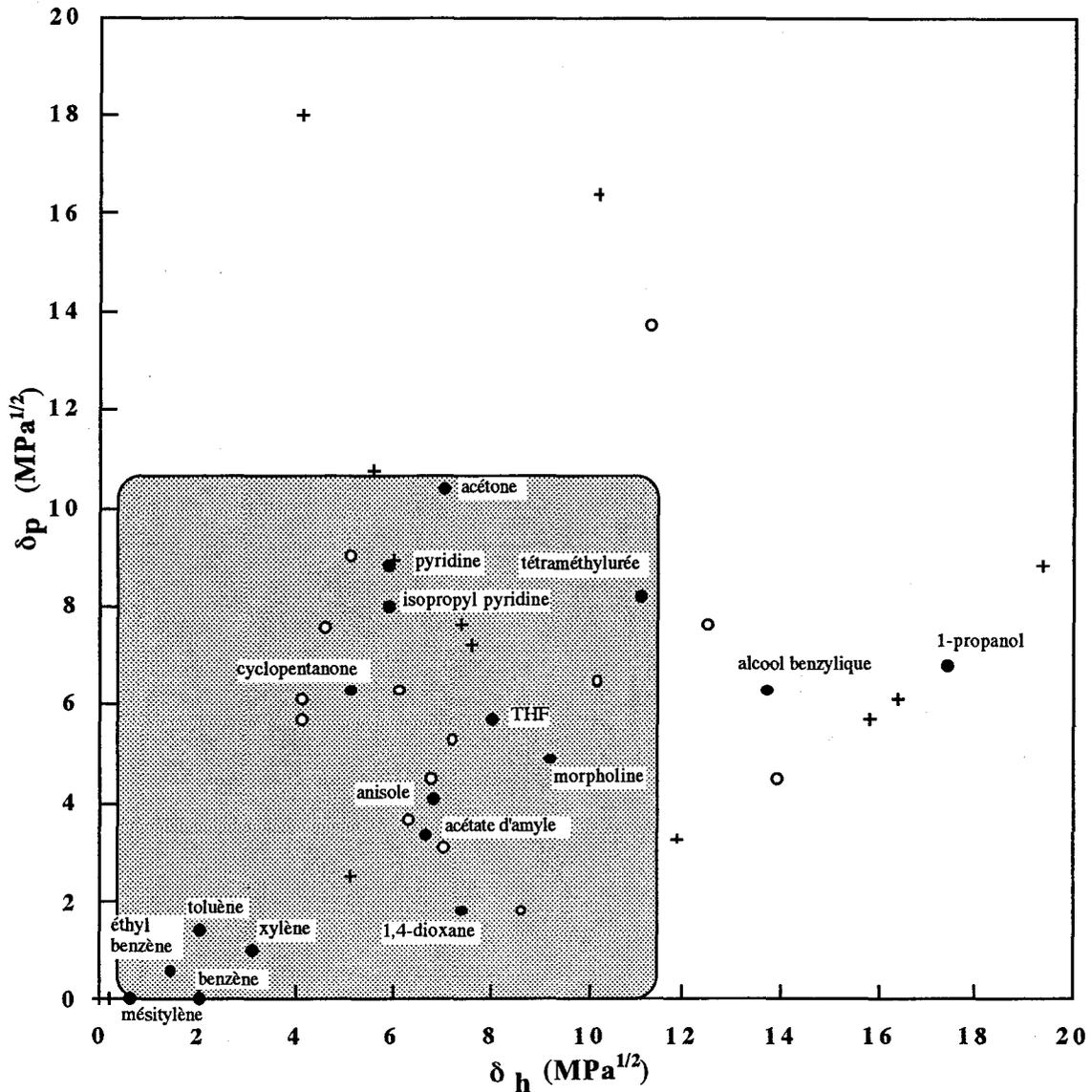


Figure 26 Gonflement de films libres de peinture acrylique réticulée Texoderme HP : localisation en coordonnées de Hansen [δ_h , δ_p] :

- de l'ensemble des solvants conduisant à un gonflement modéré (+ : $G(\infty) < 300\%$), élevé (O : $300\% < G(\infty) < 400\%$) et très élevé (● : $400\% < G(\infty)$)
- du domaine regroupant les solvants les plus efficaces, exceptés l'alcool benzylique et le 1-propanol (hachuré)

A partir de ce graphique, nous montrons qu'il existe une zone optimale dans laquelle on trouve la majeure partie des solvants efficaces (domaine grisé). Nous avons volontairement délaissé l'alcool benzylique et le 1-propanol, qui sont très excentrés par rapport à cette région. Comme nous l'avons déjà montré, le comportement particulier des alcools s'explique très bien sur la base de leur paramètre de solubilité de Hildebrand (voir paragraphe III.2.1.). Paradoxalement, les paramètres de Hansen qui sont sensés affiner l'approche de Hildebrand, n'apportent ici aucune explication, quant à la présence de l'alcool benzylique et du 1-propanol en dehors du domaine de solubilité de la peinture.

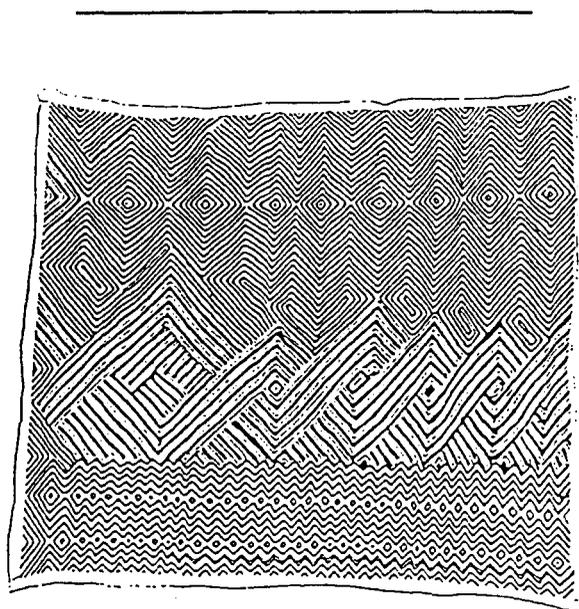
La zone qui regroupe les solvants conduisant à un gonflement élevé des films de peinture, l'alcool benzylique et le 1-propanol mis à part, est caractérisée par un paramètre δ_h compris entre 1 et 11 MPa^{1/2} et un paramètre δ_p compris entre 0 et 11 MPa^{1/2}. Ces intervalles sont pratiquement identiques à ceux obtenus pour la peinture acrylique non réticulée, grâce à laquelle nous avons étudié le phénomène de dissolution. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les structures chimiques du liant polymère de ces deux peintures sont très proches.

IV. CONCLUSION

Cette étude nous a permis de dégager trois points essentiels :

- 1) Au niveau expérimental, les tests de traction sur les films libres en milieu humide constituent un outil pertinent pour identifier les solvants qui facilitent la dissolution de la peinture acrylique non réticulée. Ils permettent en effet de mesurer aisément une grandeur caractéristique de ce processus : le temps de rupture du feuil de peinture. Ils complètent efficacement les tests de solubilité classiques réalisés sur le liant polymère sous forme de poudre et qui permettent d'évaluer le pouvoir solubilisant des solvants. Quant au phénomène de gonflement observé pour une peinture acrylique réticulée, il peut être suivi à travers des mesures de sorption par gravimétrie. Celles-ci permettent d'accéder à un paramètre caractérisant la déformation maximale du feuil : le gonflement volumique à l'équilibre.
- 2) A travers une approche physico-chimique, nous avons pu mesurer la fiabilité des paramètres de solubilité, quant à décrire les phénomènes observés. Si le paramètre de solubilité de Hildebrand rend compte de manière satisfaisante de l'affinité des solvants pour une matrice polymérique donnée, il ne permet pas, en revanche, de préciser l'influence des interactions solvant / soluté de natures polaire, hydrogène ou dispersive. Il faut alors avoir recours aux paramètres de solubilité de Hansen. Enfin, à un degré moindre, le volume molaire des solvants influe sur leur capacité à pénétrer aisément au sein du réseau macromoléculaire.

- 3) Enfin, notre regard de formateur nous a permis d'identifier quelques solvants qui représentent un compromis intéressant entre une efficacité accrue et une toxicité réduite : le 2,5-diméthyl THF (étiqueté irritant) en ce qui concerne la solubilisation de la peinture primaire et l'acétate d'amyle (sans étiquetage) pour le gonflement de la couche de peinture externe; par ailleurs, l'anisole (produit irritant étiqueté Xi) s'avère très efficace pour les deux peintures.



Motif de broderie africaine



Tissu Molla d'Amérique du Sud

V. PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Films de peinture et solvants

Les peintures Impression OP et Texoderme HP ont été fournies par la société ICI Corona, à Valenciennes.

Les films libres de peinture primaire *Impression OP* ont été réalisés sur des films de polyéthylène, en appliquant 3 couches de peinture espacées de 24 heures. La peinture a été déposée au moyen d'un applicateur manuel (Labomatessor) d'ouverture égale à $170 \mu\text{m}$. Après 6 jours de séchage à 65°C dans une étuve, ces films ont une épaisseur égale à $250 \pm 10 \mu\text{m}$.

Les films libres de peinture *Texoderme HP* servant de revêtement pour façades extérieures, ont été réalisés de la même façon, par application de 4 couches de peinture successives. Ils ont été placés pendant 6 jours à 65°C dans une étuve, puis exposés à l'air libre pendant 10 semaines (mi-juin à début septembre 1996). Leur épaisseur finale est de $250 \pm 10 \mu\text{m}$.

Les solvants utilisés sont tous d'une pureté au moins égale à 99 %. Ils proviennent des sociétés Aldrich et Prolabo, à l'exception du 1,3-dioxolane et du méthylal qui ont été fournis par la société Lambiotte.

V.2. Modes opératoires

Les mesures de solubilité ont été effectuées sur le polymère qui assure la cohésion de la peinture Impression OP : le poly(métacrylate de butyle) fourni sous forme de poudre par la société ICI Corona. 0,2 g de polymère sont introduits dans un tube à essai et recouvert de 10 ml du solvant à tester. On quantifie ensuite la cinétique de dissolution en attribuant des notes variant de 0 à 5, à différents instants (30 minutes, 1 heure et 1 jour). Les conventions retenues pour l'attribution des notes sont précisées dans le tableau 11 (page 60).

Les tests de rupture en présence de solvant ont été réalisés sur des films libres de peinture Impression OP, dans lesquels on a découpé des éprouvettes aux dimensions normalisées (figure 16 page 66). On a accroché une pince métallique à ces films de manière à les lester faiblement (0,5 g). Les éprouvettes sont immergées à mi-hauteur dans le solvant. On relève le temps pour lequel on observe la rupture du film de peinture. Pour les temps de rupture supérieurs à 4 heures, les temps sont mesurés à 10 minutes près.

Les mesures de gonflement ont été réalisées sur les films libres de peinture Texoderme HP. Une pastille circulaire ($\Phi = 2,4 \text{ cm}$) est découpée dans le film. Elle est pesée puis immergée dans le solvant à tester. A différents instants (1, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 25, 30, 45, 60 minutes, 2, 4, 24 heures), elle est sortie du solvant, séchée en surface avec un papier

absorbant puis pesée rapidement. La différence de masse par rapport à la masse initiale permet de calculer le gonflement du film (équation 20 page 72).

V.3. Données physico-chimiques sur les solvants et résultats

Le tableau 17 de la page suivante fournit, pour les solvants testés, les valeurs des paramètres physico-chimiques utilisés dans ce chapitre : volume molaire et paramètres de solubilité de Hildebrand et de Hansen.

Les paramètres de solubilité sont ceux calculés par Hansen et Beerbower en 1971. Ils sont extraits de la table donnée dans le livre "Handbook of solubility parameters" de A. F. M. Barton ⁽⁴⁹⁾. Cette table est, à notre connaissance, la plus complète qui existe en matière de paramètres de solubilité. Pour les solvants qui n'y figurent pas, nous avons préféré ne pas utiliser les mesures données par d'autres auteurs, de manière à proposer une liste de valeurs cohérentes.

Quant au tableau 18, il récapitule l'ensemble de nos résultats expérimentaux, obtenus à partir :

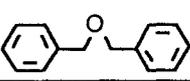
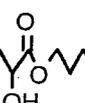
- des mesures de solubilité sur le poly(métacrylate de butyle) en poudre
- des tests de rupture de films libres de peinture Impression OP en présence de solvants
- des expériences de sorption sur les films libres de peinture Texoderme HP

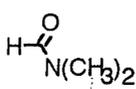
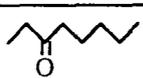
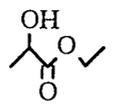
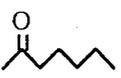
Tableau 17 Caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés :

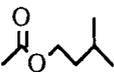
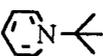
V_M : volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

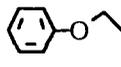
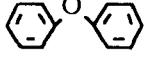
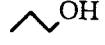
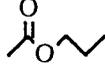
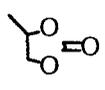
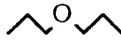
δ_H : paramètre de solubilité de Hildebrand ($\text{MPa}^{1/2}$)

δ_d , δ_p , δ_h : paramètres de solubilité de Hansen dispersif, polaire et hydrogène ($\text{MPa}^{1/2}$)

Solvant	Formule	V_M	δ_H	δ_d	δ_p	δ_h
Acétone		58	20,0	15,5	10,4	7
Acétonitrile	$\text{CH}_3\text{-CN}$	53	24,3	15,3	18,0	4,1
Acide acétique		37	21,5	14,5	8,0	13,5
Acide formique		38	24,7	14,3	11,9	16,6
Alcool benzylique		103	23,8	18,4	6,3	13,7
Amyl acétate		148	17,2	15,6	3,4	6,65
Anisole		119	19,5	17,8	4,1	6,8
Benzène		100	18,6	18,4	0,0	2,0
Benzyl éther		192	19,3	17,4	3,7	7,4
Butanol-1		91	23,1	16	5,7	15,8
Butyl acétate		132	17,4	15,8	3,7	6,3
Butyl éther		170	19,2	15,9	8,9	6,0
Butyl lactate		149	19,7	15,5	6,5	10,2
γ -Butyrolactone		82	26,3	19,0	7,6	7,4
Chlorobenzène		107	19,4	19,0	4,3	2,0
Chloroforme	CHCl_3	81	19,0	17,8	3,1	5,7
Cumène		139	18	18	0,0	0,6
Cyclohexane		107	16,8	16,8	0,0	0,2
Cyclohexanone		104	19,6	17,8	6,3	5,1

Solvant	Formule	V_M	δ_B	δ_A	δ_o	δ_s
Cyclooctane γ		134	16,8	16,8	0,0	0,2
Cyclopentane γ		93	16,8	16,9	0,0	0,2
Cyclopentanone γ		88	19,6	17,8	6,3	5,1
Décane γ		194	15,8	15,8	0,0	0,0
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	55	20,3	18,2	6,3	6,1
Diméthyl formamide (DMF)		77	24,8	17,4	13,7	11,3
Diméthyl sulfoxyde (DMSO)		71	26,7	18,4	16,4	10,2
2,5-Diméthyl tétrahydrofurane γ		120	19,4	16,8	5,6	8,1
1,4-Dioxane		88	20,5	19	1,8	7,4
1,3-Dioxolane		70	20,5	19,0	1,8	7,4
Dodécane γ		227	16,0	16,0	0,0	0,0
Eau	H_2O	18	47,8	15,6	16	42,3
Ethanol	C_2H_5-OH	58	26,5	15,8	8,8	19,4
Ethyl acétate γ		97	18,7	15,8	5,3	7,2
Ethyl amyl cétone (EAK) γ		156				
Ethyl benzène		122	17,8	17,8	0,6	1,4
Ethylène glycol	$HO-CH_2-CH_2-OH$	56	33,1	17	11,0	26
Ethyl éther (éther) δ		104	15,8	14,9	2,5	5,1
Ethyl lactate γ		113	21,7	16	7,6	12,5
2-Heptanone γ		114				
Hexane		130	14,9	14,9	0,0	0,0

Solvant	Formule	V_M	δ_H	δ_A	δ_D	δ_P
Isoamyl acétate		148	17,1	15,3	3,1	7,0
Isopropanol		76	23,5	15,8	6,1	16,4
Isopropyl pyridine		129	21,8	19,0	8,0	5,9
Mésitylène		139	18,0	18,0	0,0	0,6
Méthanol	-OH	40	29,6	15,1	12,3	22,2
Méthyl acétate		79	18,7	15,5	7,2	7,6
Méthylal		89	17,5	15,1	1,8	8,6
Méthyl éthyl cétone (MEK)		72	19,0	16,0	9,0	5,1
Méthyl isoamyl cétone (MIC)		128	17,4	16,0	5,7	4,1
Méthyl morpholine		109	21,5	18,8	4,9	9,2
4-Méthyl 2-pentanone		126	17,0	15,3	6,1	4,1
Méthyl pyrrole		107				
2-Méthyl tétrahydrofurane		100	19,4	16,8	5,7	8,0
Morpholine		87	21,5	18,8	4,9	9,2
Nitrométhane	CH ₃ NO ₂	54	25,8	15,7	18,8	5,1
N-méthyl pyrrolidone (NMP)		96	22,9	18,0	12,3	7,2
Octane		162	15,5	15,5	0,0	0,0

Solvant	Formule	V _M	δ _R	δ _a	δ _s	δ _h
Octanol-1		157	21,0	17,0	3,3	11,9
Pentane		115	14,5	14,5	0,0	0,0
Pentanol-1		108	21,7	16	4,5	13,9
2-Pentanone		106	17,0	15,3	6,1	4,1
Phénétole		126	19,5	17,8	4,1	6,8
Phényl éther		159	19,1	16,9	5,5	6,9
2-Picoline		98	21,8	19,0	8,8	5,9
3-Picoline		97	21,8	19,0	8,8	5,9
Pinacolone		125	18,0	15,6	7,55	4,6
Propanol-1		74	24,5	16,0	6,8	17,4
Propyl acétate		115	18,0	15,8	4,5	6,75
Propylène carbonate		86	27,3	20,0	18,0	4,1
Propylène glycol		73	30,2	16,8	9,4	23,3
Propyl éther		95	19,6	15,4	10,7	5,6
Pyridine		80	21,8	19	8,8	5,9
Pyrrole		69				
Quinoléine		118	21,9	19,4	6,9	7,6
Tert butyl méthyl éther (MTBE)		119				

Solvant	Formule	V_M	δ_H	δ_d	δ_p	δ_s
Tétrachlorométhane	<chem>CCl4</chem>	97	17,6	17,6	0,0	0,0
Tétraméthyl urée	<chem>CN(C)C(=O)N(C)C</chem>	119	21,7	16,8	8,2	11,1
Tétrahydrofurane (THF)	<chem>C1CCOC1</chem>	81	19,4	16,8	5,7	8
Toluène	<chem>Cc1ccccc1</chem>	106	18,6	18	1,4	2
1,1,1-Trichloroéthane	<chem>CCl(C)(Cl)Cl</chem>	100	17,4	17,0	4,3	2,0
Triéthyl amine	<chem>CCN(CC)CC</chem>	139				
1,2,5-Triméthyl benzène	<chem>Cc1cc(C)c(C)c1</chem>	135	18	18	0	0,6
Xylène	<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem>	121	18	17,8	1	3,1

Tableau 18 Gonflement volumique (%) mesuré sur des films libres de peinture Texoderme HP :

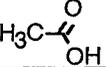
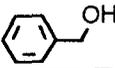
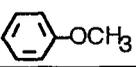
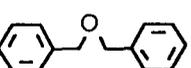
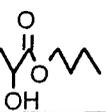
après 5 minutes $G(5)$
à l'équilibre thermodynamique $G(\infty)$

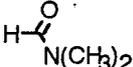
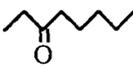
Pouvoir solubilisant (de 0 à 5) mesuré sur le poly(métacrylate de butyle) :

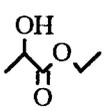
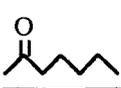
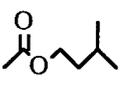
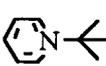
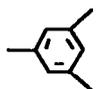
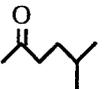
après 30 minutes $PS(30)$
après 60 minutes $PS(60)$
après 24 heures $PS(24h)$
moyen PS_m

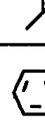
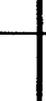
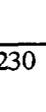
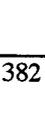
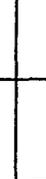
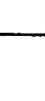
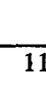
Temps de rupture (s) mesuré sur des films libres d'Impression OP :

t_{rupt}

Solvant	Formule	G (5)	G (∞)	PS (30)	PS (60)	PS (24h)	PS _m	t _{rupt}
Acétone		330	455	3	4	5	4,2	40
Acétonitrile	CH ₃ -CN			3	3	3	3,0	
Acide acétique				4	4	5	4,3	
Acide formique				2	2	3	2,3	
Alcool benzylique		126	497	3	4	5	4,0	57600
Amyl acétate		278	530	3	3	5	3,7	221
Anisole		273	480	4	5	5	4,7	57
Benzène		330	500	3	3	5	3,8	71
Benzyl éther		47	208	2	2	5	3,2	726
Butanol-1		80	297	1	2	5	2,7	865
Butyl acétate		206	330	2	2	3	2,7	117,5
Butyl éther								
Butyl lactate		244	370					
γ-Butyrolactone		49	110	1	1	3	1,7	3180
Chlorobenzène				4	5	5	4,8	
Chloroforme	CHCl ₃			5	5	5	5,0	

Solvant	Formule	G (5)	G (∞)	PS (30)	PS (60)	PS (24h)	PS _n	t _{rappt}
Cumène		223	400	3	3	3	3,2	90
Cyclohexane		66	163	1	2	4	2,3	390
Cyclohexanone		202	398	3	3	5	3,7	235
Cyclooctane		31	110					756
Cyclopentane		120	234	2	2	5	3,3	146
Cyclopentanone		272	401	3	3	5	3,7	133
Décane		5	12					13320
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	255	400	5	5	5	5,0	33
Diméthyl formamide (DMF)		303	400	3	3	5	3,7	192,5
Diméthyl sulfoxyde (DMSO)		11	40	1	1	3	1,7	259200
2,5-Diméthyl tétrahydrofurane		297	337					20
1,4-Dioxane		259	511					125
1,3-Dioxolane		341	412	4	5	5	4,8	95
Dodécane		2	8					13320
Eau	H ₂ O	22	30	0	0	0	0,0	∞
Ethanol	C ₂ H ₅ -OH	63	175	1	2	4	2,3	21600
Ethyl acétate		282	312	4	4	5	4,5	160
Ethyl amyl cétone (EAK)				2	3	3	2,7	
Ethyl benzène		268	430	4	4	5	4,5	79,5
Ethylène glycol	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH			1	1	1	1,0	∞
Ethyl éther (éther)		186	232	2	3	4	3,3	35

Solvant	Formule	G (5)	G (∞)	PS (30)	PS (60)	PS (24h)	PS _n	t _{imp}
Ethyl lactate		94	310					
2-Heptanone		267	283					
Hexane		17	27	1	2	3	2,2	427
Isoamyl acétate		157	370	2	2	5	3,3	270
Isopropanol		59	165	1	2	2	1,7	9000
Isopropyl pyridine		194	429	3	3	5	4,0	220
Mésitylène		212	390					101,5
Méthanol		48	96	1	1	2	1,3	86400
Méthyl acétate		258	297					55,5
Méthylal		289	332	3	4	5	4,3	48
Méthyl éthyl cétone (MEK)		332	370	3	3	5	3,7	77
Méthyl isoamyl cétone (MIC)		182	330	3	3	5	3,7	122,5
Méthyl morpholine		311	794					
4-Méthyl 2-pentanone		259	332					
Méthyl pyrrole		254	651	3	3	5	3,7	
2-Méthyl tétrahydrofurane		354	403					25
Morpholine		152	493	3	3	4	3,7	128,5

Solvant	Formule	G (5)	G (∞)	PS (30)	PS (60)	PS (24h)	PS _n	t _{app}
Nitrométhane	CH ₃ NO ₂			3	3	5	3,7	
N-méthyl pyrrolidone (NMP)		142	413	3	4	4	3,8	224
Octane		11	21					9650
Octanol-1		27	115					∞
Pentane		19	32					350
Pentanol-1		82	309					
2-Pentanone		296	345					
Phénétole		230	382					110
Phényl éther		171	451					452
2-Picoline		340	635	3	3	5	4,0	276
3-Picoline		305	659					276
Pinacolone		251	373	2	2	5	3,2	145
Propanol-1		118	412	2	3	4	3,0	7200
Propyl acétate		286	320					110,5
Propylène carbonate		9	30	1	1	1	1,2	28800
Propylène glycol	HO  OH	5	10					∞
Propyl éther		142	182					
Pyridine		146	622	3	3	5	4,0	199
Pyrrole		249	704					260

Solvant	Formule	G (5)	G (∞)	PS (30)	PS (60)	PS (24h)	PS _m	t _{mp}
Quinoléine				2	3	4	3,2	
Tert butyl méthyl éther (MTBE)		232	257	2	3	5	3,5	66,5
Tétrachlorométhane	CCl ₄			2	2	5	3,3	
Tétraméthyl urée		214	628					
Tétrahydrofurane (THF)		400	428	3	3	3	3,0	25,5
Toluène		286	460	3	3	5	3,7	53,5
Trichloroéthane				5	5	5	5,0	
Triéthyl amine	N-(C ₂ H ₅) ₃			2	3	3	2,8	
1,2,5-Triméthyl benzène		286	408					144
Xylène		255	440	3	3	4	3,3	68,5

...Imitant en ceci les voyageurs, qui, se trouvant égarés en quelque forêt, ne doivent pas errer en tournoyant tantôt d'un côté tantôt de l'autre, ni encore moins s'arrêter en une place, mais marcher toujours le plus droit qu'ils peuvent vers un même côté... Car, par ce moyen, s'ils ne vont pas justement où ils désirent, ils arriveront au moins à la fin quelque part où vraisemblablement ils seront mieux que dans le milieu d'une forêt.

Descartes, "Discours de la méthode"

Je connais un labyrinthe qui est une ligne unique, droite. Sur cette ligne, tant de philosophes se sont égarés qu'un pur détective peut bien s'y perdre.

Jorge Luis Borges, "Le livre de sable"

CHAPITRE III

MIGRATION DES SOLVANTS A TRAVERS LES FILMS DE PEINTURE : PHENOMENE DE DIFFUSION

La diffusion des solvants à travers le feuil de peinture est une étape fondamentale du processus de décapage. Elle conditionne en effet l'arrivée des solvants au niveau de l'interface film / subjectile, où interviennent les mécanismes de séparation entre ces deux matériaux.

Dans un premier temps, nous avons rappelé les principes de ce phénomène en nous appuyant sur la théorie de Fick, dont nous avons présenté le formalisme mathématique. Dans un second temps, nous avons sélectionné deux techniques d'investigation, afin d'étudier la diffusion de solvants à travers des films libres de peinture. La première, la gravimétrie, nous a permis de suivre l'évolution de la masse de solvant diffusant par les deux faces d'un feuil, immergé dans le liquide testé. La seconde, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée à la réflexion totale atténuée (IRTF-ATR), nous a permis de mesurer la concentration en solvant au niveau d'une des faces du film, le liquide diffusant par l'autre face.

Ces deux méthodes nous ont servi à caractériser le phénomène de diffusion grâce à quelques paramètres cinétiques (coefficients de diffusion apparents, temps de latence). Nos résultats ont fait l'objet d'une discussion en terme d'écart à la loi de Fick et nous ont conduit à proposer une interprétation microscopique du phénomène de diffusion. Enfin, nous avons élaboré des outils prédictifs, permettant d'identifier deux ensembles de composés distincts.

- Les solvants qui provoquent rapidement un gonflement élevé du feuil : *les solvants vecteurs*. Cette augmentation du volume du film se traduit à une échelle microscopique par un écartement des chaînes polymériques, facilitant le passage d'autres espèces.
- Les solvants qui diffusent rapidement à des concentrations élevées dans le film : *les solvants actifs*. On désigne généralement sous ce terme des composés qui diffusent en quantité importante, d'une part, et qui facilitent la rupture des liaisons peinture / subjectile, d'autre part. Dans ce chapitre, nous n'avons pris en compte que la première de ces propriétés, la seconde faisant l'objet du chapitre suivant.

I. TRANSPORT DE MATIERE PAR DIFFUSION : APPROCHE THEORIQUE

Le phénomène de pénétration des solvants au sein d'un film de peinture comporte un aspect thermodynamique, que nous avons étudié sous l'angle de l'affinité des solvants pour le liant polymérique qui constitue le film. Cette partie aborde l'aspect cinétique de ce processus, à travers le formalisme de Fick.

I.1. Diffusion fickéenne : hypothèses de base et lois de Fick

I.1.1. Première loi de Fick : introduction du coefficient de diffusion

Les phénomènes de transport de matière constituent un cas particulier des nombreux échanges qui se produisent dans la matière, tant du point de vue microscopique que macroscopique : échange d'énergie, de quantité de mouvement, de moment cinétique, de particules chargées (courant électrique) ou non chargées ⁽⁶⁷⁾. Ce transport de matière peut se produire par convection ou par diffusion. Dans le cas de la convection, le transport a lieu par l'intermédiaire de courants de matière localisés ou macroscopiques : de nombreux atomes ou molécules ont alors la même vitesse en un point et à un instant donnés. Dans le cas de la diffusion, par contre, chaque molécule ou atome se déplace de manière aléatoire sous l'action de l'agitation thermique, indépendamment des autres espèces diffusantes. On observe ce phénomène chaque fois qu'il existe une hétérogénéité de concentration non compensée par une action extérieure telle qu'une force de gravitation, une force centrifuge, ou, s'il s'agit de particules chargées telles que des ions, un champ électrique. Ce processus apparaît donc comme un transport de matière ayant pour effet de supprimer tout gradient de concentration ⁽⁶⁸⁾.

Les idées de base sur la diffusion furent émises par Fick en 1855 ⁽⁶⁷⁾. Son hypothèse fondamentale est que la diffusion d'un corps pur obéit à des lois de même nature que celles qui régissent la propagation de la chaleur (lois de Fourier). Il en résulte que la quantité de soluté diffusante, dq , qui traverse la surface S pendant le temps dt , est proportionnelle au gradient de concentration au point considéré.

Dans le cas particulier d'une diffusion monodirectionnelle d'un soluté, suivant l'axe Ox d'un cylindre de section S (figure 27), la relation obtenue est appelée *première loi de Fick* ^(67,68):

$$dq(x,t) = -DS \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} dt \text{ (mol)} \quad (21)$$

avec D : coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)

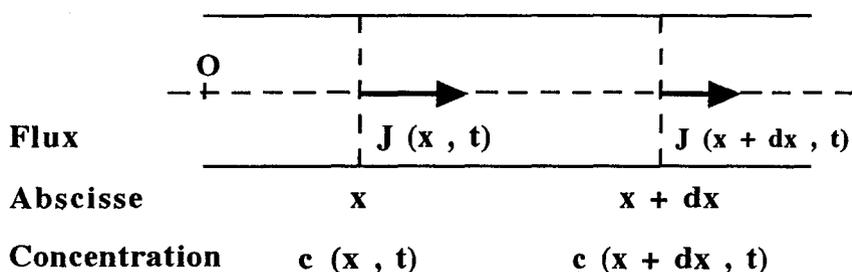


Figure 27 Diffusion monodirectionnelle d'un soluté selon l'axe Ox d'un cylindre de section S : représentation des flux de matière au niveau des plans d'abscisse x et $x + dx$

La densité de courant de diffusion, c'est-à-dire le flux suivant la direction normale à la surface par unité de temps, est alors égale à ^(67,68):

$$J(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (22)$$

1.1.2. Seconde loi de Fick : bilan de matière

On peut ensuite exprimer la conservation des atomes de soluté, en effectuant le bilan de matière pendant l'intervalle de temps Δt , entre les plans d'abscisse x et $x + dx$ (figure 27). Pendant l'intervalle de temps Δt , la concentration en soluté du volume délimité par ces deux plans varie de $\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} \Delta t$. La quantité de soluté varie donc de $\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} \Delta t S dx$. Cette variation est égale à la différence de flux entre les plans d'abscisse x et $x + dx$, pendant le temps Δt . La relation traduisant le bilan de matière s'écrit donc :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} \Delta t S dx = [J(x, t) - J(x + dx, t)] S \Delta t \quad (23)$$

Ce qui conduit à :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right] \quad (24)$$

Cette équation constitue la *seconde loi de Fick*. Lorsque le coefficient de diffusion est constant, elle s'écrit :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (25)$$

I.2. Résolution des équations de Fick : solutions mathématiques et caractéristiques du régime de diffusion

I.2.1. Solutions de la seconde équation de Fick : étude de quelques géométries simples

La seconde loi de Fick (relation 24) est une équation aux dérivées partielles, du premier ordre en t et du second ordre en x : elle permet d'obtenir l'évolution de la concentration du soluté si une condition initiale et deux conditions aux limites sont imposées au système. Lorsque le coefficient de diffusion peut être supposé constant (relation 25), les solutions analytiques correspondant à la plupart de ces conditions sont aujourd'hui connues. Crank a notamment donné plusieurs d'entre elles dans le cas de géométries simples (diffusion à travers un plan, un cylindre, une sphère, ...) ⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾: elles sont en général obtenues à partir des transformées de Laplace ou en utilisant la méthode de séparation des variables ⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾.

Dans le cas de conditions semi-infinies, c'est-à-dire pour un système dans lequel la matière se propage dans une demi-direction de l'espace à partir d'une origine (figure 28 de la page suivante), on peut montrer en utilisant les transformées de Laplace, que la seconde équation de Fick admet une solution de la forme ⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾:

$$c(x,t) = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (26)$$

avec A et B constantes déterminées par les conditions aux limites.

Dans cette équation erf est la fonction erreur définie par :

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-v^2) dv \quad (27)$$

Pour une diffusion monodirectionnelle dans un milieu de dimension finie, c'est-à-dire pour un support borné de longueur L dans lequel le soluté diffuse par une ou deux faces, (figures 29 a et b), la méthode de séparation des variables conduit à une solution en série de Fourier de la forme ⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾:

$$c(x,t) = \sum_{n=0}^{n=\infty} [A_n \cos(n\pi x / 2L) + B_n \sin(n\pi x / 2L)] \exp\left[-(n\pi)^2 Dt / 4L^2\right] \quad (28)$$

avec A et B constantes déterminées par les conditions aux limites.

La forme mathématique des équations qui gouvernent la diffusion de solvant à travers un film de peinture, en fonction des conditions aux limites et des conditions initiales envisagées, est donc celle donnée par l'équation 28.



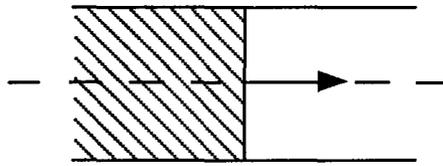


Figure 28

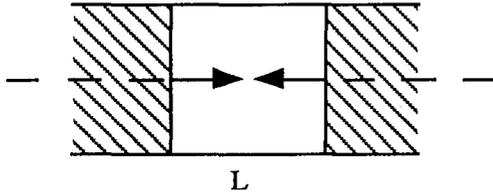


Figure 29 a

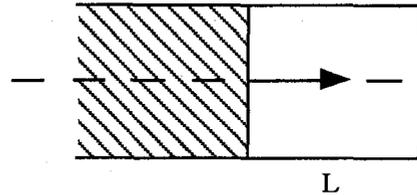


Figure 29 b

Figures 28, 29 a et b Flux de matière lors de la diffusion monodirectionnelle d'un soluté à travers un plan : semi-infini (28), de longueur L, la diffusion s'effectuant par les deux faces (29 a) ou par une seule, l'autre étant imperméable au soluté (29 b)

Par la suite, nous avons choisi de présenter quelques caractéristiques du régime de diffusion de Fick, dans le cas d'un milieu semi-infini. L'équation 26 présente en effet l'avantage de ne faire intervenir qu'une seule variable, $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, ce qui permet d'effectuer quelques considérations simples sur le processus de diffusion envisagé.

Ces observations sont transférables au cas de la diffusion à travers un milieu de dimension finie, au moins pour des temps courts. En effet, les valeurs numériques de la concentration obtenues à partir de l'équation 26 sont très proches de celles déduites de l'équation 28, pour des temps inférieurs à $4L^2/D$ ^(67,68). Pour des temps plus élevés, la rencontre des flux de diffusion d'une part (cas de la diffusion par les deux faces d'un film : figure 29 a), et le caractère imperméable d'une face du film d'autre part (diffusion par une seule face l'autre étant imperméable : figure 29 b), modifient le processus de diffusion.

1.2.2. Caractéristiques du mode de diffusion fickéen : étude de la diffusion à travers un milieu semi-infini

La relation 26 montre que la solution de la seconde équation de Fick, dans le cas d'une diffusion monodirectionnelle à travers un plan semi-infini, fait intervenir une variable unique sans dimension :

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Il en résulte deux propriétés importantes ⁽⁶⁹⁾:

- 1) Le temps nécessaire pour atteindre une concentration donnée en un point fixé, est proportionnel au carré de la distance entre ce point et la surface;
- 3) De plus, la quantité totale de solvant diffusant est proportionnelle à la racine carrée du temps. En effet, la quantité totale de soluté ayant pénétré à l'intérieur du feuil, entre les instants 0 et t, s'exprime par :

$$M(t) = S \int_0^t J(x=0, u) du \quad (\text{mol}) \quad (29)$$

Soit, en utilisant la relation 22 :

$$M(t) = -DS \int_0^t \frac{\partial}{\partial x} [c(x, u)]_{x=0} du \quad (30)$$

Or, d'après l'expression de c(x,t) donnée par la relation 27, on a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} [c(x, u)] &= \frac{\partial}{\partial x} \left[A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Du}} \right) \right] \\ &= B \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Du}}} \exp(-v^2) dv \right] \\ &= \frac{2B}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{Du}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Du}\right) \\ &= \frac{B}{\sqrt{\pi Du}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Du}\right) \end{aligned} \quad (31)$$

Dont la valeur en $x = 0$ est :

$$\frac{\partial}{\partial x} [c(x, u)]_{x=0} = \frac{B}{\sqrt{\pi Du}} \quad (32)$$

En utilisant la relation 32, l'équation 30 devient :

$$M(t) = -\frac{SB\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{u}} du = \frac{2SB}{\sqrt{\pi D}} \sqrt{t} \quad (\text{mol}) \quad (33)$$

avec S en m^2

B en mol.m^{-3}

D en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

t en s

La quantité totale de soluté diffusant est donc proportionnelle à la racine carrée du temps. Cette propriété est fondamentale, puisqu'elle permet de mettre en évidence

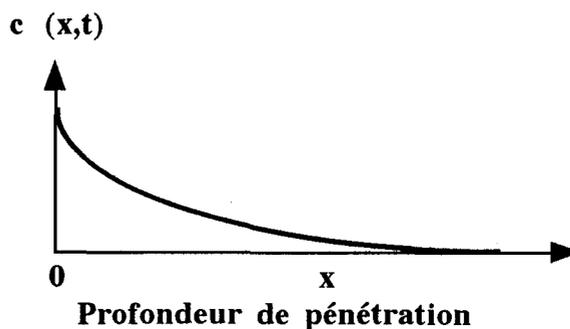
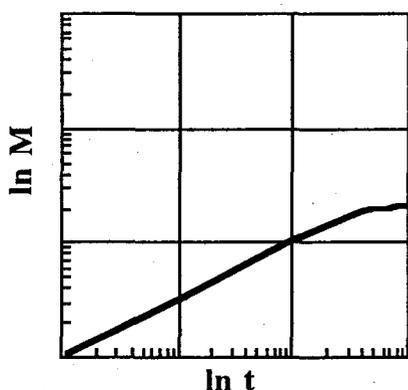
simplement le régime de diffusion de Fick. Il suffit pour cela de mesurer la quantité de soluté diffusant à travers un échantillon et de la représenter en fonction de la racine carrée du temps. Pour des temps courts, si on obtient une évolution linéaire, la diffusion est gouvernée par les équations de Fick. Dans le cas contraire, on observe des écarts au régime fickéen.

I.3. Diffusion dans les milieux polymères : écarts au régime fickéen

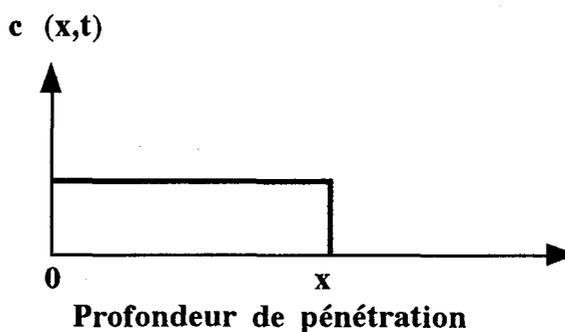
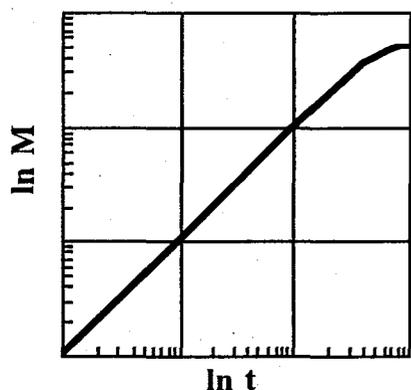
I.3.1. Les différents régimes de diffusion : classification de Alfrey ⁽⁶⁹⁾

La diffusion de molécules étrangères dans un polymère provoque à chaque déplacement unitaire, des réarrangements coopératifs des molécules migrantes d'une part, et des segments de chaînes macromoléculaires d'autre part. Les caractéristiques du processus de transport de matière dépendent donc des mobilités relatives de l'espèce diffusante et des chaînes polymériques ⁽⁶⁹⁾. Alfrey et coll. ont utilisé ce critère pour introduire en 1966 une classification des différents régimes diffusionnels ⁽⁶⁹⁾:

- Lorsque la mobilité des chaînes polymériques est largement supérieure à la mobilité de l'espèce diffusante, le régime de diffusion est fickéen : on parle de "*diffusion cas-I*". La masse de solvant diffusant au sein d'un échantillon est, au début de la cinétique, proportionnelle à la racine carrée du temps. On observe des profils de concentration qualifiés de profil "doux" : il n'existe pas de brusque rupture de pente (figure 30 a) ⁽⁷⁰⁾.
- Lorsque la mobilité de l'espèce diffusante est bien supérieure à celle des segments de chaînes macromoléculaires, on parle de "*diffusion cas-II*". La masse de solvant diffusant à l'intérieur de l'échantillon est alors directement proportionnelle au temps. On observe dans ce cas des profils de concentration abrupts, caractérisés par la présence d'un front de concentration qui se propage au sein de l'échantillon, la concentration en solvant demeurant constante en amont (figure 30 b).
- Lorsque la mobilité de l'espèce diffusante est voisine de celle des segments de chaînes macromoléculaires, le régime de diffusion est intermédiaire entre le cas-I et le cas-II : on parle de "*diffusion anormale*". L'évolution de la masse de solvant diffusant est alors décrite par une loi du type Kt^α , avec $0,5 < \alpha < 1$. L'allure des profils de concentration observés est alors très variable ⁽⁶⁹⁾; elle résulte des mécanismes qui gouvernent le processus de diffusion purement fickéen (l'agitation thermique), et de ceux qui président au régime de diffusion cas-II. Nous allons maintenant donner une interprétation à ces derniers, du point de vue macroscopique, puis à une échelle microscopique.



30 a



30 b

Figures 30 a et b Variation en échelle bilogarithmique de la masse M de solvant diffusant à travers un échantillon et profil de concentration observé en fonction de la profondeur de pénétration : diffusion cas-I (a) et diffusion cas-II (b)

1.3.2. Le régime de diffusion cas-II : observations macroscopiques et interprétation microscopique

Pour certains couples polymère / solvant, de nombreux auteurs ont mis en évidence un régime de diffusion cas-II, caractérisé par une prise en poids de l'échantillon directement proportionnelle au temps, au début de la cinétique ⁽⁷²⁻⁷⁶⁾. C'est notamment le cas lorsque le solvant provoque un gonflement important de la matrice polymérique, ou lorsque le polymère est à l'état vitreux ⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾.

Ainsi, Thomas et Windle ont montré à partir de mesures de sorption réalisées par gravimétrie, que la quantité de méthanol pénétrant à l'intérieur d'un film de poly(métacrylate de méthyle) (PMMA) à l'état vitreux, était initialement proportionnelle au temps ^(72,73). Ce phénomène a été attribué à l'existence d'un front de concentration, qui marque la limite entre une zone solvatée et fortement gonflée et une zone sèche et non déformée. En étudiant par micrométrie les variations dimensionnelles de l'échantillon, Thomas et Windle ont montré qu'un tel mécanisme est couplé à la réponse mécanique de l'échantillon. La figure 31 représente

l'évolution de l'épaisseur et de la largeur d'une membrane de PMMA immergée dans du méthanol en fonction du temps, telle que les ont observées ces deux auteurs. En parallèle, on a indiqué schématiquement les déformations que subit la membrane (on a volontairement surestimé l'épaisseur du film par rapport à sa largeur).

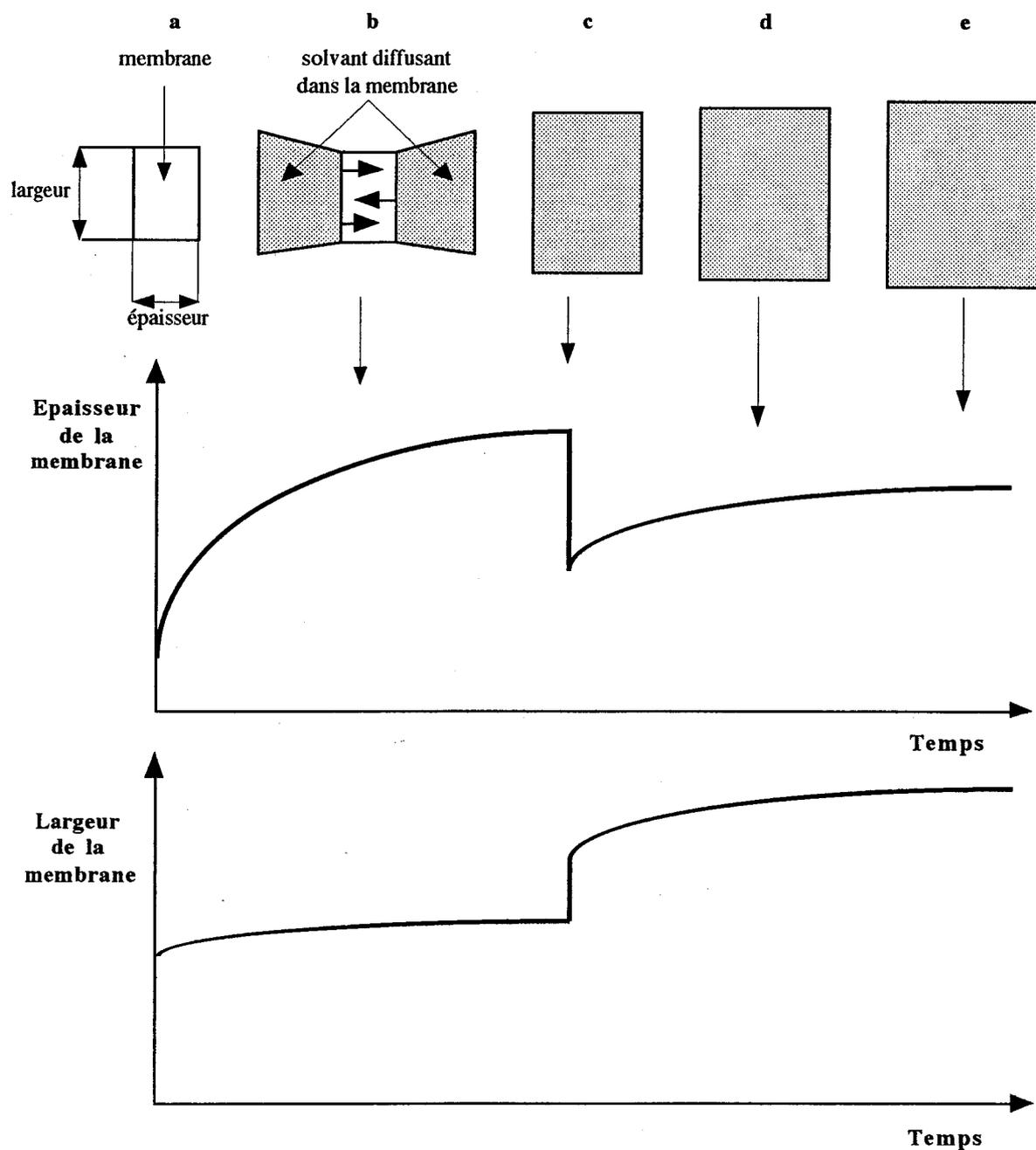


Figure 31 Diffusion du méthanol à travers les deux faces d'une membrane de PMMA observée par Thomas et Windle ^(72,73): évolution de l'épaisseur et de la largeur de la membrane en parallèle avec la déformation subie par le film lors de la pénétration des deux fronts de concentration

On considère que le phénomène de diffusion est négligeable dans la direction perpendiculaire à l'épaisseur du film. Au début de la cinétique, l'épaisseur du film augmente rapidement. Ce phénomène est dû à l'existence de deux fronts de concentration qui se propagent vers le centre de l'échantillon, dans une direction perpendiculaire à la largeur du film. Le solvant n'ayant pas encore diffusé dans la partie centrale de la membrane, celle-ci reste peu déformable (31 a). De ce fait, elle exerce des contraintes mécaniques sur la partie solvatée et la déformation de cette dernière ne peut avoir lieu que selon la direction de diffusion : on observe une augmentation notable de l'épaisseur du film. Lorsque les deux fronts se rejoignent (31 b), la contrainte imposée par l'existence d'une zone sèche disparaît et la membrane relaxe vers une forme de plus faible épaisseur et de plus grande largeur. Le gonflement du film se poursuit ensuite dans toutes les directions, provoquant une nouvelle augmentation de l'épaisseur, mais de moins grande amplitude, pendant que la largeur augmente elle aussi, mais moins rapidement qu'auparavant (31 c et d). Le gonflement se poursuit jusqu'à ce que la concentration du solvant au sein du film atteigne sa valeur d'équilibre thermodynamique (31 e) ^(72,73).

Ces observations ont par la suite été affinées par Kramer et Lasky qui ont utilisé la Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), pour analyser avec une grande précision les profils de concentration du solvant diffusant au sein de l'échantillon ⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾. Ils ont ainsi mis en évidence un régime de diffusion cas-II pour une série de iodo-alcanes diffusant à travers des membranes de polystyrène, et en ont donné une interprétation microscopique. La figure 32 représente l'évolution schématique des profils de concentration en solvant en fonction du temps, observés par Kramer et Lasky pour une diffusion cas-II ⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾.

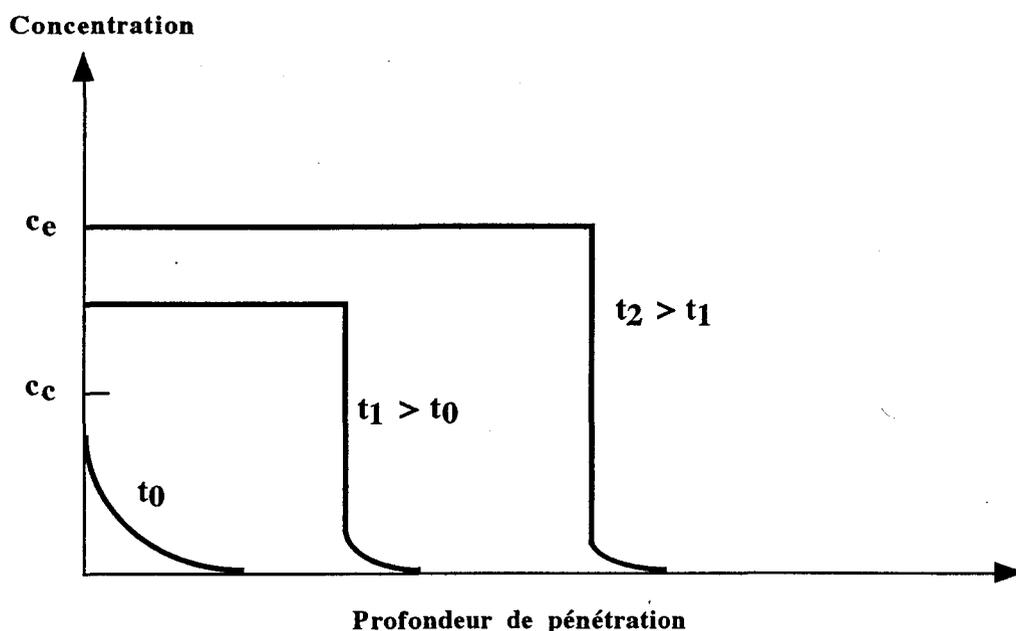


Figure 32 Processus de diffusion cas-II : évolution schématique du profil de concentration en solvant au sein de l'échantillon d'après Kramer et Lasky ⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾

Dans un premier temps, le solvant diffuse faiblement dans la membrane. Au fur et à mesure que sa concentration augmente, le solvant décroît localement la température de transition vitreuse du polymère (dans le cas d'un polymère vitreux) ou provoque un écartement progressif des chaînes macromoléculaires (dans le cas d'un gonflement important). Ces deux mécanismes ont pour effet d'augmenter progressivement le coefficient de diffusion du solvant dans la zone solvatée. Lorsque la concentration atteint une certaine valeur critique, c_c , le coefficient de diffusion du solvant augmente brusquement dans la partie de la membrane déjà solvatée, et un front de concentration apparaît dans l'échantillon :

- dans le cas d'un polymère initialement vitreux, ce front marque la limite entre une zone solvatée et devenue caoutchoutique, et une zone encore sèche toujours à l'état vitreux;
- dans le cas d'un polymère subissant un gonflement important, il représente la frontière entre une zone solvatée et fortement gonflée, et une zone sèche très peu déformée.

Dans les deux cas, la diffusion est limitée au niveau du front de concentration. En effet, la mobilité des chaînes macromoléculaires dans la partie sèche est bien inférieure à celle des segments de chaînes contenus dans la partie humide. Les mécanismes de relaxation des chaînes s'effectuent alors à des échelles de temps inférieures à celles de la diffusion du solvant. Kramer et Lasky ont démontré que le front de concentration continue sa progression à vitesse constante au sein de l'échantillon. La concentration en solvant dans la partie solvatée du film ayant atteint sa valeur à l'équilibre, c_e , la masse de solvant absorbé est donc proportionnelle au temps.

En résumé, nous pouvons dire qu'un solvant provoquant un gonflement important d'une matrice polymérique donnée, ou le fait d'utiliser un polymère à l'état vitreux, sont deux facteurs qui peuvent conduire à des écarts à la loi de Fick.

Or, dans le chapitre précédent, nous avons montré que pour une peinture acrylique subissant une réticulation par exposition au rayonnement solaire, les gonflements observés sont parfois supérieurs à 600 % en volume. De plus, les films secs de peinture s'apparentent à des matrices polymériques complexes enrobant des matériaux inorganiques (charges et pigments) ainsi qu'un certain nombre d'additifs. Ces deux facteurs sont donc susceptibles d'induire des écarts à la diffusion fickéenne.

La suite de cet exposé est consacrée au choix de techniques d'investigation, capables de suivre avec précision la diffusion des solvants à travers des films libres de peinture, tout en opérant dans des conditions expérimentales proches des conditions réelles du décapage

II. DIFFUSION DE SOLVANTS A TRAVERS DES FILMS LIBRES : CHOIX DES METHODES EXPERIMENTALES ET DE LA PEINTURE

II.1. Choix des méthodes d'investigation : avantages et inconvénients des techniques disponibles

La diffusion de solvants à travers un feuil de peinture est reliée au problème plus général de la migration de solvants à travers un film de polymère. Les techniques d'investigation disponibles pour aborder cette question sont nombreuses mais présentent parfois des inconvénients vis-à-vis de notre application. Les mesures de sorption par gravimétrie, couramment utilisées, permettent d'évaluer précisément l'affinité d'un solvant pour une matrice réticulée ⁽⁶³⁾. Cependant, cette technique est incapable de mettre en évidence la migration préférentielle d'un constituant dans le cas d'un mélange de solvants. Toutefois, grâce à cette méthode, Chernin a récemment étudié la diffusion de solutions décapantes à base d'eau et d'alcool benzylique, à travers des films de peinture époxy ⁽⁷⁷⁾. De plus, cette technique présente l'avantage de quantifier simplement la masse de solvant pénétrant au sein d'un échantillon. Or, comme nous l'avons expliqué précédemment, la représentation de ce paramètre à partir d'une loi puissance du type Kt^α permet d'identifier aisément le régime de diffusion : cas-I si $\alpha = 0,5$ cas-II si $\alpha = 1$ et intermédiaire si $0,5 < \alpha < 1$. La technique gravimétrique constitue donc une des méthodes que nous avons retenues pour étudier le phénomène de diffusion.

La diffusion d'un solvant à travers une matrice polymérique peut également être étudiée en suivant très précisément les variations dimensionnelles de l'échantillon à partir de la technique d'interférométrie laser ⁽⁷⁸⁾. Un rayon laser est projeté sur un film de polymère transparent, immergé dans un solvant et fixé sur une surface réfléchissante. On enregistre alors l'intensité des interférences cohérentes entre les faisceaux réfléchis par les deux faces du film. La position des pics d'intensité au cours du temps permet ensuite de calculer l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, une telle méthode implique l'utilisation de films polymères transparents pour le faisceau laser et de faible épaisseur. De plus, elle est incapable de différencier les constituants dans le cas d'un mélange de solvants.

Ce n'est pas le cas des techniques de pervaporation qui permettent d'étudier la séparation de mélanges liquides à travers des membranes polymères ⁽⁷⁹⁾. Toutefois, la pervaporation par le vide demeure assez onéreuse car elle utilise une pompe à vide et de l'azote liquide pour piéger le perméat. Par ailleurs, elle ne permet d'accéder qu'à la sélectivité et au flux global à travers la membrane. En revanche, la pervaporation par balayage gazeux couplée à la CPG permet d'analyser la composition du perméat tout au long de la cinétique de diffusion. Malheureusement, la dilution de ce dernier à travers le courant gazeux rend parfois ces mesures imprécises. D'autre part, la CPG ne permet pas l'identification des solvants à haut point d'ébullition.

Il existe enfin des techniques qui permettent d'obtenir avec une grande précision le profil de concentration de l'espèce diffusante à travers le film polymère : c'est le cas de la RMN du proton " spatialement résolue" ⁽⁸⁰⁾. Lorsqu'un solvant diffuse à travers une matrice polymérique, les chaînes macromoléculaires se réorganisent au passage des molécules de l'espèce migrante. La RMN du proton spatialement résolue permet de quantifier, à travers une couche de polymère de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur, la fraction de chaînes de polymères mobiles. En supposant que cette quantité est proportionnelle à la concentration locale de l'espèce diffusante, et en répétant cette mesure à différentes profondeurs dans l'échantillon, on obtient ainsi le profil de concentration du solvant. Cette technique exclut toutefois l'utilisation de solvants protonés. Enfin, la Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) constitue également une méthode très précise pour obtenir le profil de concentration d'un solvant diffusant à travers un film polymère ⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾. Un faisceau de particules He²⁺ est envoyé sur l'échantillon dans lequel diffuse le solvant. On mesure ensuite l'énergie cinétique des particules rétrodiffusées après un choc élastique avec un noyau d'atome de polymère ou de solvant. Cette énergie est fonction de la masse du noyau cible et de sa profondeur dans le film. Toutefois, cette technique n'est efficace que si la molécule de solvant possède au moins un noyau de masse atomique élevée qui sera facilement identifiable à l'issue d'un choc avec une particule He²⁺.

Compte tenu de ces inconvénients, la technique d'infrarouge à transformée de Fourier couplée à la réflexion totale atténuée (IRTF-ATR) apparaît bien adaptée à notre étude : elle consiste à déposer le solvant étudié à la surface d'un film libre et à suivre sa diffusion jusqu'à l'autre face qui a été préalablement appliquée sur un cristal d'ATR. Fréquemment utilisée dans le cas des membranes polymères ^(81,82), elle a récemment permis à Balik et Xu d'étudier l'action des pluies acides sur des peintures acryliques, en suivant la diffusion de solutions aqueuses à travers ce type de revêtement ⁽⁸³⁾.

Les deux techniques retenues -les mesures de sorption suivies par gravimétrie et l'IRTF-ATR- vont désormais faire l'objet d'une description plus précise, tant du point de vue du principe de la mesure, que de la modélisation mathématique des paramètres étudiés, à partir des lois de Fick.

II.2. Gravimétrie et IRTF-ATR : principe et modélisation des grandeurs mesurées en fonction du temps

II.2.1. Gravimétrie

Le principe de cette technique a déjà fait l'objet d'une description détaillée dans le chapitre précédent (chapitre II, paragraphe III.1.). Cette méthode consiste à suivre l'évolution de la masse d'une pastille découpée dans un film libre de peinture, immergée dans un solvant. Si on néglige la quantité de solvant pénétrant par les côtés de l'échantillon, et si on considère que la

diffusion s'effectue selon l'axe Ox normal aux faces du film, le phénomène se ramène à celui de la diffusion à travers les deux faces d'un plan d'épaisseur h (figure 33).

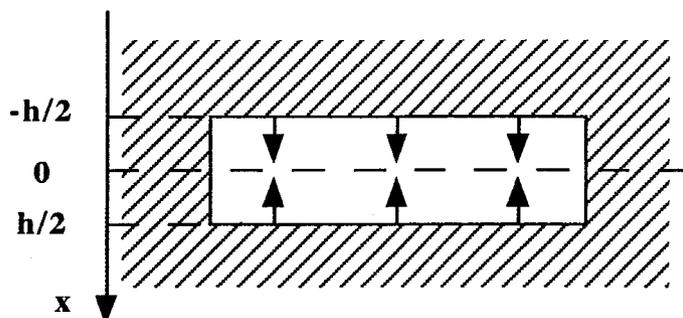


Figure 33 Diffusion à travers les deux faces d'un plan d'épaisseur h : cas de la gravimétrie

Pour une telle géométrie, les conditions aux limites nécessaires pour résoudre la seconde équation de Fick (relation 24), sont :

$$c(x,t) = c(x,\infty) = c(\infty) \quad \text{pour } x = \pm h/2 \text{ et } t > 0 \quad (34)$$

où $c(\infty)$ est la concentration finale du diffusant au sein de l'échantillon, correspondant à la limite de solubilité du solvant dans le film de peinture.

Et la condition initiale est :

$$c(x,t) = 0 \quad \text{pour } -h/2 < x < h/2 \text{ et } t = 0 \quad (35)$$

Nous avons résolu la seconde équation de Fick en supposant que le coefficient de diffusion D reste constant (relation 25). Cette hypothèse étant inexacte, il faut considérer le paramètre D comme un "coefficient de diffusion apparent". Cette hypothèse simplificatrice sera reprise en détail dans le paragraphe III.1.3. de ce chapitre. Crank a montré que pour les conditions aux limites précédentes, la seconde équation de Fick admet pour solution ⁽⁶⁹⁾:

$$c(x,t)/c(x,\infty) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2h}\right) \quad (36)$$

En utilisant la relation 29, on obtient l'évolution en fonction du temps de la masse de solvant absorbé par l'échantillon :

$$M(t)/M(\infty) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right) \quad (37)$$

$M(\infty)$ désigne ici la masse de solvant absorbé par l'échantillon, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

II.2.2. IRTF-ATR

II.2.2.1. Principe de l'ATR

Le principe de cette méthode repose sur la théorie du phénomène de réflexion totale atténuée, décrit par de nombreux auteurs⁽⁸²⁻⁸⁴⁾. Lorsqu'un faisceau lumineux se propageant dans un milieu d'indice de réfraction n_1 (dispositif d'ATR), arrive avec un angle d'incidence α sur un milieu d'indice n_2 (échantillon), il est entièrement réfléchi si l'angle d'incidence est supérieur à un angle critique α_c , défini par la relation de Descartes (figure 34) :

$$\sin \alpha_c = \frac{n_1}{n_2} \quad (38)$$

La recombinaison des faisceaux incident et réfléchi crée une onde stationnaire, qui s'atténue exponentiellement dans le milieu de faible indice, selon la normale à l'interface.

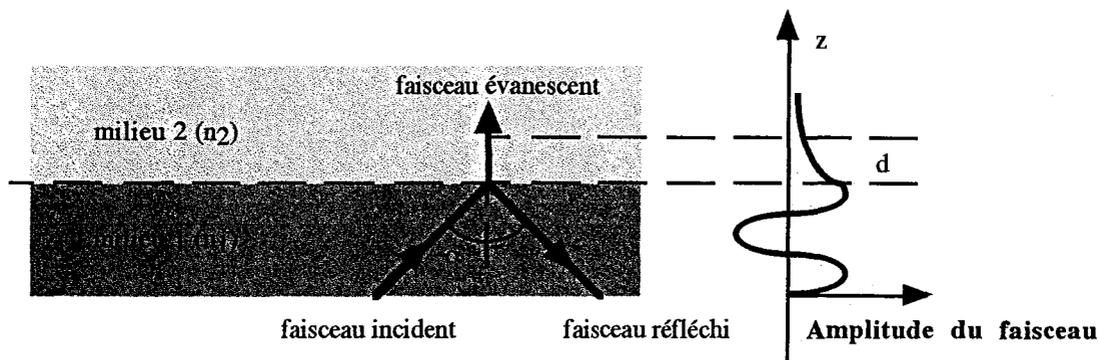


Figure 34 Principe de l'ATR : création d'une onde évanescente par recombinaison des faisceaux incident et réfléchi, et variation de l'amplitude des faisceaux correspondants

L'amplitude de l'onde évanescente est donnée par :

$$E(z) = E(0) \exp(-z/d) \quad (39)$$

avec $E(0)$: amplitude initiale de l'onde stationnaire

z : axe normal à l'interface entre les deux milieux

d : distance pour laquelle l'amplitude de l'onde est divisée par le facteur e

$$d = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (40)$$

avec λ : longueur d'onde du faisceau lumineux

α : angle d'incidence

Pour un angle d'incidence de 45° , un indice de réfraction du cristal égal à 2,4 (cas de nos dispositifs ATR) et un indice de réfraction de l'échantillon égal à 1, on obtient : $d \approx 0,3 \lambda$. Indépendamment, la relation 39 démontre que l'amplitude de l'onde stationnaire décroît très rapidement, puisque pour une profondeur de pénétration égale à d , l'amplitude du faisceau a déjà diminué de 73 % par rapport à l'amplitude initiale.

On considère en général que la profondeur de pénétration de l'onde stationnaire (c'est-à-dire la profondeur sur laquelle le faisceau va sonder l'échantillon) est de l'ordre de la longueur d'onde. Dans le cas de l'infrarouge, il s'agit d'une dizaine de microns, ce qui implique un excellent contact entre le dispositif d'ATR et l'échantillon à analyser.

II.2.2.2. Principe de la mesure

Afin de suivre la cinétique de diffusion des solvants à travers des films libres de peinture, nous avons utilisé deux dispositifs d'ATR.

- Le premier est un cristal ZnSe (sélénure de zinc), de forme rectangulaire (1 x 3 cm). Son indice de réfraction est égal à 2,4 et le faisceau lumineux y subit 12 réflexions.

Il peut être utilisé avec une cellule en acier inox qui avait été réalisée par Valérie del Nero, au cours de sa thèse effectuée précédemment au laboratoire ⁽²⁷⁾. Cette cellule permet de limiter l'évaporation du solvant au cours de l'expérience (voir schéma du dispositif en partie expérimentale). D'autre part, elle peut être couplée à un dispositif qui permet d'exercer une légère pression sur le film (0,5 atmosphère), de façon à améliorer le contact de ce dernier sur le cristal.

- Le second est un dispositif en diamant, de forme circulaire ($\Phi = 0,75$ cm), dont l'indice de réfraction est aussi égal à 2,4. Cet accessoire est dédié à des analyses de surface d'échantillons chimiquement ou mécaniquement agressifs. Dans notre cas, son avantage réside dans sa simplicité de mise en oeuvre et dans sa faible surface d'analyse qui permet de limiter la taille des échantillons. D'autre part, sa solidité nous permet d'exercer manuellement une forte pression sur le film (avant le début du test), de manière à retarder son décollement lors de l'expérience de diffusion.

Quel que soit le dispositif utilisé, le principe de la mesure reste le même. Les solvants diffusants sont mis en contact avec une des faces du film libre de peinture, l'autre face ayant été préalablement appliquée sur le dispositif d'ATR. On enregistre ensuite à intervalles réguliers les spectres infrarouge du feuillet, et les molécules de solvant sont détectées grâce au principe de la réflexion totale atténuée, dès l'instant où elles arrivent à l'interface cristal / film (figure 35).

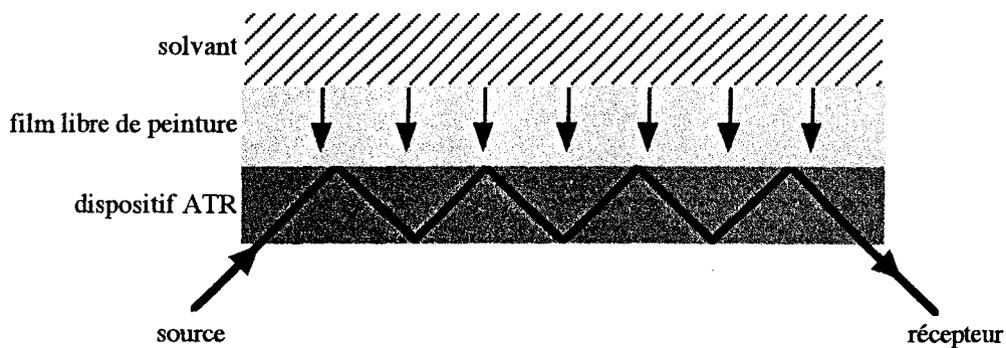


Figure 35 Principe d'une expérience de diffusion suivie par IRTF-ATR : détection du solvant diffusant à l'interface cristal / film

A partir de ces spectres, nous pouvons suivre l'évolution de l'absorbance, à une longueur d'onde caractéristique de l'absorption du rayonnement par le solvant. Enfin, on compare l'absorbance du solvant au cours de l'expérience de diffusion, à celle du solvant pur déposé directement sur le cristal. La concentration du composé pur dans lui-même étant connue, on en déduit l'évolution de la concentration du solvant au niveau de l'interface cristal / film (les détails de la procédure figurent dans la partie expérimentale de ce chapitre).

II.2.2.3. Modélisation de l'évolution de la concentration par les équations de Fick

Le phénomène de diffusion tel qu'il est envisagé dans le cas de l'IRTF-ATR, s'apparente à la diffusion à travers un plan d'épaisseur h , dont une face est imperméable (figure 36).

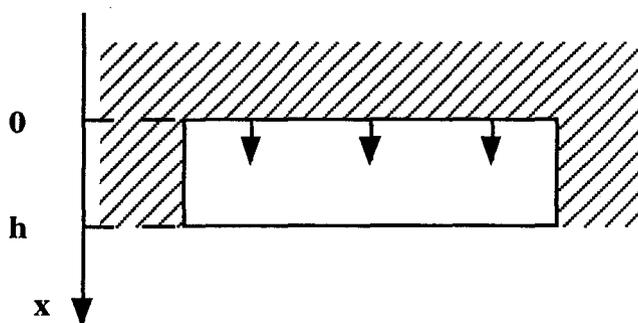


Figure 36 Diffusion à travers une seule face d'un plan d'épaisseur h : cas de l'IRTF-ATR

Pour une telle géométrie, les conditions aux limites sont :

$$c(x,t) = c(\infty) \quad \text{pour } x = 0 \text{ et } t > 0 \quad (41)$$

où $c(\infty)$ est la concentration finale du diffusant au sein de l'échantillon, correspondant à la limite de solubilité du solvant dans le film de peinture.

$$\text{Et } \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } x = h \text{ et } t > 0 \quad (42)$$

ce qui traduit que le flux de matière est nul au niveau du plan d'abscisse $x = h$: il s'agit de la condition d'imperméabilité d'une des faces.

Quant à la condition initiale, elle s'écrit :

$$c(x,t) = 0 \quad \text{pour } 0 < x < h \text{ et } t = 0 \quad (43)$$

Crank a montré que pour ces conditions, la seconde équation de Fick admet pour solution ⁽⁶⁹⁾ :

$$c(x,t)/c(x,\infty) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2h}\right) \quad (44)$$

Comme précédemment, D représente le coefficient de diffusion apparent supposé constant. Comme nous mesurons la concentration à l'interface cristal / film, c'est-à-dire au niveau du plan d'abscisse $x = h$, l'expression précédente devient :

$$c(h,t)/c(\infty) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right) \quad (45)$$

Cette relation nous permet donc de modéliser l'évolution de la concentration, à l'interface entre le dispositif d'ATR et le film de peinture.

II.3. Echantillons : films libres de peinture latex acrylique

Nous avons choisi d'étudier le phénomène de diffusion à travers des films libres de peinture Texoderme HP. Il s'agit de la peinture qui a déjà fait l'objet d'une présentation détaillée dans le chapitre précédent. Ce choix s'appuie sur plusieurs critères :

- C'est une peinture qui, à la différence du primaire d'adhésion qui lui est associé (l'Impression OP), ne se dissout pas en présence de la majeure partie des solvants testés, ce qui rendrait impossible les expériences de sorption suivies par gravimétrie.
- Les films libres, lorsqu'ils sont secs, manifestent une bonne adhésion vis-à-vis de la surface des dispositifs d'ATR.
- Enfin, lors du processus global de décapage, la diffusion des solvants à travers ces feuillets de peinture est fondamentale, puisqu'elle conduit les molécules de solvant à l'interface avec le primaire d'adhésion : c'est à ce niveau qu'interviennent ensuite les mécanismes de séparation entre les deux couches.

III. DIFFUSION DE SOLVANTS A TRAVERS DES FILMS DE PEINTURE : CARACTERISATION DU PROCESSUS PHYSICO-CHEMIQUE

L'objectif de cette partie consiste à analyser le phénomène de diffusion de solvants à travers des films libres de peinture, à partir de la méthode gravimétrique, puis au moyen de la technique d'IRTF-ATR. Nous avons choisi de concentrer notre attention sur un nombre restreint de solvants, pour lesquels nous avons présenté en détails l'ensemble des paramètres cinétiques déduits des différentes expériences. Nos résultats sont discutés en terme d'écart à la loi de Fick. Nous avons proposé un modèle, basé sur les théories développées dans le chapitre précédent, qui permet de rendre compte des phénomènes observés. Enfin, nous avons dégagé des paramètres cinétiques pertinents, caractéristiques du processus de diffusion des solvants au sein d'un feuil de peinture.

III.1. Approche gravimétrique : vision "globale" du phénomène

III.1.1. Evolution de la masse de solvant absorbé : nature du régime diffusif

La technique de gravimétrie offre une vision "globale" du processus de diffusion, au sens où elle permet de mesurer la masse totale de solvant, M_s , pénétrant au sein d'un film de peinture. Cette grandeur a été représentée en échelle bilogarithmique sur la figure 37, dans le cas de la morpholine, de l'acétone et du DMSO.

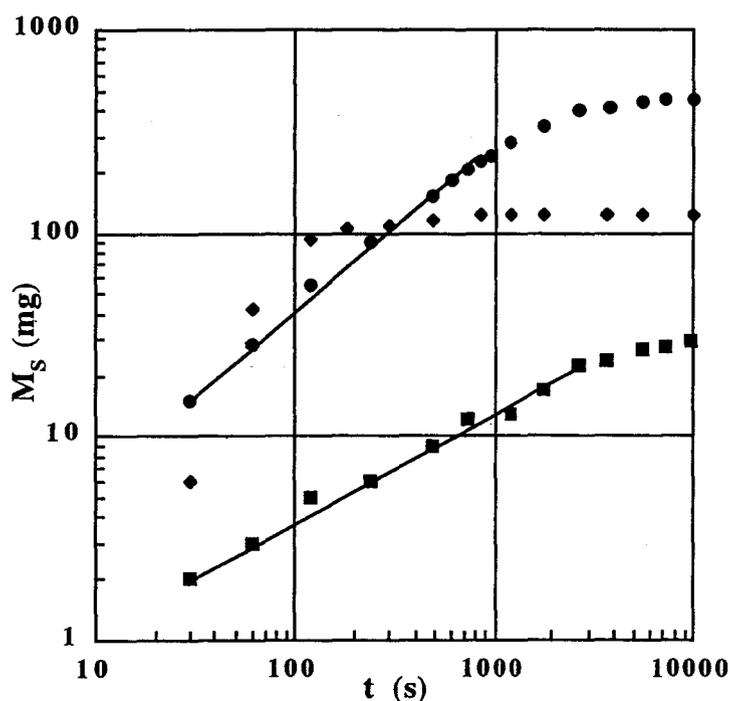


Figure 37 Diffusion de solvants à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme HP suivie par gravimétrie : évolution de la masse de solvant absorbé pour la morpholine (●), le DMSO (■) et l'acétone (◆)

Pour chaque cinétique observée, on met en évidence une augmentation plus ou moins rapide de la masse de solvant diffusant, qui se stabilise à une valeur correspondant à la limite de solubilité du solvant dans le film. Dans le cas du DMSO et de la morpholine, on peut aisément mesurer la pente des droites qui modélisent l'évolution des points, au début de l'expérience. Elles correspondent à la valeur de l'exposant α de la loi du type $K t^\alpha$, qui traduit l'évolution de la masse de solvant absorbé, au début d'une expérience de diffusion. Pour la morpholine et le DMSO, elles sont respectivement égales à 0,75 et 0,60. Ces valeurs étant strictement comprises entre 0,5 et 1, nous sommes donc en présence d'un régime de diffusion intermédiaire entre le régime de Fick (cas-I) et celui gouverné par l'existence d'un front de concentration (cas-II).

Dans le cas de l'acétone, il est difficile d'adopter le même traitement mathématique, car le régime linéaire initial n'est pas clairement défini sur la figure. Ceci est dû au fait que ce solvant diffuse très rapidement au sein des feuillets de peinture. En effet, après deux minutes, la masse de solvant ayant diffusé correspond déjà à 90 % de la masse maximale absorbée à l'équilibre thermodynamique. Le régime d'évolution linéaire s'établit donc pour des temps très courts, pour lesquels il est difficile de réaliser expérimentalement un grand nombre de mesures. De ce fait, la valeur du coefficient α demeure inaccessible pour ce solvant.

III.1.2. Ecarts à la loi de Fick : influence du gonflement volumique à l'équilibre

La figure 37 démontre également que la masse de solvant absorbé à l'équilibre thermodynamique, est largement plus importante pour la morpholine que pour le DMSO. En terme de gonflement volumique à l'équilibre, l'échantillon subit une augmentation de volume respectivement égale à 493 et 40 %, pour la morpholine et le DMSO. Si on met en parallèle ces valeurs avec celles du coefficient α obtenues précédemment, ces résultats apparaissent en accord avec la théorie selon laquelle un gonflement élevé provoque des écarts importants à la diffusion de Fick ⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾.

Pour confirmer cette observation, nous avons représenté pour trente solvants différents, la valeur du gonflement volumique à l'équilibre, $G(\infty)$, en fonction du paramètre α (figure 38). Un tel graphique ne prend pas en compte les solvants qui diffusent très rapidement dans le film (tel que l'acétone), pour lesquels nous n'avons pas pu mesurer la valeur de α .

Cette figure permet de dégager une tendance très nette : plus $G(\infty)$ est élevé, plus α est proche de 1 (diffusion cas-II). Cette observation démontre qu'il existe un lien direct entre l'existence d'écarts à la loi de Fick, et un gonflement important du film. Toutefois, les valeurs du paramètre α demeurent plus proches de 0,5 que de 1. Cette dernière remarque soulève donc la question suivante : dans quelle mesure la théorie de Fick reste-t-elle applicable pour décrire le phénomène de diffusion ? Nous allons tenter d'y répondre en appliquant le formalisme de Fick, pour modéliser l'évolution de la masse de solvant diffusant dans les films de peinture.

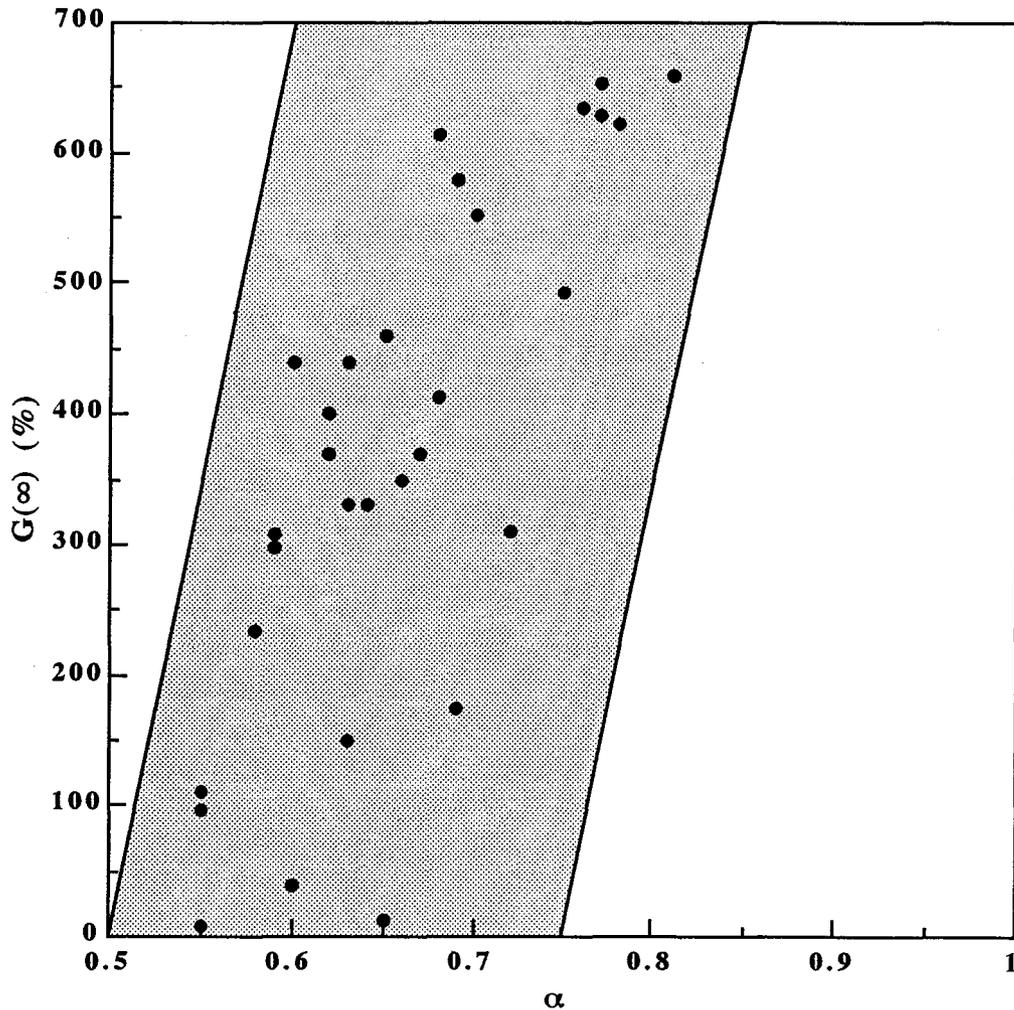


Figure 38 Diffusion de solvants à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme HP suivie par gravimétrie : influence du gonflement volumique à l'équilibre, $G(\infty)$, sur la valeur de l'exposant α de la loi Kt^α , modélisant l'évolution de la masse de solvant absorbé au début de la cinétique

III.1.3. Modélisation par les lois de Fick :

mesure du "coefficient de diffusion apparent" D_a^G

En utilisant la relation 14, nous avons modélisé l'évolution de la masse de solvant diffusant, à l'aide d'un logiciel de régression non linéaire (Kaleidagraph 2.0). Nous n'avons pris en compte que les 5 premiers termes de la série entière, ce qui n'induit qu'une très légère erreur. On peut rendre compte de cette erreur en calculant, par exemple, la valeur de $M(t)$ à $t=0$, (sachant que si on prend tous les termes de la série, on obtient $M(0) = 0$) :

$$M(0) / M(\infty) = 0,04 \quad \text{soit } M(0) = 4 \% \text{ de } M(\infty)$$

La relation utilisée s'écrit donc :

$$M(t)/M(\infty) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^4 \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_a^G t}{4h^2}\right) \quad (46)$$

Le seul paramètre ajustable est le coefficient de diffusion apparent déterminé par gravimétrie, D_a^G . Cette dénomination est justifiée par le fait que le coefficient de diffusion, tel qu'il est défini dans les équations de Fick, ne peut être considéré comme constant dans notre cas. D'une part, il varie avec le temps et a tendance à augmenter en fonction du gonflement du feuil. Les processus de relaxation des chaînes macromoléculaires sont en effet plus rapides dans le cas d'une matrice polymérique fortement gonflée, que dans le cas d'un système sec plus contraint ⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾. Or, la faible mobilité des segments de chaînes de polymère est un facteur qui tend à limiter la diffusion ⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾. D'autre part, un feuil de peinture étant une matrice polymérique complexe, le coefficient de diffusion dépend localement, de la présence, de la quantité et de la nature des charges minérales contenues dans le film.

En utilisant la relation 46 pour modéliser les cinétiques de diffusion, nous obtenons la valeur de D_a^G . Nous avons tracé sur la figure 39 les courbes théoriques correspondantes, obtenues pour la diffusion du DMSO, de l'acétone et de la morpholine.

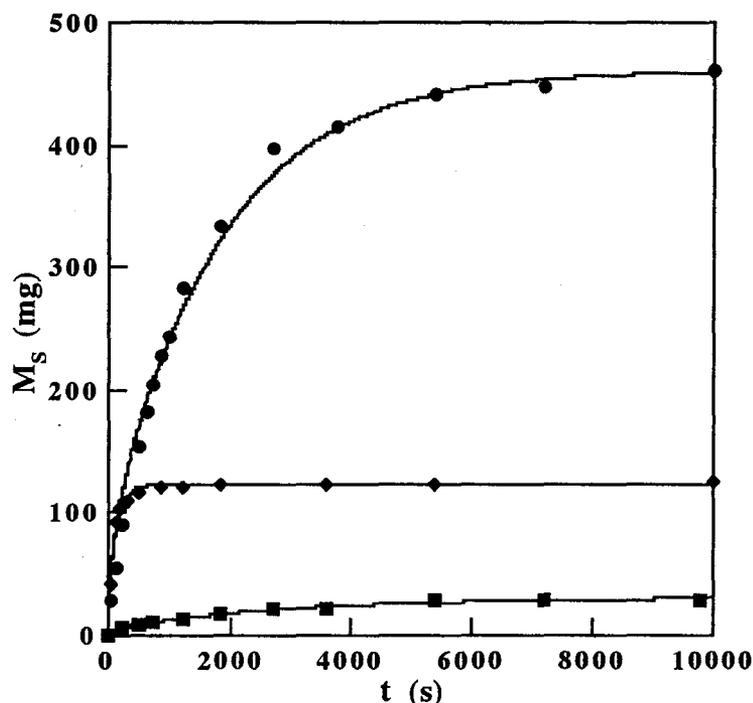


Figure 39 Diffusion de solvants à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme HP suivie par gravimétrie : modélisation à partir des équations de Fick (relation 46), des valeurs expérimentales obtenues pour la morpholine (●), le DMSO (■) et l'acétone (◆)

A première vue, les courbes tracées semblent modéliser de façon satisfaisante l'évolution des points expérimentaux. Ces observations sont confirmées par les valeurs du coefficient de la régression R , indiquées dans le tableau suivant, aux côtés de celles obtenues pour les coefficients de diffusion apparents D_a^g .

Solvant	R	D_a^g (10^8 cm ² s ⁻¹)
DMSO	0,99	30
Morpholine	0,98	10
Acétone	0,97	310

Tableau 19 Modélisation des cinétiques de diffusion suivies par gravimétrie, à partir de la relation 46 : valeurs du coefficient de la régression R et du coefficient de diffusion apparent D_a^g

Le meilleur coefficient de régression est obtenu pour le DMSO. En effet, le DMSO provoque un faible gonflement des films de peinture. Par conséquent, il diffuse selon un mécanisme qui s'apparente à celui de la diffusion cas-I ($\alpha = 0,60$). Dans ce cas, les équations de Fick constituent un outil mathématique fiable pour modéliser la cinétique de diffusion. Cette interprétation est confirmée par une vue agrandie de la figure 39, aux temps courts (figure 40).

Le coefficient de régression obtenu pour la morpholine est moins élevé. Ce solvant, qui provoque un gonflement élevé des feuillets de peinture (493 %), est en effet caractérisé par un paramètre α égal à 0,71. Nous sommes donc en présence d'écarts à la diffusion de Fick, qui sont clairement mis en évidence sur la figure 40.

Enfin, avec l'acétone, le coefficient de régression est encore plus faible. Ceci est dû à la difficulté à réaliser des mesures pour des temps courts, car ce solvant diffuse très rapidement au sein de l'échantillon ($D_a^g = 310 \cdot 10^8$ cm² s⁻¹). La figure 40 démontre la mauvaise adéquation entre la courbe théorique et les points expérimentaux, au début de la cinétique de diffusion.

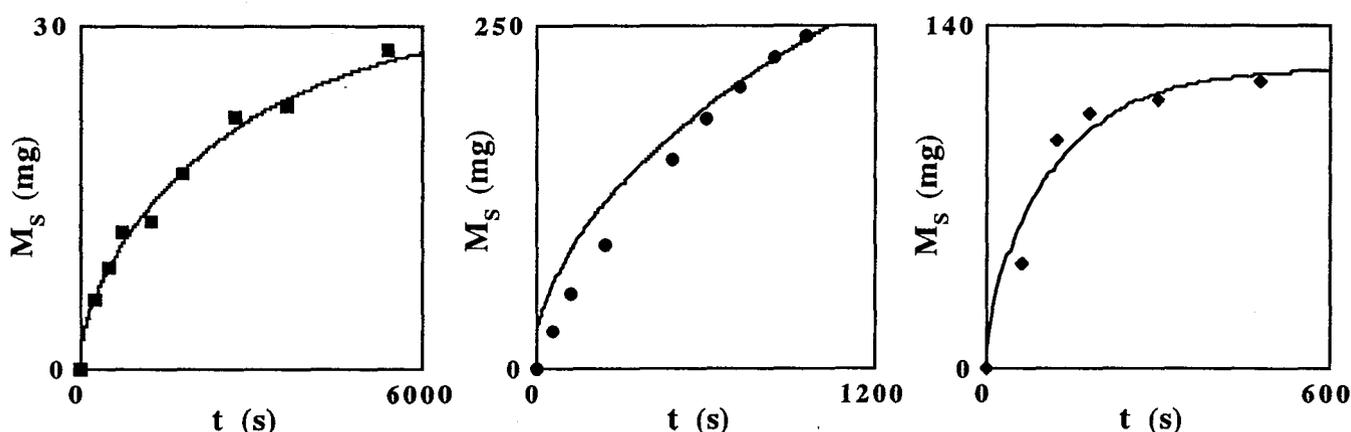


Figure 39 Diffusion de solvants à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme HP suivie par gravimétrie : modélisation à partir des équations de Fick (relation 46), des valeurs expérimentales obtenues pour le DMSO (■), la morpholine (●) et l'acétone (◆), aux temps courts

En conclusion, les mesures de sorption suivies par gravimétrie, nous ont permis de démontrer que le processus de diffusion des solvants au sein des films libres de peinture, est intermédiaire entre les régimes de diffusion cas-I et cas-II. Plus le gonflement volumique à l'équilibre est important, plus on s'éloigne de la diffusion purement fickéenne.

Par ailleurs, cette technique nous donne accès au paramètre α , c'est-à-dire l'exposant de la loi en puissance qui sert à modéliser les courbes de diffusion au début de la cinétique. Celui-ci nous permet d'identifier le processus de diffusion envisagé, en fonction de sa valeur comprise entre 0,5 et 1. Malheureusement, cette grandeur est difficilement accessible pour les solvants qui diffusent rapidement au sein du film de peinture. Enfin, l'utilisation des équations de Fick fournit la valeur d'un coefficient de diffusion apparent D_a^g . Néanmoins, de part sa définition, ce paramètre n'intègre pas les écarts à la diffusion fickéenne que nous avons mis en évidence expérimentalement. C'est toutefois cette grandeur, déduite des expériences de gravimétrie et calculable pour tous les solvants, que nous avons retenue dans la suite de ce travail.

III.2. Etude de la diffusion par IRTF-ATR : vision du phénomène au niveau d'une des faces du film

III.2.1. Utilisation du cristal ZnSe couplé au dispositif de mise sous pression

III.2.1.1. Evolution de la concentration à l'interface cristal / film

Dans le cas de l'IRTF-ATR, l'observation du phénomène de diffusion s'effectue au niveau d'une des faces d'un film libre de peinture (celle en contact avec le dispositif de détection), l'autre étant recouverte par le solvant étudié. On suit ainsi l'évolution de la concentration en solvant à l'interface film / cristal. Nous avons représenté celle-ci pour la diffusion du DMSO, telle qu'elle a été observée au moyen du cristal ZnSe, couplé avec le dispositif de mise sous pression (figure 41).

Nous mettons ainsi en évidence trois régimes d'évolution de la concentration :

- Au début de la cinétique (1), la concentration reste nulle pendant un certain temps, défini comme le temps de latence : les premières molécules de DMSO n'ont pas encore atteint le cristal.
- Lorsque le DMSO arrive à l'interface cristal / film, sa concentration se met à augmenter (2). Elle semble tendre dans un premier temps vers une valeur asymptotique (pour un temps voisin de 4000 secondes), puis se remet à augmenter. Cette nouvelle augmentation est associée à un décollement partiel du film, dû à un phénomène de flambage du feuillet, résultant du gonflement induit par le solvant. La dépression localisée à l'intérieur des cloques ainsi formées, provoque la migration du solvant contenu dans le film vers le cristal. Dès lors, la concentration de DMSO n'est

plus représentative de la seule présence du solvant à l'interface cristal / film, mais d'une partie du solvant directement en contact avec le cristal.

S'il est difficile de repérer l'instant exact à partir duquel intervient le décollement du film, nous pouvons néanmoins affirmer que ce temps est inférieur à 6000 secondes. En effet, au bout de 6000 secondes, la concentration en DMSO mesurée par le dispositif a atteint 4.2 mol.L^{-1} , soit la limite de solubilité du DMSO dans le film de peinture, telle qu'elle a été mesurée par gravimétrie. Par la suite, nous avons considéré que le point d'inflexion, situé ici à 2600 secondes, marque le début du décollement du film.

- Enfin, pour un temps proche de 11000 secondes, le film se décolle totalement et brusquement du cristal. Le DMSO recouvre alors entièrement le dispositif de détection. Sa concentration est dès lors constante (3) et égale à la concentration du solvant pur dans lui-même, soit $14,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La figure 42 de la page suivante récapitule le mécanisme de décollement du film sur le cristal, au cours de la cinétique de diffusion.

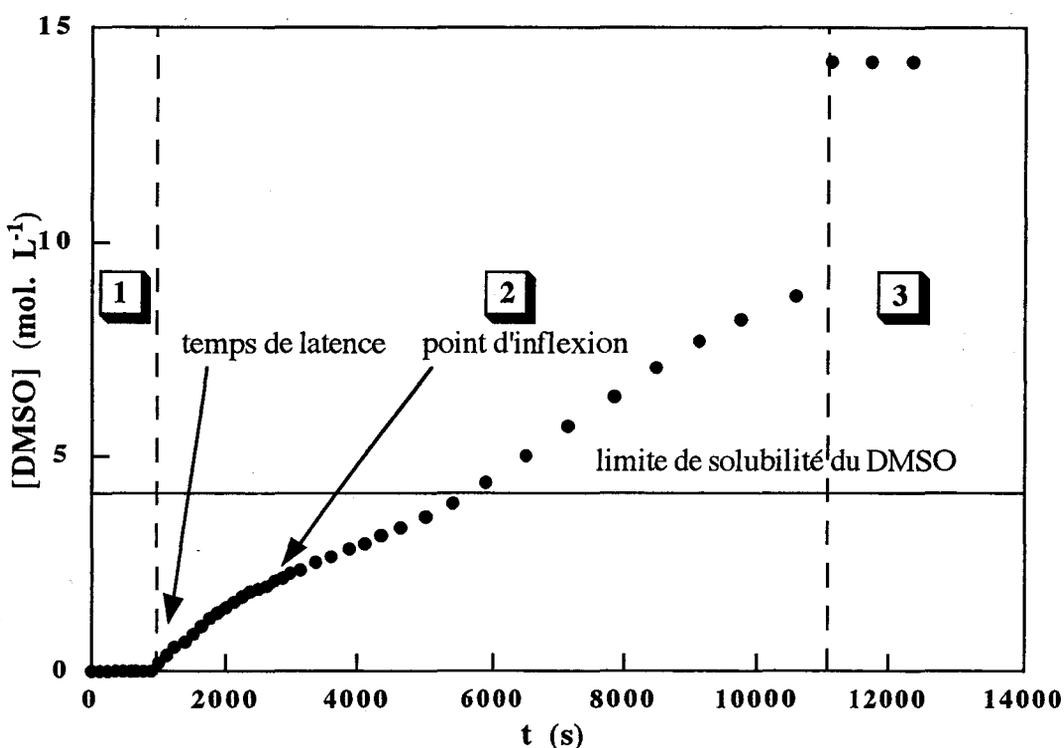


Figure 41 Diffusion du DMSO à travers un film libre de peinture acrylique Texoderme HP, suivie par IRTF-ATR, au moyen du cristal ZnSe couplé au dispositif de mise sous pression : évolution de la concentration à l'interface cristal / film

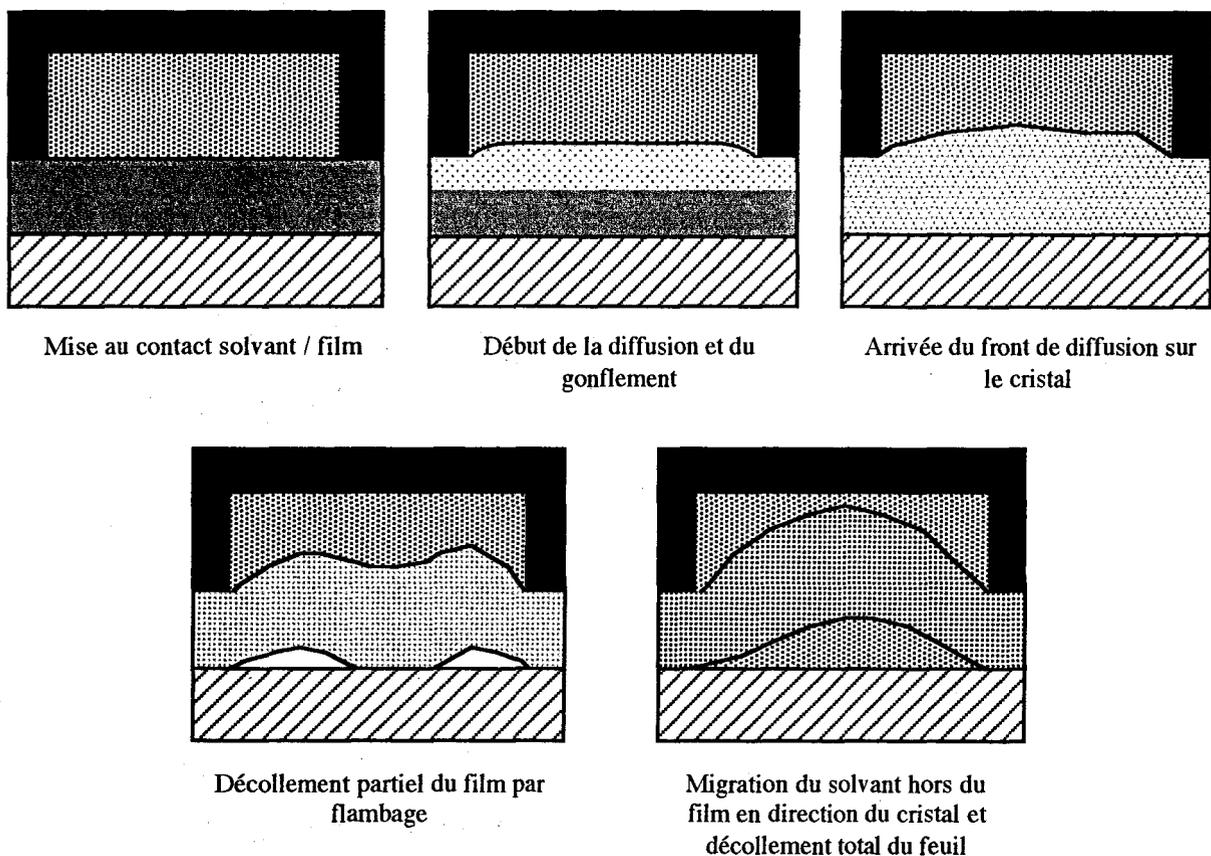


Figure 42 Diffusion d'un solvant (▨) à travers un film libre de peinture acrylique Texoderme HP (■), suivie par IRTF-ATR, au moyen du cristal ZnSe (▧) couplé à la cellule de mise sous pression (■) : mécanisme de décollement progressif du film par flambage sur le cristal

III.2.1.2. Modélisation de l'évolution de la concentration par une loi de Fick modifiée

L'existence du temps de latence est une nouvelle preuve des écarts à la loi de Fick qui caractérisent le processus de diffusion à travers ces films de peinture. En accord avec les mécanismes qui gouvernent le régime de diffusion cas-II, il suggère un transport de matière sous forme d'un front de concentration qui se propage au sein de l'échantillon. Le temps nécessaire au front pour traverser le film correspond au temps de latence.

Comme précédemment, nous avons essayé d'appliquer les équations de Fick, afin de modéliser l'évolution de la concentration en DMSO. Dans un premier temps, nous avons utilisé la relation 45 (page 113), en introduisant un coefficient de diffusion apparent mesuré par infrarouge : D_a^1 .

Le modèle mathématique retenu est le suivant :

$$c(h,t) / c(h,\infty) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^4 \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_a^I t}{4h^2}\right) \quad (47)$$

avec D_a^I : coefficient de diffusion apparent mesuré par IRTF-ATR
 $c(h,\infty)$: concentration en solvant, à l'interface cristal / film, à l'équilibre thermodynamique

L'utilisation de cette expression soulève deux problèmes.

Le premier est lié à la connaissance du paramètre $c(h,\infty)$, dont la valeur reste inaccessible par l'expérience, à cause du décollement du feuil sur le cristal. Cependant, si on néglige la pression exercée sur le film de peinture par notre dispositif expérimental (0,5 atmosphère), nous pouvons considérer que le feuil de peinture gonflé par le solvant est, à la fin de l'expérience, dans le même état d'équilibre thermodynamique qu'à la fin d'une expérience de sorption suivie par gravimétrie. De ce fait, nous avons choisi d'imposer au paramètre $c(h,\infty)$, la valeur de la concentration en solvant mesurée par gravimétrie, à l'équilibre thermodynamique de gonflement.

Le second problème est lié au choix des points expérimentaux, utilisés pour le programme de régression non linéaire. Nous avons choisi de ne tenir compte que des valeurs obtenues avant le temps correspondant au point d'inflexion, tel que nous l'avons défini sur la figure 41. La courbe théorique, tracée en utilisant la relation 47 pour décrire l'évolution de la concentration, a été représentée en gris sur la figure de la page suivante.

On constate ainsi que le modèle mathématique retenu ne convient pas pour modéliser l'évolution de la concentration. Par conséquent, nous avons choisi de modifier la relation 47 pour introduire le temps de latence dans le formalisme de Fick. Ceci revient à effectuer une simple translation au niveau de l'échelle des temps. Une telle approche a été utilisée avec succès par NGuyen pour décrire l'évolution du flux de solvant diffusant à travers une membrane d'alcool polyvinylique⁽⁶⁵⁾. L'équation 47 devient alors :

$$c(h,t) / c(h,\infty) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^4 \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_a^I (t - \delta t)}{4h^2}\right) \quad (48)$$

Les paramètres ajustables sont le coefficient de diffusion apparent, D_a^I , et le temps de latence, δt . On constate sur la figure 43 de la page suivante le bon accord entre les mesures expérimentales et la courbe théorique tracée à partir de l'équation précédente.

En procédant ainsi pour quelques solvants, nous avons obtenu les valeurs du coefficient de diffusion apparent, D_a^I . Elles ont été reportées dans le tableau 20 de la page suivante, aux côtés de celles du coefficient de diffusion apparent déterminé par gravimétrie, D_a^g .

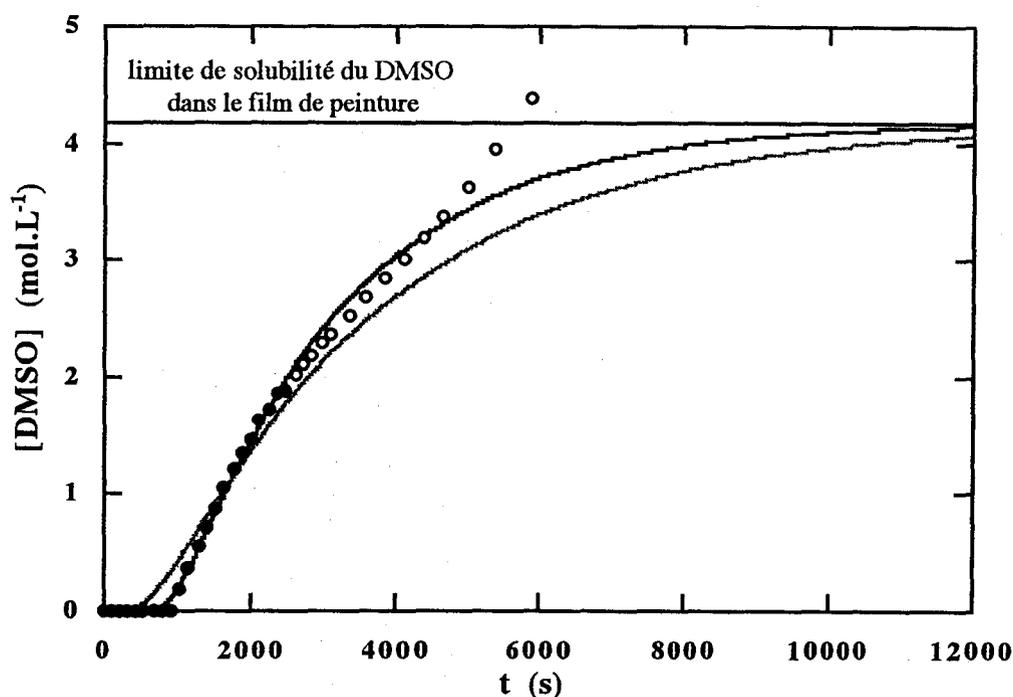


Figure 43 Diffusion du DMSO à travers un film libre de peinture acrylique Texoderme HP suivie par IRTF-ATR, au moyen du cristal ZnSe couplé au dispositif de mise sous pression : modélisation de l'évolution de la concentration à partir d'une loi de Fick classique (--- : relation 47) et d'une loi de Fick modifiée (— : relation 48)

Solvant	D_a^g ($10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_a^l ($10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
Dichlorométhane	490	330
Méthanol	62	80
Xylène	52	109
DMSO	25	19
Benzyl éther	21	8
Alcool benzylique	14	13

Tableau 20 Diffusion de solvants à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme HP : valeurs des coefficients de diffusion apparents déterminé par gravimétrie, D_a^g , et par IRTF-ATR, D_a^l

S'il existe des différences entre les valeurs des coefficients de diffusion déterminées à partir des deux méthodes, on constate cependant que les ordres de grandeur sont similaires, et que les solvants apparaissent pratiquement dans le même ordre si on les classe par coefficient de diffusion décroissant. Toutefois, le protocole opératoire utilisé ici est assez contraignant et le traitement mathématique des résultats demeure assez long. Nous avons donc choisi de nous orienter vers la cellule d'ATR en diamant, qui permet la détermination rapide d'un paramètre cinétique essentiel : le temps de latence.

III.2.2. Utilisation de la cellule d'ATR en diamant

III.2.2.1. Détermination du temps de latence

Cette cellule n'utilise pas de dispositif de mise sous pression : par conséquent, le décollement du film intervient très rapidement après l'arrivée des premières molécules de solvant sur le diamant. Les profils de concentration obtenus sont alors caractérisés par une montée abrupte qui suit le régime stationnaire. Le temps de latence est déterminé très précisément, en traçant la tangente aux premières valeurs non nulles de la concentration. La figure 44 illustre ce principe, tout en démontrant la reproductibilité de la méthode, dans le cas de trois expériences de diffusion réalisées avec le DMSO.

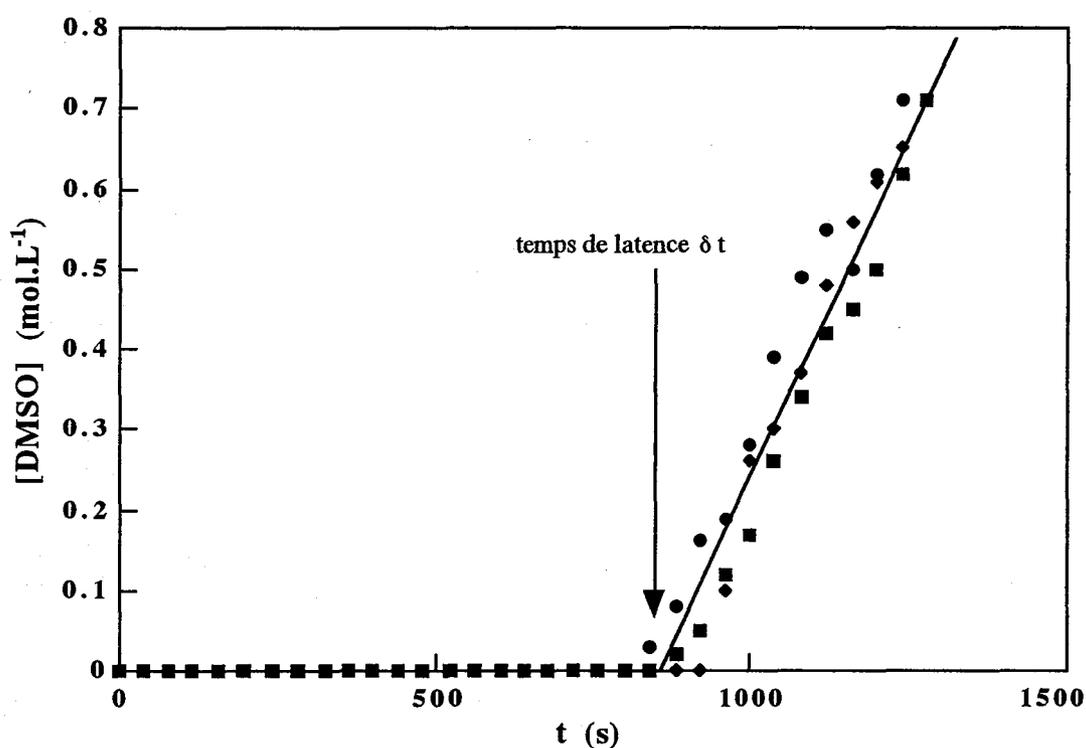


Figure 44 Diffusion du DMSO à travers un film libre de peinture acrylique Texoderme HP, suivie par IRTF-ATR au moyen de la cellule en diamant : principe de détermination du temps de latence pour 3 expériences différentes

Cette technique nous permet d'obtenir facilement la valeur du temps de latence, qui se révèle être un paramètre cinétique fondamental à deux égards. Il constitue une donnée essentielle pour le formateur de décapants : c'est le temps mis par les premières molécules de solvant pour traverser un film de peinture d'épaisseur donnée. De plus, il reflète directement les écarts au régime de diffusion purement fickéen : ce temps est caractéristique de la vitesse de propagation du front de concentration au sein du film.

Par ailleurs, au même titre que le coefficient de diffusion apparent, ce paramètre reflète la rapidité du processus de migration des solvants au sein du film de peinture. Néanmoins, il est clair que cette migration ne s'effectue pas dans le même environnement : pour le temps de latence, le solvant progresse dans le film sec ou peu gonflé, alors que le coefficient de diffusion apparent intègre aussi bien la diffusion dans le film sec que dans le film gonflé. Il nous a donc semblé intéressant de comparer ces deux paramètres. Sur la figure 45, nous avons représenté le coefficient de diffusion apparent mesuré par gravimétrie, D_a^G , en fonction du temps de latence δt mesuré par IRTF-ATR.

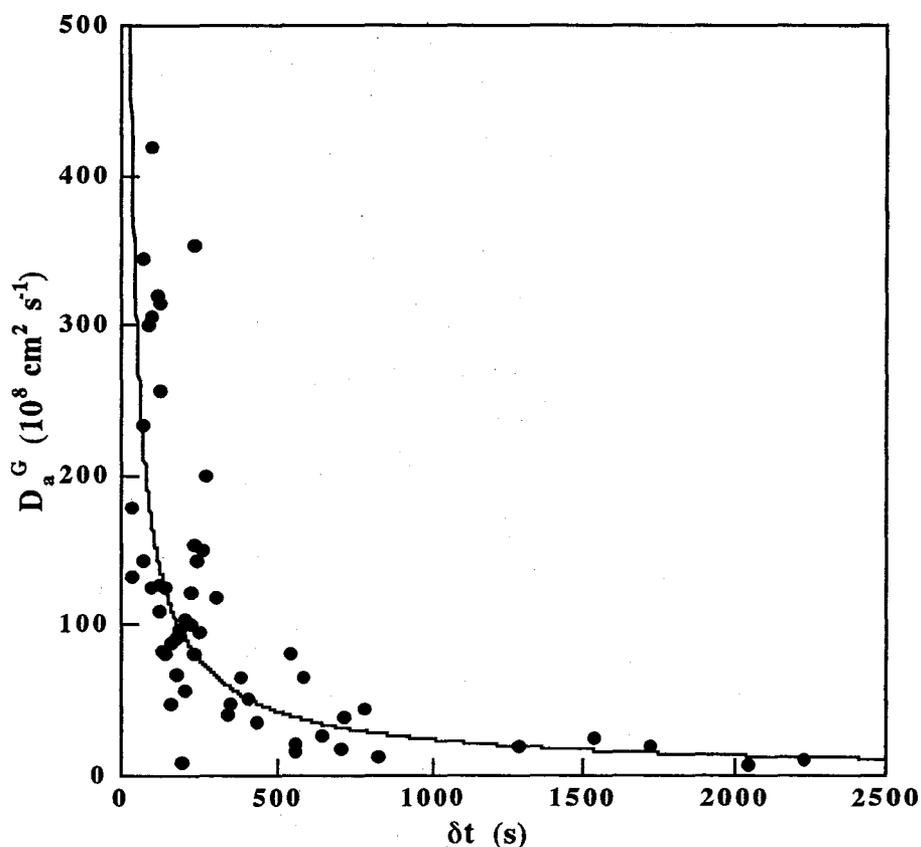


Figure 45 Diffusion de solvants à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme HP : comparaison entre le coefficient de diffusion apparent mesuré par gravimétrie, D_a^G , et le temps de latence déterminé par IRTF-ATR, δt

Cette figure démontre qu'un solvant qui diffuse rapidement "au sens du coefficient de diffusion apparent" (D_a^G élevé), diffuse également rapidement "au sens du temps de latence" (δt faible), et inversement pour un solvant qui diffuse lentement. A partir d'une loi empirique en puissance, nous pouvons même établir une corrélation satisfaisante entre ces deux paramètres, comme le montre la courbe théorique correspondante sur la figure. On a alors :

$$D_a^G = a \delta t^b \quad \text{avec } a = 0,78 \cdot 10^4 \text{ et } b = -0,84 \quad (49)$$

III.2.2.2. Evolution du temps de latence en fonction de l'épaisseur

Pour vérifier si le front de propagation se propage bel et bien à vitesse constante dans le film de peinture, comme dans le cas d'un régime de diffusion cas-II, nous avons mesuré le temps de latence de quelques solvants, diffusant à travers des films de peinture d'épaisseurs différentes (figure 46).

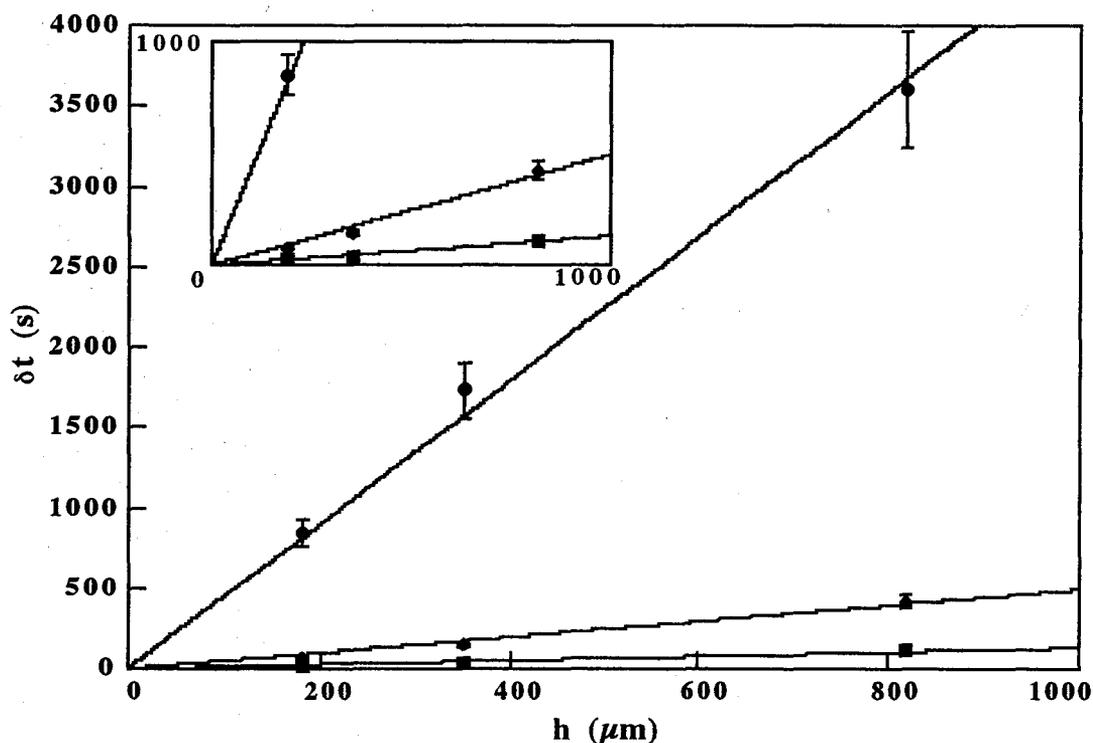


Figure 46 Diffusion à travers des films de peinture acrylique Texoderme HP du DMSO (●), du méthanol (◆) et du dichlorométhane (■), suivie par IRTF-ATR au moyen de la cellule en diamant : variation du temps de latence en fonction de l'épaisseur du film

Aux erreurs expérimentales près (estimées à 10 % sur chaque mesure), le temps de latence varie linéairement avec l'épaisseur du film de peinture. En effet, une droite passant par l'origine modélise de manière satisfaisante la variation du temps de latence en fonction de l'épaisseur.

Le front de concentration se propage donc à vitesse constante dans l'échantillon. Ce comportement a été observé par de nombreux auteurs dans le cas d'un régime de diffusion cas-II⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾. On peut alors calculer la vitesse du front de concentration, qui est donnée par l'inverse de la pente des droites représentées sur la figure 46 (tableau 21 de la page suivante).

Solvant	v (10^4 cm s ⁻¹)	G_{∞} (%)	V_M (cm ³ mol ⁻¹)
Dichlorométhane	45	400	55
Méthanol	34	96	40
DMSO	2	40	71

Tableau 21 Diffusion à travers des films de peinture acrylique Texoderme HP du dichlorométhane, du méthanol et du DMSO, suivie par IRTF-ATR au moyen de la cellule en diamant : vitesse v du front de propagation, gonflement volumique à l'équilibre $G(\infty)$ et volume molaire V_M des solvants

Nous pouvons attribuer deux origines aux différences observées entre ces valeurs :

- L'affinité du solvant pour la matrice polymérique favorise la solvataion rapide des chaînes macromoléculaires, et tend donc à accroître la vitesse de diffusion. Ainsi, le dichlorométhane qui provoque un gonflement bien plus important que les deux autres solvants, conduit à la vitesse de propagation la plus élevée.
- Le volume moléculaire des espèces diffusantes : plus il est faible, plus les molécules diffusent rapidement au sein du réseau polymérique. C'est pourquoi la vitesse de propagation mesurée pour le méthanol est relativement élevée, en dépit de sa faible affinité pour le polymère. Quant au DMSO, il manifeste peu d'affinité pour la matrice polymérique. De plus, c'est un solvant qui possède une forte énergie cohésive et qui diffuse donc sous forme d'agrégats macromoléculaires, de volume apparent bien plus important que le volume d'une molécule individuelle de DMSO. Ces deux facteurs expliquent pourquoi ce solvant est caractérisé par une vitesse de migration particulièrement lente.

Néanmoins, les vitesses du front de concentration mesurées ici sont largement inférieures à celles observées par d'autres auteurs dans le cas d'un régime de diffusion "purement" cas-II, c'est-à-dire lorsque la masse de solvant diffusant est strictement proportionnelle au temps : $\alpha = 1$. Tong ⁽⁷⁸⁾ et Barrière ⁽⁷¹⁾ ont ainsi montré que la diffusion du DMSO à travers des membranes de polyimide à l'état vitreux, est régie par un processus de diffusion cas-II. Ils obtiennent des vitesses de propagation du front de concentration égales à 3 et 1,5 10^{-8} cm s⁻¹. Cette différence s'explique par deux raisons principales :

- la nature du liant chimique (polyimide et polyacrylate);
- le fait que notre peinture manifeste un comportement intermédiaire entre les régimes de diffusion cas-I et cas-II.

III.3. Conclusion : compréhension du processus de diffusion et choix d'une technique d'investigation appropriée

L'étude du phénomène de diffusion, via les mesures de sorption suivies par gravimétrie, nous a permis de réunir les informations suivantes :

- L'évolution initiale de la masse de solvant diffusant au sein des films libres de peinture, est décrite par une loi du type Kt^α , avec $0,5 < \alpha < 1$ (toutefois, le coefficient α n'est pas mesurable pour les solvants qui diffusent très rapidement au sein des films libres). Nous sommes donc en présence d'un régime de diffusion intermédiaire entre les processus cas-I et cas-II.
- La valeur de l'exposant α est d'autant plus éloignée de 0,5 que le gonflement volumique à l'équilibre des films est important. Cette observation est en accord avec de nombreux auteurs qui ont observé des écarts à la loi de Fick, lorsque la matrice polymérique subit un gonflement important ⁽⁷²⁻⁷⁶⁾.
- La valeur de α demeure plus proche de 0,5 que de 1 : les équations de Fick qui servent à modéliser le régime de diffusion cas-I restent applicables, et fournissent la valeur d'un coefficient de diffusion apparent D_a^g . Toutefois, ce paramètre ne prend pas en compte les variations locales du flux de diffusion, induites par le phénomène de gonflement, d'une part, et par la structure microhétérogène complexe du film, d'autre part.

Quant à la technique d'IRTF-ATR, elle nous a permis de dégager les points suivants :

- L'existence d'un temps de latence précédant l'arrivée des molécules à l'interface entre le film et le dispositif de détection, démontre que les solvants diffusent initialement sous forme d'un front de concentration.
- Par ailleurs, la vitesse de propagation de ce front est constante (puisque le temps de latence est proportionnel à l'épaisseur du film de peinture), comme dans un régime de diffusion cas-II.
- Entre la surface de l'échantillon et le front de concentration, la diffusion est régie par un processus de diffusion cas-I. En effet, si on impose la valeur du temps de latence δt comme nouvelle origine des temps, on montre que pour des temps supérieurs à δt , les équations de Fick constituent un modèle satisfaisant, pour décrire l'évolution de la concentration à l'interface cristal / film.

En outre, cette approche nous permet de mesurer un coefficient de diffusion apparent, D_a^1 . Nous avons montré que ses valeurs sont du même ordre de grandeur que celles de D_a^g , pour quelques solvants.

Par conséquent, nous proposons de décrire le phénomène de diffusion des solvants au sein des films libres de peinture, à travers un mécanisme en deux étapes (figure 47).

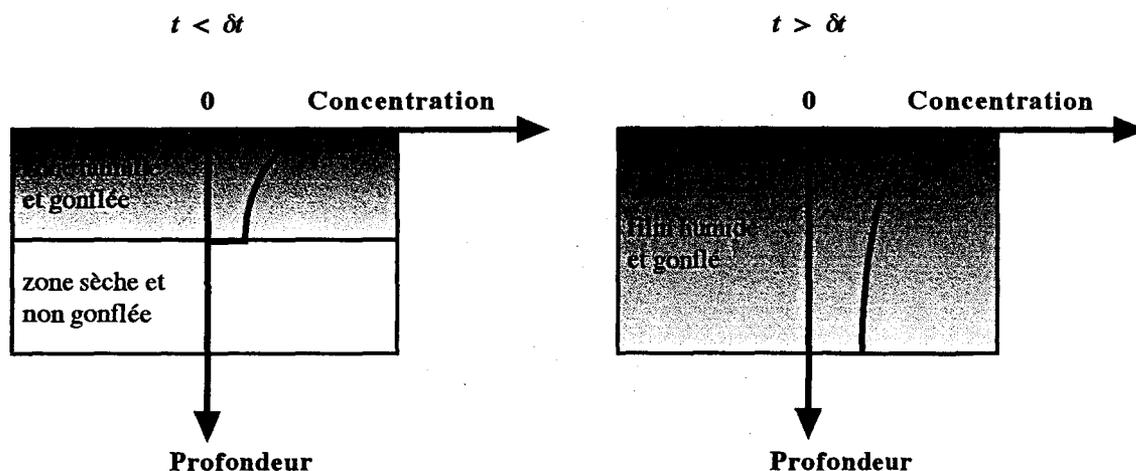


Figure 47 Diffusion d'un solvant dans un film libre de peinture acrylique *Texoderme HP*, à partir d'une des deux faces (cas de l'IRTF-ATR) : mécanisme de migration

Dans un premier temps, le phénomène de diffusion est "bloqué" au niveau d'un front de concentration, qui marque la limite entre une zone humide et fortement gonflée, et une zone sèche et non déformée. Entre la surface de l'échantillon et le front, le gonflement de la matrice polymérique se traduit à une échelle microscopique par un écartement des chaînes macromoléculaires qui facilite la diffusion des molécules de solvant. Dans cette zone, le processus de diffusion est régi par les équations de Fick. Cette première étape correspond au couplage entre un processus de diffusion cas-II, par l'intermédiaire d'un front de concentration, et un mode de diffusion cas-I, qui gouverne l'évolution de la concentration entre le front et la surface.

En second lieu, le front ayant traversé le film libre après un temps correspondant au temps de latence δt , les chaînes polymériques constituant le liant du film sont entièrement solvatées. Dès lors, le processus de diffusion est purement fickéen, en tout point de l'échantillon : il s'agit d'un régime de diffusion cas-I.

Par conséquent, le temps de latence apparaît comme *le paramètre cinétique le plus pertinent* pour caractériser la diffusion d'un solvant à travers un film libre de peinture, et ce pour différentes raisons :

- De part sa définition, il intègre les écarts à la diffusion fickéenne qui interviennent lors du processus de diffusion.
- Il est aisément mesurable grâce à la cellule en diamant munie de son dispositif d'ATR.

- Ce paramètre est relatif à un processus de diffusion monodirectionnelle, intervenant par une seule face du film de peinture, l'autre étant imperméable : ces conditions correspondent aux conditions réelles du décapage.
- C'est une grandeur cinétique essentielle pour le formulateur de décapants. Elle représente en effet le temps mis par les premières molécules de solvant pour traverser un feuil de peinture et arriver au niveau du subjectile : c'est alors qu'intervient la rupture d'éventuelles liaisons adhésives entre le film de peinture et le support.

IV. DIFFUSION DE SOLVANTS A TRAVERS DES FILMS DE PEINTURE : APPLICATION A LA RECHERCHE DE SOLVANTS VECTEURS ET DE SOLVANTS ACTIFS A L'INTERFACE

IV.1. Présentation du cadre de l'étude : définitions et modèles théoriques

IV.1.1. Solvants vecteurs et solvants actifs : définitions

Au niveau de l'étape unitaire de diffusion au sein du film de peinture, la qualité essentielle recherchée pour les solvants est une vitesse de migration élevée. Nous avons exploité nos résultats, de manière à identifier deux ensembles distincts. L'ensemble des solvants qui diffusent rapidement :

En terme de volume :

Ces solvants ont la capacité de provoquer rapidement un gonflement important du feuil de peinture. Ce type de comportement présente un double intérêt. D'une part, les contraintes mécaniques qui découlent du gonflement peuvent faciliter le décollement du film sur le support. D'autre part, ces composés sont susceptibles d'entraîner avec eux d'autres solvants. En effet, l'augmentation du volume du film de peinture, se traduit à une échelle microscopique par un écartement entre les chaînes macromoléculaires de la matrice polymérique. Dans un processus de diffusion par une seule face du film, si le gonflement est suffisamment important jusqu'au niveau de l'autre face, ce mécanisme peut alors faciliter le passage d'autres espèces ⁽⁷⁾. Nous avons regroupé ces solvants sous le terme de *solvants vecteurs*.

En terme de concentration :

Ces solvants possèdent une aptitude à diffuser rapidement à des concentrations élevées au sein du feuil de peinture. Or, cette propriété est déterminante pour certaines molécules, qui manifestent par exemple un caractère polaire ou acide

prononcé : si elles parviennent à traverser rapidement le feuil et à gagner l'autre face en concentration importante, leur acidité ou leur polarité peut faciliter la rupture d'éventuelles liaisons adhésives entre le film et le support. De tels solvants ont été désignés sous l'expression de *solvants actifs à l'interface*. Dans la suite de ce chapitre, nous avons cherché à identifier de façon générale tous les composés qui diffusent rapidement en concentration importante, sans prendre en compte leur polarité ou leur acidité. Par abus de langage, nous les avons également rangés dans la catégorie des composés actifs à l'interface (les effets de la polarité et du caractère acido-basique des solvants, quant à la séparation des assemblages peinture / subjectile, seront étudiés dans le chapitre suivant).

IV.1.2. Gonflement et concentration en solvant à l'interface : définitions

Les définitions précédentes nécessitent de préciser la signification de deux grandeurs à l'interface : la concentration et le gonflement. Dans un processus de diffusion par une seule face d'un film d'épaisseur h , si on considère une couche de peinture d'épaisseur infinitésimale δh située au niveau de l'autre face, nous pouvons définir son gonflement interfacial $G_i(t)$ et la concentration interfaciale en solvant $c_i(t)$ (figure 48) :

$$G_i(t) = \frac{V_i(t) - V_i(0)}{V_i(0)} 100 \quad (50) \quad c_i(t) = \frac{n_i(t)}{V_i(t)} \quad (51)$$

avec $n_i(t)$: nombre de moles de solvant situées dans la couche interfaciale à l'instant t
 $V_i(t)$: volume de la couche interfaciale à l'instant t

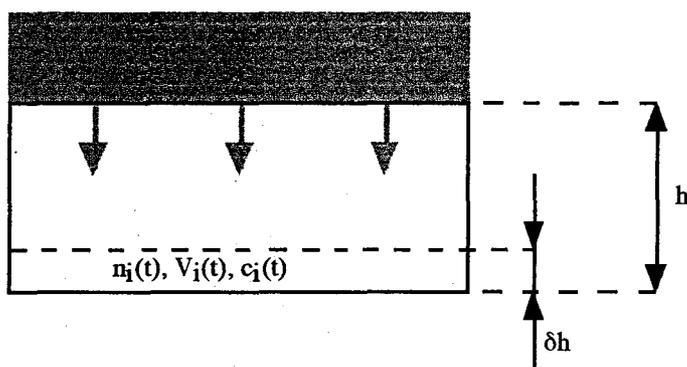


Figure 48 Diffusion de solvant (■) par une seule face d'un film libre (□) : localisation de la couche de peinture interfaciale caractérisée par une concentration interfaciale en solvant $c_i(t) = \frac{n_i(t)}{V_i(t)}$

A l'équilibre thermodynamique, le gonflement et la concentration en solvant à l'interface sont égaux respectivement au gonflement maximal du film et à la concentration finale de solvant dans le film :

$$G_i(t) = G(\infty) \quad (52) \quad c_i(t) = c(\infty) \quad (53)$$

La valeur de $G(\infty)$ est obtenue à partir des expériences de sorption suivies par gravimétrie. En introduisant le volume molaire des solvants, V_M , on peut alors calculer la valeur de $c(\infty)$:

$$c(\infty) = \frac{n(\infty)}{V(\infty)} = \frac{[V(\infty) - V(0)] / V_M}{V(\infty)} = \frac{G(\infty)}{100 + G(\infty)} \frac{1}{V_M} \quad (54)$$

Nous avons représenté la concentration à l'équilibre dans le film de chaque solvant, en fonction de son volume moléculaire (figure 49).

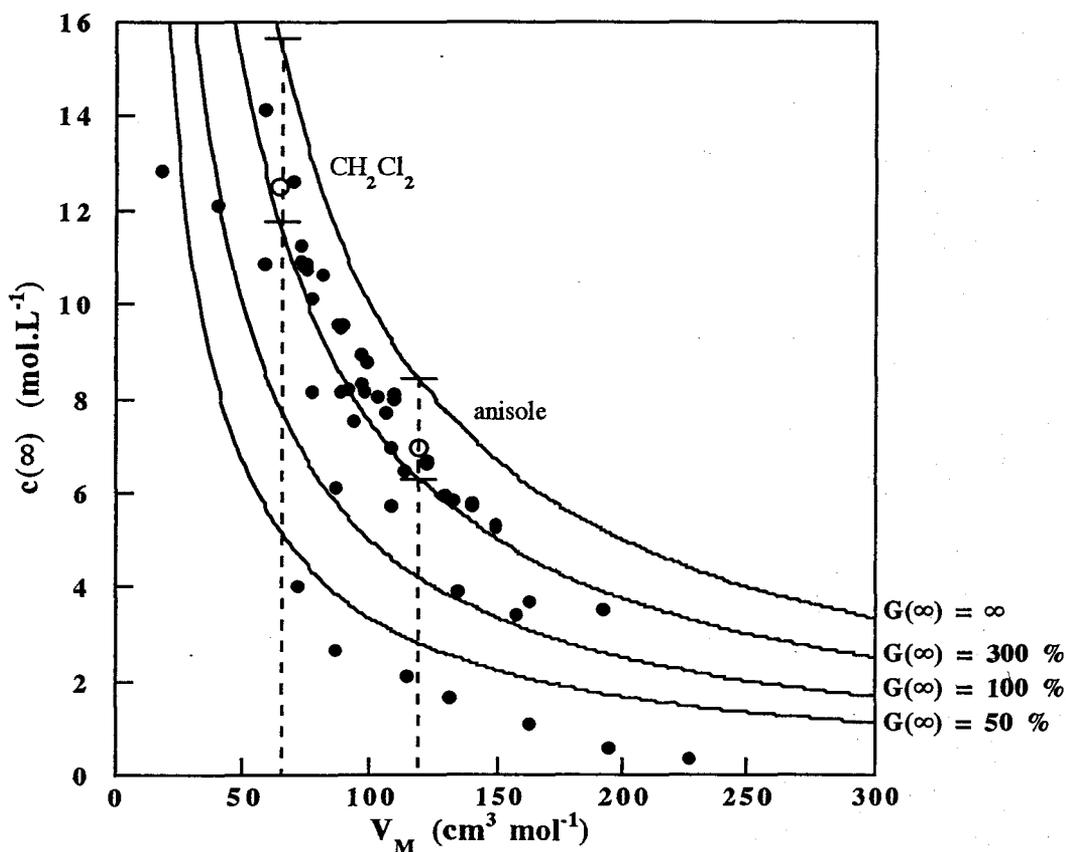


Figure 49 Gonflement de films libres de peinture acrylique Texoderme HP : influence du volume molaire sur la concentration à l'équilibre au sein du feuillet, et représentation des hyperboles correspondant à $G(\infty) = 50, 100, 300\%$ et $G(\infty) = \infty$

Ce graphique nous permet de faire deux observations :

- Les points sont situés en dessous d'une hyperbole limite dont on peut calculer l'équation.

Cette équation est obtenue en recherchant la valeur maximale de la concentration à l'équilibre dans le film, pour un volume molaire donné. Or, d'après la relation 54, $c(\infty)$ est une fonction croissante de $G(\infty)$. La valeur maximale recherchée est donc obtenue pour un gonflement à l'équilibre théoriquement infini. Dans ce cas, on a : $c(\infty) = 1 / V_M$.

- En imposant au gonflement volumique à l'équilibre différentes valeurs reportées dans la relation 54, nous avons tracé les hyperboles correspondant à $G(\infty) = 50, 100$ et 300% . On constate qu'une large majorité des points est située à l'intérieur de la bande étroite, délimitée par les hyperboles correspondant à un gonflement infini et à un gonflement égal à 300% . Or, les solvants qui conduisent à une valeur de $G(\infty)$ supérieure à 300% possèdent, pour la plupart, un paramètre de solubilité de Hildebrand proche de celui du liant polymère de la peinture.

Par conséquent, la seule connaissance du volume molaire est suffisante pour prévoir, avec une bonne précision, la concentration à l'équilibre de ces solvants dans le film. Il suffit en effet de déterminer sur la verticale correspondant au volume molaire du solvant considéré, le segment délimité par les hyperboles correspondant à un gonflement théoriquement infini et à un gonflement égal à 300% . Cette méthode est illustrée sur la figure, dans le cas du dichlorométhane et de l'anisole.

IV.2. Recherche des solvants vecteurs et des solvants actifs à l'interface

IV.2.1. Solvants actifs à l'interface

Pour identifier les solvants actifs à l'interface, il est nécessaire de connaître l'évolution de la concentration interfaciale en fonction du temps. Celle-ci est donnée par la relation 48, qui régit l'évolution de la concentration en solvant, à l'interface entre le film de peinture et le dispositif de détection, au cours d'une expérience de diffusion suivie par infrarouge. Il s'agit d'une fonction du temps, dépendant de trois paramètres : le coefficient de diffusion apparent D_s^1 , le temps de latence δt , et la concentration de solvant à l'équilibre $c(\infty)$.

Nous avons supposé que les valeurs du coefficient de diffusion sont identiques, lorsque la diffusion intervient par les deux faces du film (gravimétrie) ou par une seule face (IRTF-ATR), soit : $D_s^1 = D_s^0$ (cette hypothèse a été vérifiée pour quelques solvants dans le paragraphe III.2.2.1.).

En utilisant alors la formule 49 qui relie de façon empirique la variation de D_s^o à celle de δt ($D_s^o = a \delta t^b$), la relation 48 devient :

$$c_i(t)/c(\infty) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 a \delta t^b (t - \delta t)}{4h^2}\right) \quad (55)$$

Pour un temps donné t_0 , la relation précédente peut s'écrire :

$$c(\infty) = \frac{c_i(t_0)}{1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 a \delta t^b (t_0 - \delta t)}{4h^2}\right)} \quad (56)$$

Cette équation est celle d'une courbe, dans le plan de coordonnées $[c(\infty), \delta t]$. Elle correspond à la localisation des solvants qui, après un temps de diffusion égal à t_0 , conduisent à une concentration interfaciale égale à $c_i(t_0)$.

Sur la figure 50 de la page suivante, nous avons repéré chaque solvant par sa concentration à l'équilibre dans le film $c(\infty)$, déduite des expériences gravimétriques, et par son temps de latence δt , mesuré par infrarouge. En utilisant ensuite la relation 56, nous avons tracé les courbes correspondant à la position théorique des solvants qui, après 30 minutes de diffusion, conduisent à une concentration interfaciale égale à 5 et 10 mol.L⁻¹. Ce graphique nous permet de distinguer trois domaines :

- La zone A correspond aux solvants qui vérifient : $0 < c_i(30 \text{ minutes}) < 5 \text{ mol.L}^{-1}$.

On y trouve un petit nombre de composés, qu'on peut scinder en deux catégories. Les solvants qui manifestent peu d'affinité pour le feuil de peinture, tels que les alcanes ou le DMSO : leur concentration à l'équilibre dans le film est donc très faible. Les solvants qui manifestent une bonne affinité pour le film (alcool benzylique, lactate de butyle), et dont la concentration à l'équilibre est par conséquent élevée. Néanmoins, le temps de latence de ces solvants étant important, leur concentration interfaciale au bout de 30 minutes reste inférieure à 5 mol.L⁻¹.

- La zone B qui regroupe les solvants vérifiant : $5 < c_i(30 \text{ minutes}) < 10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Cette zone regroupe la majeure partie des solvants étudiés. Ces composés présentent, pour la plupart, une affinité importante pour le film de peinture : ils sont caractérisés par un paramètre δ_H voisin de celui de la peinture, c'est-à-dire proche de 20,5 MPa^{1/2}. De plus, leur temps de latence est relativement faible (< 1000 secondes). Ils sont donc rapidement présents à l'interface en concentration importante. Si l'effet du volume moléculaire sur la vitesse de diffusion n'apparaît pas clairement sur l'ensemble de ces solvants, il est en revanche très net lorsqu'on ne prend en compte qu'une seule famille de composés analogues. C'est notamment le cas pour les solvants aromatiques et les acétates : le temps de latence augmente en fonction du volume moléculaire.

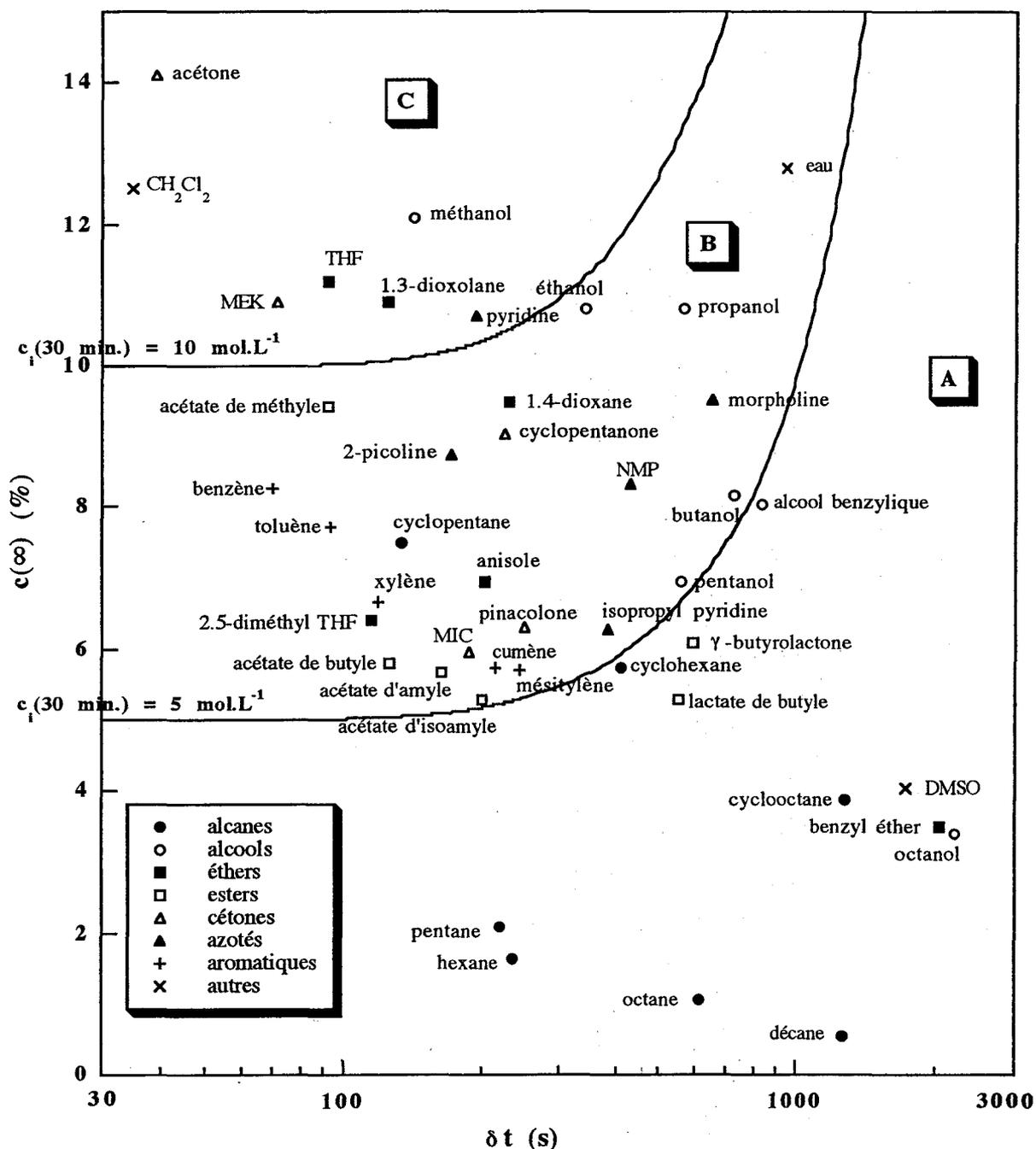


Figure 50 Localisation des solvants en fonction de leur concentration à l'équilibre dans un film libre de peinture Texoderme HP mesurée par gravimétrie, $c(\infty)$, et de leur temps de latence mesuré par infrarouge, δt : position par rapport aux lieux théoriques des solvants qui, après 30 minutes de diffusion, conduisent à une concentration interfaciale égale à 5 et 10 mol.L⁻¹

Le cas de l'eau doit toutefois être traité à part. Malgré sa très faible affinité pour le film de peinture (ce qui se traduit par un gonflement égal à 30 % seulement), sa concentration à l'équilibre dans le film est très élevée. En effet, si la quantité d'eau diffusant au sein de l'échantillon reste minimale en terme de masse, elle devient très

importante si elle est exprimée sous forme de concentration, puisque le volume molaire de l'eau est très faible ($18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Par ailleurs, le faible volume moléculaire de l'eau est un facteur qui devrait favoriser la diffusion de ce solvant, en terme de vitesse de migration à travers l'échantillon. Or, le temps de latence de l'eau est assez élevé, puisqu'il est voisin de 1000 secondes. Nous avons attribué ce phénomène à la présence d'agrégats moléculaires de volume apparent élevé, qui gênent le processus de diffusion de l'eau, sous forme d'espèces monomères. L'eau est en effet un solvant de forte énergie cohésive, pour lequel il existe des liaisons intermoléculaires. Par conséquent, le processus de diffusion est ralenti, et les molécules individuelles pénètrent plus lentement au sein du film de peinture.

- La zone C qui rassemble les solvants pour lesquels on a : $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c_i$ (30 minutes).
 Mis à part le méthanol, ces solvants présentent une très bonne affinité pour le film de peinture : ils provoquent tous un gonflement à l'équilibre supérieur à 300 %.
 Compte tenu de leur volume molaire assez faible (inférieur à $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), leur concentration est très élevée dans le film. En outre, ces deux facteurs -faible encombrement moléculaire et large affinité pour le film- expliquent la rapidité avec laquelle ils traversent le feuil : leur temps de latence est inférieur à 200 secondes.
 Quant au méthanol, sa présence dans cette zone relève avant tout de sa très faible taille ($V_M = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), qui lui permet de diffuser rapidement, et en forte concentration.

Du point de vue de la toxicité et de l'inflammabilité, aucun des composés présents dans la zone C n'est acceptable : ils sont tous au moins nocifs ou facilement inflammables. En revanche, si nous examinons les solvants présents dans la zone B, nous pouvons mettre en avant un d'entre eux : la cyclopentanone. Celle-ci demeure relativement proche de la zone A et ne présente qu'un danger modéré du point de vue de la toxicité, puisqu'elle est étiquetée Xi (irritant).

IV.2.2. Solvants vecteurs

La démarche qui conduit à l'identification des solvants vecteurs est similaire à celle adoptée dans le paragraphe précédent . Dans un premier temps, nous avons établi la relation qui décrit l'évolution théorique du gonflement interfacial en fonction du temps.

La relation 54 établie à l'équilibre thermodynamique et en considérant le film de peinture dans son ensemble, peut être réécrite en ne considérant que la couche de peinture interfaciale à un instant quelconque. Elle s'écrit:

$$c_i(t) = \frac{G_i(t)}{100 + G_i(t)} \frac{1}{V_M} \quad (57)$$

On a donc :

$$G_i(t) = 100 \frac{c_i(t) V_M}{1 - c_i(t) V_M} \quad (58)$$

Cette expression démontre que le gonflement interfacial obtenu pour un solvant donné, dépend du volume moléculaire de celui-ci. En supposant le volume molaire moyen des solvants testés égal à $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, leur densité moyenne égale à $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, et en utilisant la relation 55 qui décrit l'évolution de la concentration interfaciale, nous obtenons l'expression du gonflement interfacial au cours du temps :

$$G_i(t) = 100 \frac{A_{c(\infty), \delta t}(t) \ 100}{1 - A_{c(\infty), \delta t}(t) \ 100} \quad (59)$$

$A_{c(\infty), \delta t}(t)$ désigne ici la fonction qui décrit la variation de la concentration interfaciale au cours du temps, par l'intermédiaire de la relation 55. Il s'agit d'une fonction qui dépend des paramètres $c(\infty)$ et δt . En utilisant ensuite la formule 54, qui relie le gonflement et la concentration à l'équilibre dans le film, nous obtenons une équation qui ne dépend plus que des paramètres $G(\infty)$ et δt :

$$G_i(t) = 100 \frac{B_{G(\infty), \delta t}(t) \ 100}{1 - B_{G(\infty), \delta t}(t) \ 100} \quad (60)$$

Pour un instant donné t_0 , l'équation précédente est celle d'une courbe qui, dans le plan de coordonnées $[G(\infty), \delta t]$, représente le lieu des solvants conduisant à un gonflement interfacial $G_i(t_0)$ après un temps de diffusion égal à t_0 .

Sur la figure 51 de la page suivante, nous avons repéré chaque solvant par son gonflement volumique à l'équilibre $G(\infty)$, déterminé par gravimétrie, et par son temps de latence δt mesuré par infrarouge. De plus, nous avons ajouté les courbes correspondant à la localisation des solvants qui, après 30 minutes de diffusion, conduisent à un gonflement interfacial égal à 200 et 400 %. Ces courbes nous permettent de distinguer 3 secteurs :

- La zone A qui regroupe les solvants pour lesquels on a : $G_i(30 \text{ minutes}) < 200 \%$.
Ces derniers peuvent être considérés comme des mauvais vecteurs, dans la mesure où ils ne provoquent qu'un faible gonflement interfacial après 30 minutes. Ces solvants sont des alcanes et des alcools, ainsi que des molécules possédant une forte énergie de cohésion tels que l'eau, le DMSO et la γ -butyrolactone.
- La zone B correspondant aux solvants qui vérifient : $200 < G_i(30 \text{ minutes}) < 400 \%$.
Elle englobe un grand nombre de solvants, que nous avons déjà identifiés comme étant des composés qui présentent une bonne affinité pour le film de peinture.

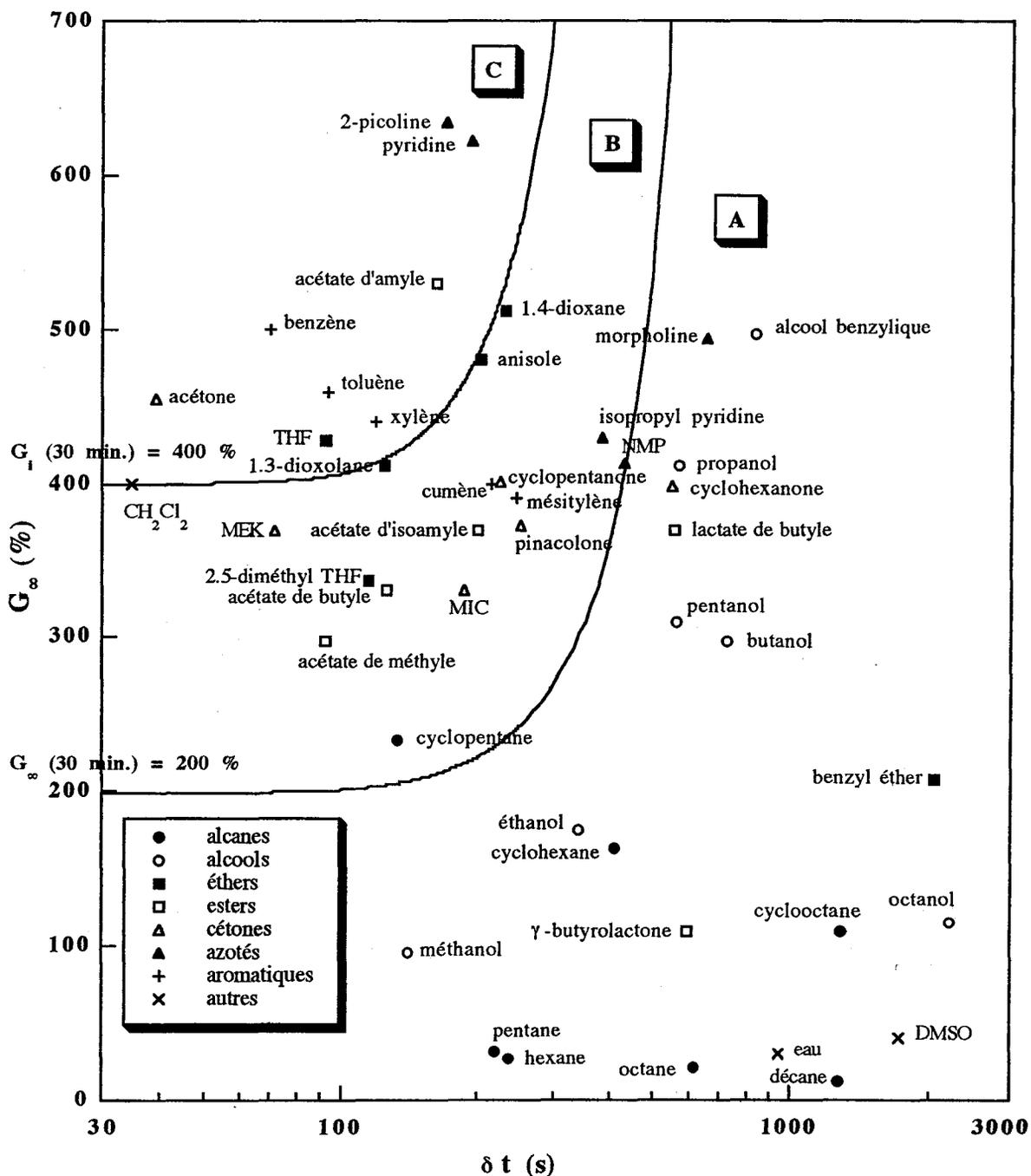


Figure 51 Localisation des solvants en fonction du gonflement à l'équilibre de films libres de peinture acrylique Texoderme HP mesuré par gravimétrie, $G(\infty)$, et de leur temps de latence mesuré par infrarouge, δt : position par rapport aux lieux théoriques des solvants qui, après 30 minutes de diffusion, conduisent à un gonflement interfacial égal à 200 et 400 %.

En outre, l'influence du volume molaire apparaît clairement puisque les temps de latence les plus faibles sont obtenus pour des molécules de petites tailles : le dichlorométhane, l'acétone et la MEK ($V_M = 64, 72$ et $58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

- La zone C correspondant aux solvants qui vérifient : $400 \% < G_i(30 \text{ minutes})$.
Ces solvants constituent, a priori, des vecteurs efficaces pour faciliter la diffusion d'autres molécules à travers le film de peinture, puisqu'ils parviennent à provoquer rapidement un gonflement interfacial important.
Ils manifestent tous une excellente affinité pour le film de peinture et de ce fait, ils ont déjà été mis en évidence à travers notre étude portant sur le gonflement volumique à l'équilibre (chapitre II).

Au regard des critères de toxicité et d'inflammabilité, l'acétate d'amyle et l'anisole sont les deux solvants qui présentent le meilleur rapport entre un étiquetage acceptable (X_i) et un pouvoir de vectorisation élevé.

V. CONCLUSION

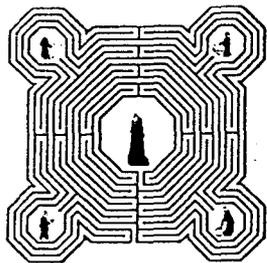
Nous avons montré que les mesures de sorption suivies par gravimétrie et la technique d'IRTF-ATR, sont deux méthodes d'investigation complémentaires, en vue de caractériser l'étape de diffusion des solvants à travers un feuil de peinture. Elles permettent au physico-chimiste de comprendre ce phénomène d'un point de vue microscopique, et elles fournissent au formateur de décapants des paramètres, facilitant le classement des solvants en fonction de leur aptitude à migrer rapidement au sein du film, en concentration élevée, ou en provoquant un gonflement important.

Sur le plan de la compréhension du phénomène étudié, nous avons montré que nous sommes en présence d'écarts à la diffusion fickéenne. Dans un processus de diffusion par une seule face, ces écarts se traduisent par l'existence d'un temps de latence, précédant l'arrivée des molécules de solvant au niveau de l'autre face. Dans un processus de diffusion par les deux faces, ils se traduisent par une prise en poids de l'échantillon, initialement régie par une loi puissance avec un exposant compris entre 0,5 (diffusion fickéenne) et 1 (régime de diffusion cas-II). Nous avons montré que ces écarts sont d'autant plus importants (valeur de l'exposant proche de 1) que le gonflement des films est élevé. Par conséquent, nous pensons que les solvants diffusent sous forme d'un front de concentration, se déplaçant à vitesse constante, et qui marque la limite entre une zone sèche et non déformée, et une zone humide et fortement gonflée.

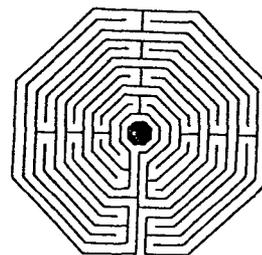
Quant à la modélisation du phénomène, les équations de Fick demeurent applicables, et permettent de décrire la cinétique de diffusion, lorsque le solvant migre par les deux faces (gravimétrie) ou par une seule face (IRTF-ATR). Les coefficients de diffusion obtenus par ces

deux approches possèdent le même ordre de grandeur. Le paramètre cinétique que nous avons retenu est le temps de latence, ou temps mis par les premières molécules de solvant pour traverser le film dans un processus de diffusion par une seule face. Cette grandeur a été introduite dans les équations de Fick pour tenir compte des écarts à la diffusion cas-I.

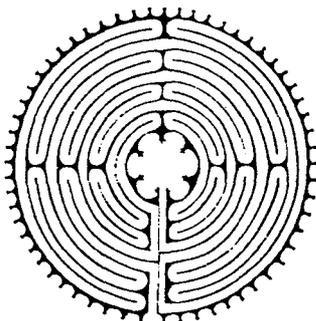
Cette approche mathématique nous a permis de construire finalement des outils prédictifs, utilisables par le formulateur de décapants pour identifier deux ensembles de composés distincts : les solvants vecteurs et les solvants actifs à l'interface. Les premiers possèdent la capacité de diffuser rapidement dans le film tout en faisant gonfler celui-ci : ce phénomène provoque un écartement des chaînes macromoléculaires qui facilite le passage d'autres espèces au sein du film de peinture. Les seconds sont des composés qui facilitent la rupture des liaisons peinture / support. Ils doivent donc diffuser rapidement en concentration importante jusqu'à l'interface, d'une part, et manifester un caractère acido-basique ou polaire prononcé, d'autre part. Seule la première de ces deux propriétés a été prise en compte ici. L'étude de la seconde constitue l'objet du chapitre qui suit.



*Labyrinthe dessiné au sol de la nef
de la cathédrale de Reims*



*Labyrinthe
de la cathédrale d'Amiens*



*Labyrinthe
de la cathédrale de Chartres...*



*... et sa solution : le labyrinthe
de la cathédrale de Poitiers*

VI. PARTIE EXPERIMENTALE

Les mesures de sorption suivies par gravimétrie ont déjà fait l'objet d'une description détaillée dans la partie expérimentale du chapitre précédent. Nous présentons ici la technique d'IRTF-ATR à travers les dispositifs de mesure associés, et la méthode de traitement des spectres illustrée dans le cas particulier de la diffusion du DMSO.

Les spectres sont enregistrés entre 4000 et 600 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} , à partir d'un spectrophotomètre Nicolet SX 400 D. L'appareil est piloté par un logiciel (MacroBasic 1.0) qui permet de réaliser des séquences d'enregistrement automatique des spectres, à intervalles réguliers (40 s en général).

Le spectrophotomètre peut être utilisé avec deux dispositifs ATR différents : un cristal en diamant et un cristal ZnSe couplé à une cellule de mesure étanche et à un dispositif de mise sous pression.

Lorsqu'on utilise la cellule en diamant, on applique un feuil de peinture circulaire ($\Phi = 1 \text{ cm}$) sur le cristal en exerçant sur lui une forte pression, de manière à augmenter son adhérence. On dépose 1 ml de solvant sur l'échantillon, puis on déclenche la séquence d'enregistrement automatique des spectres. L'expérience prend fin dès l'instant où le film est entièrement décollé sur le diamant. Ce décollement intervient très rapidement après l'arrivée des premières molécules de solvant sur le cristal, car celui-ci n'est pas équipé de dispositif de mise sous pression. Nous ne disposons donc que de quelques spectres pour calculer la concentration du solvant, à l'interface cristal / film. Ces expériences ne permettent de mesurer qu'un seul paramètre : le temps de latence. Néanmoins, elles présentent l'avantage d'être très rapides, et permettent donc de tester un large éventail de solvants en un temps réduit.

Lorsqu'on utilise le cristal ZnSe, plus fragile que le diamant, on commence par appliquer sur lui le film de peinture avec précaution. La cellule en acier (figure 52) est ensuite vissée sur le dispositif ATR (figure 53), et un joint en viton assure l'étanchéité de l'ensemble. Au début du test, les valves 1 et 2 sont ouvertes. Le solvant est injecté dans la cellule à partir de la valve 1 et lorsqu'il ressort par l'autre valve, on ferme cette dernière. Au niveau de la valve 1, on exerce une pression modérée sur l'échantillon (0,5 atm. mesurés par une colonne de mercure). Ce dispositif évite l'évaporation du solvant et augmente l'adhésion entre le film et le cristal pendant le test. La valve 1 est ensuite fermée et on déclenche la séquence d'enregistrement des spectres.

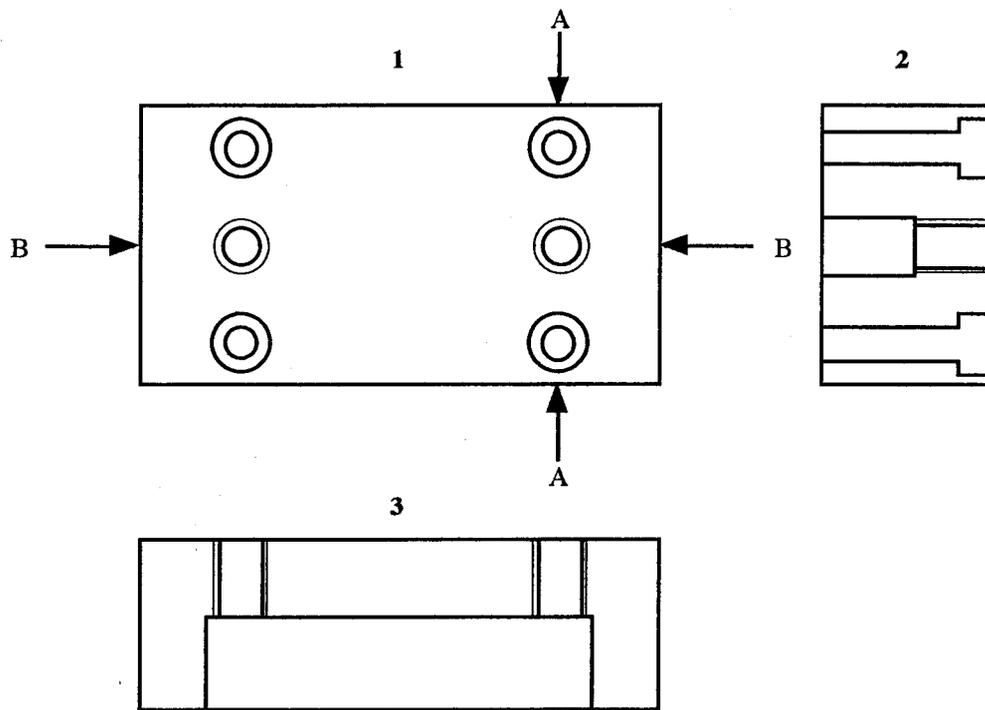


Figure 52 Diffusion suivie par IRTF-ATR à partir du cristal ZnSe : cellule de mesure vue de dessus (1), en coupe AA (2) et en coupe BB (3)

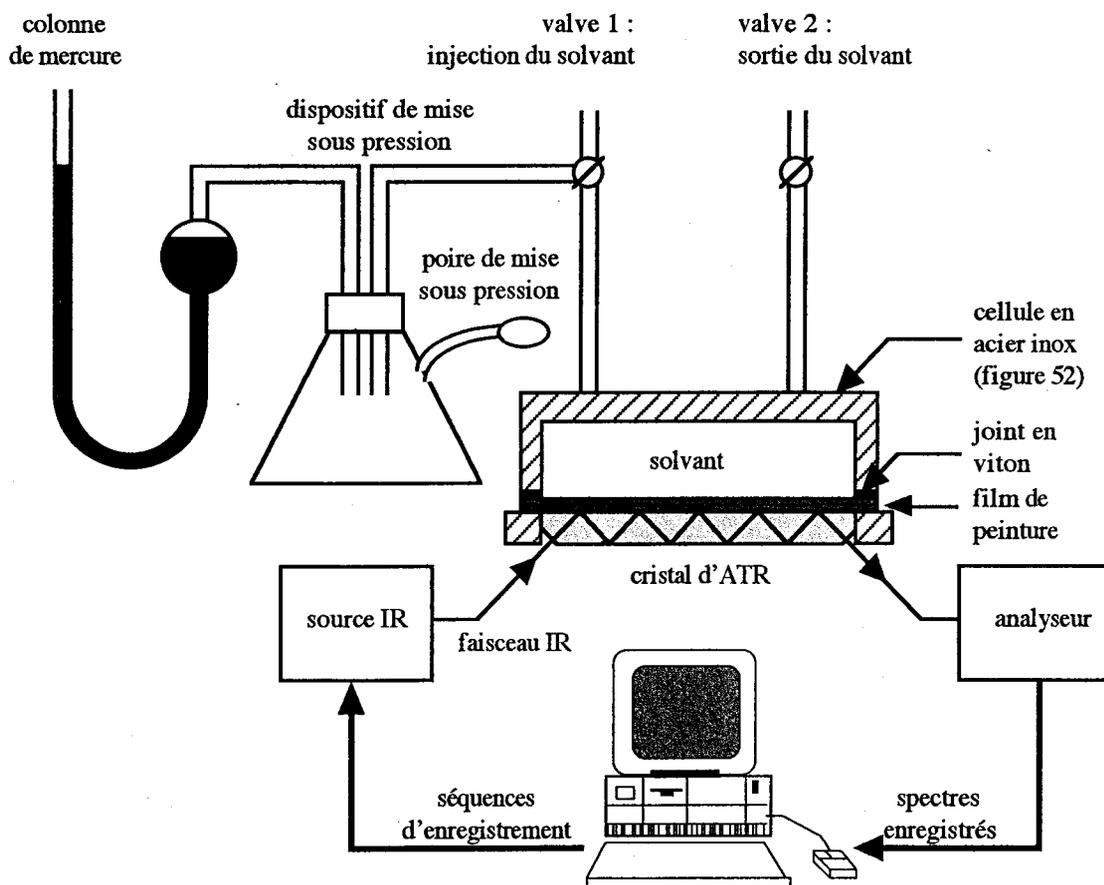


Figure 53 Diffusion suivie par IRTF-ATR à partir du cristal ZnSe : dispositif de mesure

Les résultats bruts d'une expérience de diffusion sont les spectres infrarouge qui représentent l'absorbance du film de peinture et des solvants, tels qu'ils sont détectés par le dispositif ATR. Les spectres du film de peinture et du DMSO ont été représentés sur la figure 54, alors que la figure 55 représente les spectres enregistrés lors de la diffusion de ce solvant à travers le feuil. Ces derniers présentent une augmentation de l'absorbance aux alentours de 1050 cm^{-1} : dans cette région, l'absorbance du DMSO est très importante alors qu'elle demeure relativement faible pour la peinture (figure 54). Inversement, les spectres enregistrés pendant l'expérience de diffusion présentent une diminution de l'absorbance vers 1730 cm^{-1} . Dans cette région, l'absorbance du DMSO est nulle et celle du film de peinture est très élevée (figure 54). Cette diminution est due au décollement partiel du film de peinture pendant le test. En outre, l'écartement des chaînes macromoléculaires gonflées par le solvant, tend à faire diminuer la concentration de polymère à l'interface entre l'échantillon et le cristal : ce phénomène contribue également à faire diminuer l'absorbance de la peinture.

Nous avons sélectionné deux longueurs d'onde particulières afin de suivre le décollement partiel du film et la diffusion du DMSO : elles ont été choisies de manière à maximiser les différences d'absorption entre le spectre de la peinture seule et celui du DMSO pur (figure 54). Sur les spectres enregistrés pendant la cinétique de diffusion, l'absorbance du DMSO a été calculée à 1050 cm^{-1} , en retranchant à la valeur totale la légère contribution du film de peinture, mesurée à 1730 cm^{-1} :

$$A_{\text{DMSO}}^{1050}(t) = A_{\text{T}}^{1050}(t) - A_{\text{P}}^{1050}(t) = A_{\text{T}}^{1050}(t) - A_{\text{P}}^{1730}(t) \frac{A_{\text{P}}^{1050}(0)}{A_{\text{P}}^{1730}(0)} \quad (61)$$

où $A_{\text{DMSO}}^{\lambda}(t)$, $A_{\text{P}}^{\lambda}(t)$, $A_{\text{T}}^{\lambda}(t)$ sont respectivement les absorbances à la longueur d'onde λ et au temps t , du DMSO, de la peinture, et du système total (peinture + solvant).

Enfin, on compare l'absorbance du solvant mesurée au cours du test à celle du solvant pur déposé directement sur le cristal. En connaissant la concentration du solvant pur dans lui-même, on peut alors calculer la concentration exacte du solvant, pendant l'expérience de diffusion, à l'interface entre le feuil de peinture et le cristal.

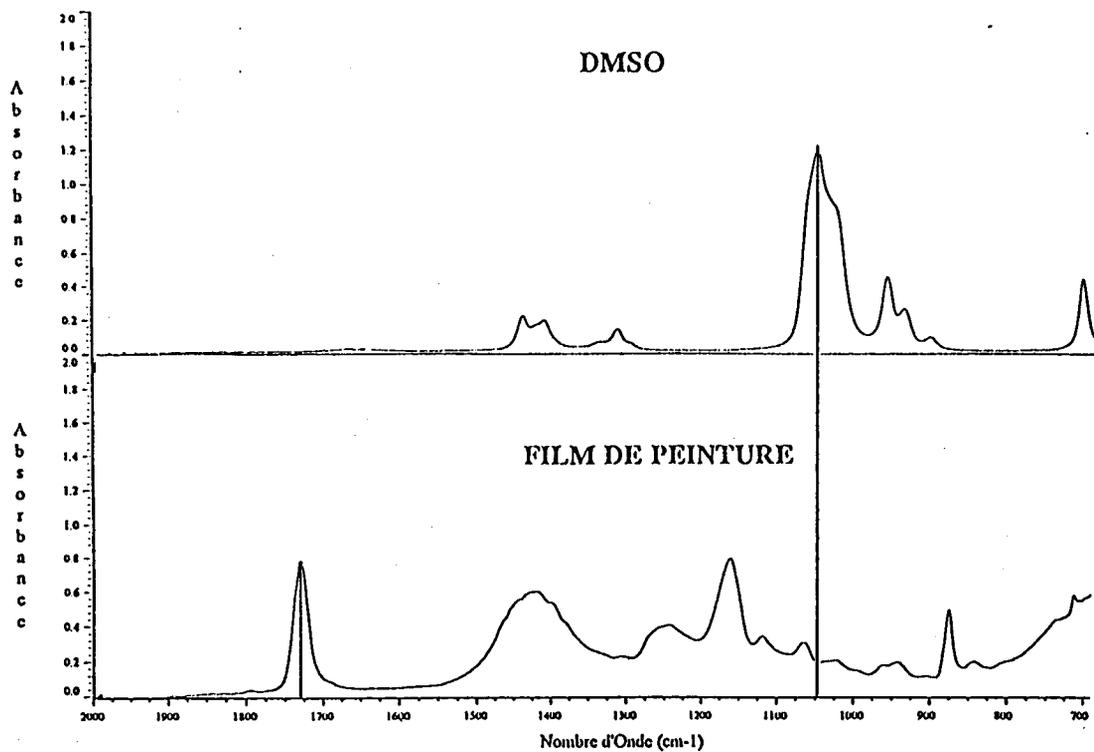


Figure 54 Spectres infrarouge d'un film libre de peinture acrylique Texoderme HP et du DMSO pur

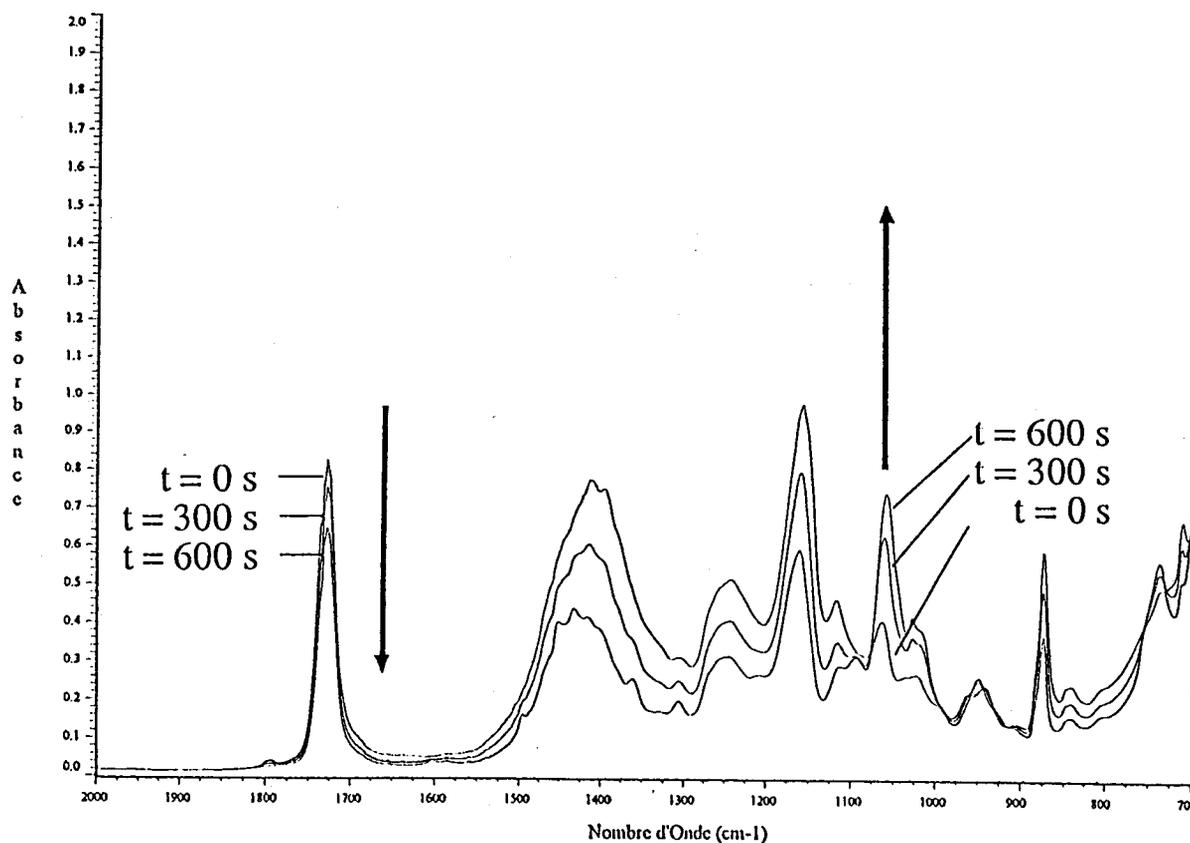


Figure 55 Spectres infrarouge enregistrés lors de la diffusion du DMSO à travers le film de peinture acrylique Texoderme HP

Tableau 22 concentration en solvant (mol.L^{-1}) dans un film libre de peinture Texoderme HP à l'équilibre de gonflement

$c(\infty)$

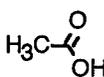
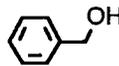
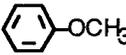
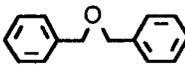
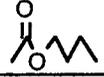
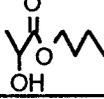
coefficient de diffusion apparent déterminé par gravimétrie ($10^8 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour les solvants diffusant à travers un film libre de peinture Texoderme HP ($350 \mu\text{m}$)

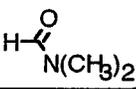
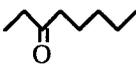
D_a^G

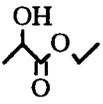
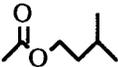
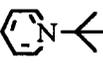
coefficient de diffusion apparent déterminé par IRTF-ATR ($10^8 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour les solvants diffusant à travers un film libre de peinture Texoderme HP ($350 \mu\text{m}$)

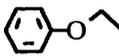
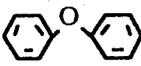
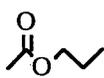
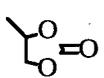
D_a^I

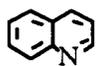
temps de latence (s) déterminé par IRTF-ATR pour les solvants diffusant à travers un film libre de peinture Texoderme HP ($350 \mu\text{m}$) δt

Solvant	Formule	$G(\infty)$	$c(\infty)$	D_a^G	D_a^I	δt
Acétone		455	14,1	178		39,0
Acétonitrile	$\text{CH}_3\text{-CN}$					
Acide acétique						
Acide formique						
Alcool benzylique		497	8,1	13	14	826,0
Amyl acétate		530	5,7	88		162,5
Anisole		480	7,0	104		202,5
Benzène		500	8,3	143		70,0
Benzyl éther		208	3,5	8	21	2047
Butanol-1		297	8,2	17		717,0
Butyl acétate		330	5,8	127		126,0
Butyl éther						387,5
Butyl lactate		370	5,3	144		549,0
γ -Butyrolactone		110	6,4	65		590,0
Chlorobenzène						
Chloroforme	CHCl_3					

Solvant	Formule	$G(\infty)$	$c(\infty)$	D_s^0	D_s'	δt
Cumène		400	5,8	100		216,0
Cyclohexane		163	5,8	51		408,0
Cyclohexanone		398	7,7	82		544,5
Cyclooctane		110	3,9	20		1292
Cyclopentane		234	7,5	84		134
Cyclopentanone		401	9,1	153		227
Décane		12	0,55	63		1273
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	400	12	330	490	25 (180 μm) 34 (350 μm) 110 (820 μm)
Diméthyl formamide (DMF)		400	10,4	200		261
Diméthyl sulfoxyde (DMSO)		40	4,0	19	25	450 (180 μm) 828 (350 μm) 2100 (820 μm)
2,5-Diméthyl tétrahydrofurane		337	6,4	320		115
1,4-Dioxane		511	9,5	82		232
1,3-Dioxolane		412	11,5	257		125
Dodécane		8	0,33	15		
Eau	H_2O	30	12,8	203		943
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	175	11,0	40		338
Ethyl acétate		312	7,8	354		
Ethyl amyl cétone (EAK)						
Ethyl benzène		430	6,7	126		138,0
Ethylène glycol	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$					
Ethyl éther (éther)		232	6,7	234		74,5

Solvant	Formule	$G(\infty)$	$\epsilon(\infty)$	D_s^0	D_s^1	δt
Ethyl lactate		310	6,7	25		
2-Heptanone		283	6,5			
Hexane		27	1,6	143		236,5
Isoamyl acétate		370	5,3	56		201,0
Isopropanol		165	8,2	39		721,0
Isopropyl pyridine		429	6,3	65		382,0
Mésitylène		390	5,7	95		244,0
Méthanol	-OH	96	12,2	80	62	75 (180 μm) 142 (350 μm) 420 (820 μm)
Méthyl acétate		297	9,5	300		92,5
Méthylal		332	8,6	306		93,0
Méthyl éthyl cétone (MEK)		370	10,9	345		72,0
Méthyl isoamyl cétone (MIC)		330	6,0	98		188,0
Méthyl morpholine		794	8,1	47		340,0
4-Méthyl 2-pentanone		332	6,1			
Méthyl pyrrole		651	8,1	47		160,0
2-Méthyl tétrahydrofurane		403	8,0	315		120,0

Solvant	Formule	$G(\infty)$	$c(\infty)$	D_4^{20}	D_4^{25}	δ_t
Morpholine		493	9,6	26		652,0
Nitrométhane	CH_3NO_2					
N-méthyl pyrrolidone (NMP)		413	8,4	35		429,0
Octane		21	1,1	88		609,5
Octanol-1		115	3,4	10		2224
Pentane		32	2,1	122		220,0
Pentanol-1		309	7,0	16		560,0
2-Pentanone		345	7,3	291		
Phénétole		382	6,3	118		303,0
Phényl éther		451	5,1	44		782,5
2-Picoline		635	8,8	92		172,0
3-Picoline		659	9,0	68		175,0
Pinacolone		373	6,3	151		251,5
Propanol-1		412	10,9	21		567,0
Propyl acétate		320	6,6	337		
Propylène carbonate		30	2,7	24		1536
Propylène glycol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	10	1,2	80		
Propyl éther		182	6,8	219		
Pyridine		622	10,8	9,		194,0

Solvant	Formule	$G(\infty)$	$c(\infty)$	D_s^0	D_s^1	δt
Pyrrole		704	12,7	37		
Quinoléine						
Tert butyl méthyl éther (MTBE)		257	6,0	354		225,5
Tétrachlorométhane	CCl_4					
Tétraméthyl urée		628	7,2	34,0		
Tétrahydrofurane (THF)		428	10,0	418		93,0
Toluène		460	7,7	126		94,0
Trichloroéthane						
Triéthyl amine	$N-(C_2H_5)_3$					
1,2,5-Triméthyl benzène		408	5,9			271,0
Xylène		440	6,7	109	52	120,0

*Tu viens au labyrinthe, et pas sans défaut,
Du seuil au seuil tu vas, tu passes sans assaut,*

*Je viens au labyrinthe oublier mes cinq sens,
J'ai choisi le courant sans en choisir le sens*

Robert Desnos, "Calixto"

CHAPITRE IV

SEPARATION DES ASSEMBLAGES PEINTURE / SUBJECTILE

MECANISMES DES RUPTURES ADHESIVE ET COHESIVE

Le stade ultime du décapage est la séparation de l'assemblage peinture / subjectile. L'objectif de cette partie est de quantifier l'action de solvants purs et de mélanges, agissant à l'interface entre un feuil de peinture et son support.

Après avoir passé en revue les différentes théories décrivant le phénomène d'adhésion, nous avons examiné les techniques expérimentales susceptibles de mettre en évidence les mécanismes de séparation des assemblages, aussi bien à l'air libre qu'en milieu liquide. Nous avons montré comment des tests de pelage par voie humide répondent à cette exigence, tout en s'appuyant sur un cadre théorique précis.

Cette technique nous a servi à étudier deux systèmes. Le premier est représentatif du secteur bâtiment. Il est constitué d'un support inorganique sur lequel sont appliquées deux peintures acryliques : un primaire d'adhésion à base de solvants et une peinture aqueuse qui sert de couche de finition. Le second est issu du secteur aéronautique. Il est composé d'un support en aluminium, sur lequel sont appliqués un primaire d'adhésion époxy, et une couche de finition polyuréthane.

Dans les deux cas, nous avons quantifié l'aptitude de différents liquides à faciliter la rupture de ces assemblages. Pour ce faire, nous avons déterminé le "pouvoir pelant des solvants", défini par la diminution de l'énergie de pelage entre deux tests : le premier à l'air libre, le second en présence de solvant. Ces résultats ont été interprétés sur la base de divers paramètres physico-chimiques : les paramètres de solubilité des liquides testés (cas des systèmes bâtiment), ou la polarité et le caractère acido-basique des solvants (cas des systèmes aéronautiques).

I. PHENOMENE D'ADHESION : APPROCHE THEORIQUE

L'étape ultime du processus de décapage d'une peinture par un mélange de solvants organiques est la séparation entre la peinture et le support sur lequel elle a été préalablement appliquée. La description des mécanismes physico-chimiques qui président à ce phénomène, repose sur la compréhension du processus d'adhésion entre le film de peinture et son support.

L'objectif de cette partie est d'examiner, dans un premier temps, les forces qui prennent naissance à la surface de deux matériaux mis en contact l'un de l'autre. Dans un deuxième temps, nous avons passé en revue les différents modèles qui s'attachent à décrire le phénomène d'adhésion : les théories mécanique, électrostatique, de la diffusion, chimique, des couches de faible cohésion, et thermodynamique ^(86,87). Pour chacune d'elles, nous avons présenté les hypothèses sur lesquelles elle repose, tout en précisant les limites de son champ d'application.

I.1. Adhésion entre deux matériaux : les forces en présence

La recherche d'une bonne adhérence entre deux matériaux nécessite la connaissance des forces intervenant lorsqu'un contact se produit entre ceux-ci. Ces forces sont, a priori, de même nature que celles qui assurent la cohésion des matériaux ^(86,87). Les liaisons ainsi constituées sont des liaisons *interatomiques* (liaisons chimiques) ou *intermoléculaires* (de type Van der Waals ou hydrogène). Le tableau 23 récapitule pour chacune d'elles, les ordres de grandeur des énergies et des distances d'interaction correspondantes ⁽⁸⁶⁾. Les liaisons interatomiques sont plus fortes que les liaisons intermoléculaires et, dans tous les cas, les interactions deviennent négligeables lorsque la distance entre deux sites susceptibles d'établir entre eux une liaison, est supérieure à 5 Å.

Type de liaisons			Energie (kJ.mole ⁻¹)	Distance d'interaction (Å)
liaisons interatomiques	liaisons chimiques	<i>Ionique</i>	160 - 600	1 - 2
		<i>Covalente</i>	300 - 800	1 - 2
		<i>Métallique</i>	300 - 800	1 - 2
liaisons intermoléculaires	<i>Hydrogène</i>		8 - 40	< 2
	liaisons de type Van der Waals	<i>Dispersion</i>	< 10	3 - 5
		<i>Orientation</i>	< 10	3 - 5
		<i>Induction</i>	< 10	3 - 5

Tableau 23 Liaisons interatomiques et intermoléculaires : ordres de grandeur des énergies et des distances d'interaction ⁽⁸⁶⁾

Il est relativement aisé d'identifier la nature des liaisons qui assurent la cohésion même d'un matériau. En revanche, il est plus difficile de préciser leur nature, en ce qui concerne les forces d'adhésion entre un revêtement et un subjectile. Cette difficulté réside dans le choix d'une technique capable d'identifier ces forces de manière localisée, au sein même de l'assemblage, à l'interface entre les deux constituants. De telles forces sont parfois connues dans le cas de revêtements macromoléculaires, qui contiennent des groupements fonctionnels susceptibles de réagir de manière spécifique avec un subjectile donné. A titre d'exemple, le tableau 24 montre comment différentes fonctions chimiques peuvent interagir avec une surface métallique, c'est-à-dire en présence d'oxydes et d'hydroxydes ⁽⁸⁶⁾.

Groupements fonctionnels	Liaisons possibles sur une surface métallique
Hydroxyle $R-OH$	$+ O\text{---}m\acute{e}tal \longrightarrow R-OH\text{---}O\text{---}m\acute{e}tal$
Carboxyle $R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash OH \end{matrix}$	$+ HO\text{---}m\acute{e}tal$ $+ O\text{---}m\acute{e}tal \longrightarrow R-C \begin{matrix} // O\text{---}HO\text{---}m\acute{e}tal \\ \backslash O\text{---}O\text{---}m\acute{e}tal \end{matrix}$
Amide $R-C \begin{matrix} // O \\ \\ N-H \\ \\ R \end{matrix}$	$+ HO\text{---}m\acute{e}tal$ $+ O\text{---}m\acute{e}tal \longrightarrow \begin{matrix} R \\ \\ C=O\text{---}HO\text{---}m\acute{e}tal \\ \\ N-H\text{---}O\text{---}m\acute{e}tal \\ \\ R \end{matrix}$
Isocyanate $R-N=C=O$	$+ HO\text{---}m\acute{e}tal \longrightarrow \begin{matrix} R \\ \\ N-H \\ \\ O=C-O\text{---}m\acute{e}tal \end{matrix}$
Epoxyde $\begin{matrix} & & & & \\ & \diagdown & & / & \\ & C & - & C & \\ & / & & \diagdown & \\ & & O & & \end{matrix}$	$+ HO\text{---}m\acute{e}tal$ $+ O\text{---}m\acute{e}tal \longrightarrow \begin{matrix} & & & & \\ & \diagdown & & / & \\ & C & - & O\text{---}m\acute{e}tal & \\ & / & & & \\ & & & C & \\ & & & & \\ & & & OH\text{---}O\text{---}m\acute{e}tal & \end{matrix}$

Tableau 24 Interactions entre une surface métallique et différents groupements fonctionnels : inventaire des différentes liaisons possibles ⁽⁸⁶⁾

Mais si on cherche à identifier avec précision la nature des liaisons adhésives impliquées dans un assemblage, il faut avoir recours à une des différentes théories qui décrit le mécanisme même de l'adhésion.

I.2. Nature de l'adhésion : les différentes théories

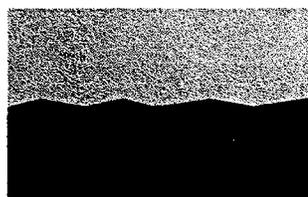
Malgré le nombre élevé d'études consacrées au phénomène d'adhésion depuis 1930, il n'existe pas encore de théorie globale ou unifiée, susceptible de décrire l'ensemble des processus physico-chimiques mis en jeu. La difficulté de cette entreprise réside vraisemblablement dans le caractère pluridisciplinaire du sujet, qui nécessite la collaboration de spécialistes de la physico-chimie des surfaces, des polymères, de la résistance des matériaux, de la rhéologie ou encore de la mécanique de la fracture ⁽⁸⁷⁾. Nous avons dressé l'inventaire des six théories majeures expliquant le phénomène d'adhésion ^(86,87).

I.2.1. La théorie mécanique

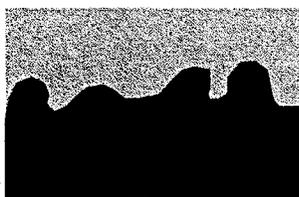
Ce sont les travaux de Mac Bain sur le collage du bois, réalisés à la fin des années 20, qui ont initié ce modèle ⁽⁸⁸⁾.

Dans ce cas, l'adhésif pénètre initialement dans les pores et les irrégularités de la surface du substrat. Puis, au cours de son durcissement, il engendre un phénomène de fixation mécanique par ancrage dans les anfractuosités du support ⁽⁸⁹⁾.

Cette théorie ne s'applique que si l'adhésif parvient à déplacer l'air présent dans les microcavités de la surface ⁽⁹⁰⁾. Elle est valable dans le cas des supports poreux, ou pour des supports non poreux dont la surface a été prétraitée, dégraissée, abrasée de façon à augmenter sa rugosité, ce qui accroît son aire de contact avec l'adhésif comme le démontre la figure 56 ⁽⁹⁰⁾.



Faible rugosité : adhésion modérée



Rugosité importante : adhésion accrue

Figure 56 Ancrage mécanique d'un adhésif (■) sur un support (■) : amélioration de l'adhésion par augmentation de la rugosité du subjectile

Toutefois, la rugosité du substrat n'est un facteur favorable à l'adhésion que dans la mesure où sa mouillabilité par l'adhésif est satisfaisante. Dans le cas contraire, les parties non mouillées constituent des amorces de fracture ⁽⁸⁷⁾. Mais en définitive, et de l'avis de Mac Bain lui-même, cette adhésion mécanique n'est pas la cause principale de la bonne résistance d'un assemblage collé ⁽⁸⁷⁾.

1.2.2. La théorie électrostatique

En 1948, Deryagin et Krotova ont proposé une théorie de l'adhésion fondée sur les phénomènes électrostatiques observés lors d'essais de séparation d'assemblages verre / polychlorure de vinyle ⁽⁸⁷⁾. Pratiquement simultanément, Skinner et coll. ont développé une théorie analogue en 1953 ⁽⁹¹⁾.

Ce modèle s'appuie sur l'existence de charges de signes opposés, présentes au niveau des surfaces de contact entre le polymère et le subjectile. La présence de ces charges résulterait d'un transfert électronique d'une surface à l'autre, lorsque des matériaux de nature différentes sont mis en contact ⁽⁸⁶⁾. Le système résultant peut alors être assimilé à un condensateur plan :

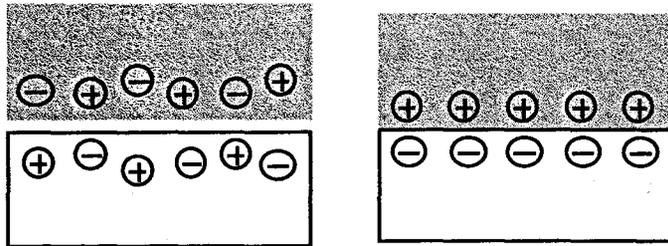


Figure 57 Adhésion électrostatique entre deux solides par transfert de charges : formation d'un condensateur plan

L'énergie de décharge du condensateur a été assimilée à l'énergie de séparation de l'assemblage lors d'un test de pelage. En outre, cette théorie permet d'expliquer la diminution de l'énergie d'adhésion avec la vitesse de séparation, car l'écoulement des charges s'effectue plus rapidement pour des faibles vitesses de pelage ⁽⁸⁷⁾. Cependant, de nombreux auteurs s'accordent à penser que l'effet électrique est la conséquence, plutôt que la cause, d'une force de liaison élevée ^(86,87). Quoiqu'il en soit, le modèle électrostatique ne peut constituer une théorie globale, puisqu'il est restreint au cas des matériaux incompatibles.

1.2.3. La théorie de la diffusion

Ce modèle a été élaboré par Voyutskii ⁽⁹²⁾. Il s'explique par l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires, lorsque deux polymères sont mis au contact l'un de l'autre ⁽⁸⁶⁾. Cette interdiffusion se traduit par la création d'une zone de transition appelée interphase ou interface épaisse ⁽⁸⁷⁾. Cette théorie repose sur deux critères fondamentaux ⁽⁸⁷⁾:

- un critère thermodynamique : les adhérents doivent être compatibles;
- un critère cinétique : les macromolécules doivent présenter une mobilité importante.

Lors du contact de deux polymères présentant des propriétés répondant à ces deux critères, il se produit, selon ce modèle, une interpénétration des chaînes macromoléculaires résultant de l'agitation thermique. Des forces de liaison intermoléculaires s'exercent alors sur les segments ayant diffusé et assurent la cohésion de l'interface.

Toutefois, de nombreuses critiques ont été émises au sujet de cette théorie ⁽⁸⁷⁾. Il n'existe pas de preuves directes de l'existence d'une couche de transition. De plus, les temps de contact pour obtenir un assemblage de résistance satisfaisante, ne sont pas toujours en accord avec les coefficients d'interdiffusion des deux polymères. Enfin, le modèle de diffusion ne s'applique que lorsque les critères cinétiques et thermodynamiques sont respectés, ce qui restreint fortement son champ d'application (adhésion de polymères compatibles, soudage de matériaux thermoplastiques).

1.2.4. La théorie chimique

Ce modèle postule l'existence de liens covalents à l'interface entre les deux adhérents, la création de ces liaisons chimiques devant accroître la résistance de l'assemblage. Toutefois, relativement peu d'études ont été consacrées à ce mécanisme, en raison, vraisemblablement, du fait que la mise en évidence de réactions chimiques interfaciales reste difficile ⁽⁸⁷⁾.

L'exemple d'adhésion le plus connu, et qui fait intervenir une réaction chimique entre les deux constituants de l'assemblage, est celui du caoutchouc sur le laiton (figure 58). Après sulfuration de l'alliage, il y a formation d'un sulfure cuivreux. Celui-ci réagit ensuite sur la chaîne de polyisoprène et des ponts sulfures s'établissent entre l'élastomère et le cuivre ⁽⁸⁶⁾.

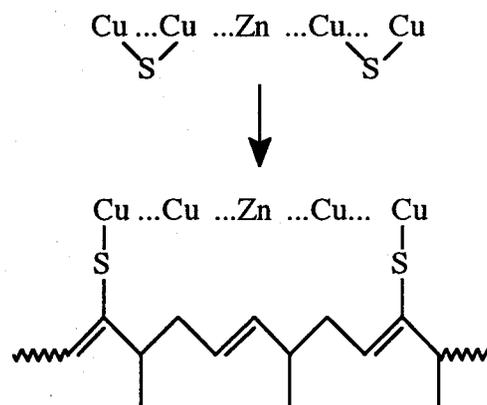


Figure 58 Adhésion chimique du caoutchouc sur le laiton : formation de liaisons sulfures ⁽⁸⁷⁾

Un autre exemple caractéristique est celui de l'adhésion des résines époxydes ou polyesters sur le verre, à l'aide d'agents de liaison (agents de pontage ou de couplage), par exemple de type organosilanes (figure 59 de la page suivante).

Dans les agents de liaison de type organosilanes ($R - Si - (OR')_3$), R désigne un groupement organique de type amine ou vinyle susceptible de réagir avec le polymère, alors que OR' est un groupement alcoxy capable de réagir avec un groupement hydroxyle du verre. L'hydrolyse des groupements OR' conduit à la formation de silanol ($R - Si - (OH)_3$), dont la condensation avec les groupements silanol déjà présents à la surface du verre provoque la formation de liaisons siloxanes ($Si - O - Si$). Des réactions de condensation peuvent également

se produire entre les molécules de silane pour former une film de polymère siloxane à la surface du verre.

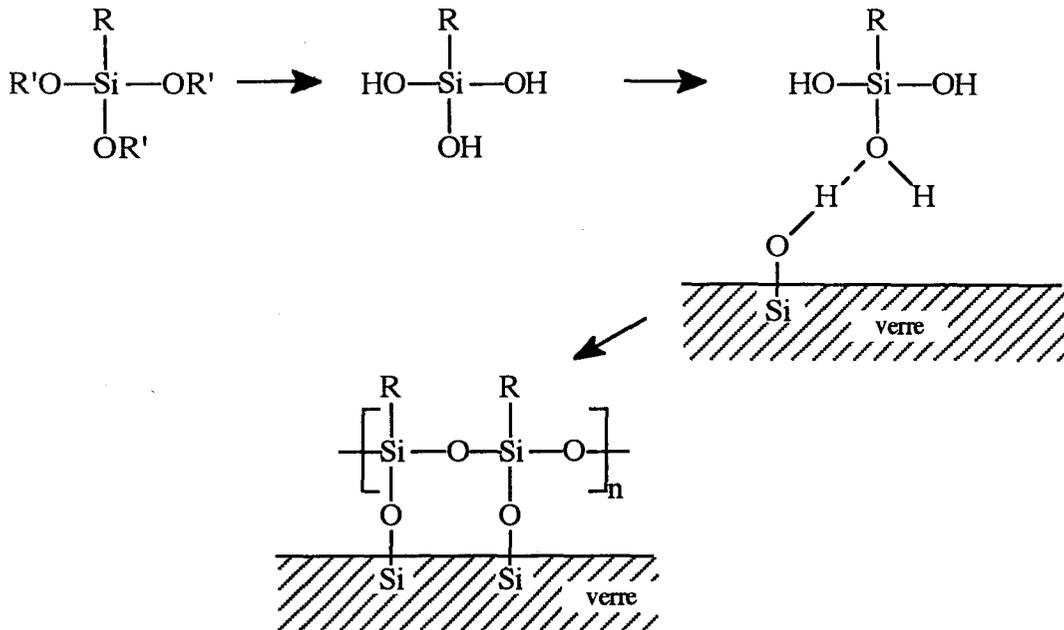


Figure 59 Adhésion des résines époxydes ou polyesters sur le verre : formation de liaisons siloxanes ⁽⁸⁷⁾

Cependant, le modèle de l'adhésion chimique peut, dans ce cas, être critiqué à plusieurs égards. D'autres mécanismes peuvent en effet intervenir, tels que ⁽⁸⁷⁾:

- la formation d'une couche interfaciale déformable;
- l'amélioration des propriétés de mouillabilité du substrat par une modification de ses caractéristiques de surface;
- la formation d'une barrière vis-à-vis des agents atmosphériques, en particulier l'eau, se traduisant par un accroissement de la résistance à l'hydrolyse.

1.2.5. La théorie des couches interfaciales de faible cohésion (modèle WBL : Weak Boundary Layer)

C'est Bickerman qui, le premier, a développé ce modèle au début des années 60 ⁽⁹³⁾. Selon cette théorie, lorsqu'on réalise un assemblage substrat / adhésif, on crée une interphase, c'est-à-dire une région interfaciale où les propriétés physico-chimiques sont différentes de celles du polymère d'une part, et du support d'autre part. D'après Bickerman, cette interphase peut être divisée en différentes couches appelées couches de faible cohésion. Ces couches ont été dénommées ainsi car, selon Bickerman, c'est nécessairement dans ces régions de faible énergie cohésive qu'intervient la rupture de l'assemblage. En accord avec ce modèle, Roche et Romand distinguent quatre types de couche (figure 60 de la page suivante) ⁽⁸⁶⁾.

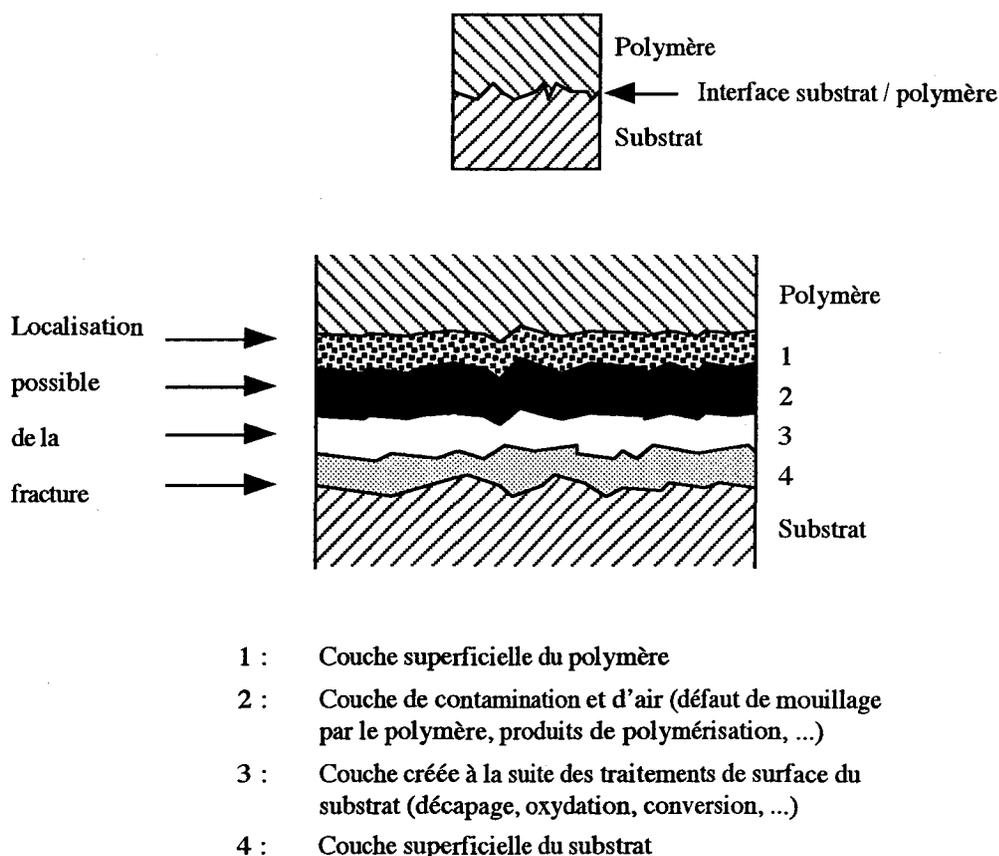


Figure 60 Interphase substrat / polymère : mise en évidence des couches interfaciales de faible cohésion, d'après Roche et Romand ⁽⁸⁶⁾

Ces couches ont pour origine, en général, un mauvais traitement de surface initial, ou la pénétration d'un agent polluant au niveau de l'interface, au moment du collage. Selon cette théorie, comme le rapporte Schultz, c'est moins l'adhésion qui doit être améliorée que les couches de faible cohésion qui doivent être éliminées, si on souhaite disposer d'un assemblage collé de résistance maximale ⁽⁸⁷⁾.

Si cette approche connaît aujourd'hui un regain d'intérêt, elle reste encore imprécise quant au mode de formation des différentes couches interfaciales de faible cohésion. De plus, elle donne peu d'informations en ce qui concerne le mode d'adhésion entre ces différentes couches.

1.2.6. La théorie de l'adsorption thermodynamique ou modèle du mouillage

Ce modèle repose sur l'hypothèse selon laquelle le phénomène de collage ne peut intervenir que si l'adhéré et l'adhésif sont en parfait contact. Les forces d'interaction entre ces deux composants sont alors des forces à courte distance, identiques à celles responsables des phénomènes d'adsorption. Initialement, cette théorie portait le nom de modèle d'adsorption thermodynamique ⁽⁸⁷⁾.

Elle peut être décrite de la manière suivante ⁽⁸⁷⁾. Etant donné que la portée des forces de liaison est du même ordre de grandeur que les distances intermoléculaires, la condition d'adhésion est un contact parfait entre les solides destinés à être assemblés. Ce contact permettra aux forces de liaison de se développer à l'interface. Par analogie avec le phénomène de mouillage d'un solide par un liquide, le critère d'adhésion est donc un critère de mouillabilité, d'où le terme ultérieur de modèle du mouillage, que nous allons maintenant détailler.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, elle adopte une configuration qui tend à minimiser l'énergie libre interfaciale du système. Cette configuration reflète les interactions développées entre le solide et le liquide. La relation fondamentale décrivant la forme de la goutte repose sur le modèle de Young ⁽⁹⁴⁾:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (62)$$

avec γ_{SV} : énergie libre de surface du solide en présence de vapeur de liquide

γ_{SL} : énergie libre interfaciale solide - liquide

γ_L : tension superficielle du liquide

θ : angle de contact entre la goutte de liquide et la surface du solide

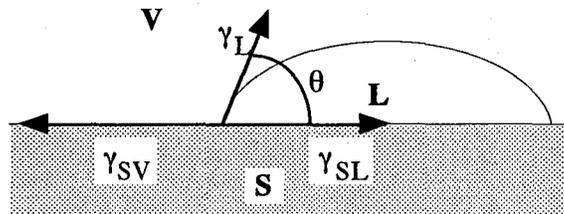


Figure 61 Forme d'une goutte de liquide L , en équilibre avec sa vapeur V , et déposée à la surface d'un solide S : modèle de Young

Le mouillage parfait du solide par le liquide correspond à un angle de contact θ égal à 0.

Par ailleurs, la relation de Dupré fournit l'expression de l'énergie réversible d'adhésion solide - liquide, W_{SL}^{adh} , soit la variation d'énergie libre lorsqu'on sépare le solide du liquide de façon thermodynamiquement réversible :

$$W_{SL}^{adh} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) + \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (63)$$

La différence $\gamma_S - \gamma_{SV}$ correspond à la réduction de l'énergie de surface du solide consécutive à l'adsorption de vapeur. Ce dernier terme, positif ou nul, est appelé pression d'étalement π_e :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} \geq 0 \quad (64)$$

Par conséquent, on a :

$$W_{SL}^{adh} \geq \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (65)$$

Le critère de mouillabilité totale du solide par le liquide se traduisant par un angle de contact nul, il s'écrit :

$$W_{SL}^{adh} \geq 2\gamma_L \quad (66)$$

Et comme l'énergie de cohésion du liquide W_L^{coh} s'écrit :

$$W_L^{coh} = 2\gamma_L \quad (67)$$

Le critère de mouillabilité devient donc :

$$W_{SL}^{adh} \geq W_L^{coh} \quad (68)$$

Le liquide mouille parfaitement le solide lorsque son énergie d'adhésion vis-à-vis du solide est supérieure à l'énergie de cohésion du liquide. Par la suite, ce critère a été modifié en utilisant la notion de tension superficielle critique du solide, γ_c , introduite par Zisman ⁽⁸⁷⁾. L'équation précédente est alors remplacée par :

$$\gamma_c \geq \gamma_L \quad (69)$$

Le liquide mouille donc parfaitement le solide lorsque la tension superficielle critique du solide est supérieure ou égale à la tension superficielle du liquide. Enfin, ce critère a été généralisé au cas de deux solides : la condition pour qu'un solide S1 mouille, après fusion, un solide S2 (c'est -à-dire pour que S1 et S2 forment un assemblage résistant) s'exprime par :

$$\gamma_c (S1) \geq \gamma_c (S2) \quad (70)$$

Cette généralisation vaut essentiellement pour ses application pratiques. Elle signifie en effet que si un matériau A ne mouille pas un matériau B, B doit nécessairement mouiller A. L'exemple le plus fréquemment cité est celui de l'assemblage polyéthylène / résine époxyde ⁽⁸⁷⁾. Aucune adhésion n'est obtenue si on polymérise la résine époxyde ($\gamma_c = 44 \text{ mN.m}^{-1}$) sur la surface du polyéthylène ($\gamma_c = 31 \text{ mN.m}^{-1}$). En revanche, on obtient une excellente adhésion par fusion du polyéthylène à la surface de la résine époxyde.

En conclusion, l'adhésion apparaît tel un phénomène complexe qui ne peut être interprété par un modèle unique. Au cours de ces dernières années, les scientifiques de l'Ouest (Europe et Etats-Unis) ont eu tendance à privilégier la théorie thermodynamique du mouillage, alors que l'école russe a privilégié les modèles diffusionnels et électrostatiques ⁽⁸⁷⁾. Quant aux efforts actuels entrepris dans le sens d'une théorie unifiée, ils demeurent encore sans véritable débouché.

II. SEPARATION D'ASSEMBLAGES PEINTURE / SUBJECTILE : CHOIX D'UNE METHODE EXPERIMENTALE ET DES SYSTEMES ETUDIES

Après avoir rappelé les différentes méthodes permettant d'évaluer la résistance d'un assemblage quelconque, nous avons expliqué pourquoi les tests de pelage par voie humide constituent un outil d'investigation privilégié, en vue de quantifier l'action de solvants organiques sur la rupture de systèmes peinture / subjectile. Ces tests ont fait l'objet d'une description détaillée, introduisant la notion de "pouvoir pelant" d'un solvant (mesure de son aptitude à provoquer la séparation de l'assemblage). Enfin, nous avons présenté les deux systèmes sur lesquels ont été réalisés les tests de pelage. Le premier est issu du secteur bâtiment : il est constitué des deux peintures acryliques précédemment étudiées, et appliquées sur un support inorganique. Le second est représentatif du secteur aéronautique : il est composé d'une peinture époxy, utilisée en tant que primaire d'adhésion sur des plaques en aluminium, et d'une peinture polyuréthane servant de couche de finition.

II.1. Séparation d'un assemblage : les différentes sollicitations possibles

Les principales sollicitations mécaniques se rapportant à un assemblage à deux constituants sont les suivantes (figure 62) ⁽⁹⁵⁾:

- *Le cisaillement* : les contraintes les plus importantes sont parallèles au plan; elles sont réparties plus ou moins régulièrement dans tout l'adhésif.
- *La traction* : les contraintes sont perpendiculaires au plan et réparties plus ou moins régulièrement dans tout l'adhésif.
- *Le pelage* : cette sollicitation résulte, en général, d'une traction localisée à l'extrémité de l'assemblage; ce test ne peut être mis en oeuvre que dans le cas où au moins un des deux matériaux s'avère flexible.
- *Le clivage* : c'est une sollicitation intermédiaire entre la traction et le pelage, généralement développée dans le cas de matériaux rigides.

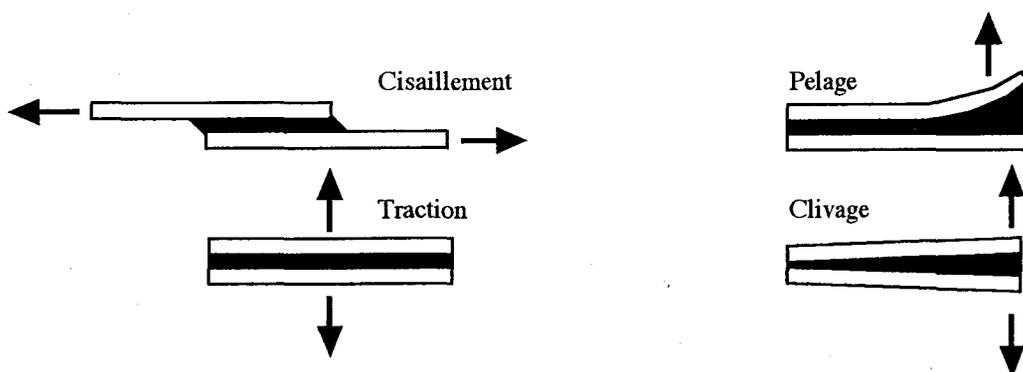


Figure 62 Séparation d'un assemblage collé : différents essais mécaniques d'après Ancenay ⁽⁹⁵⁾

C'est finalement l'essai de pelage que nous avons retenu, pour les raisons suivantes :

- La traction est localisée au niveau du front de pelage, précisément à l'endroit où le solvant peut être injecté, ce qui n'est pas le cas pour les tests de traction et de cisaillement. Pour ces derniers, les éprouvettes devraient être immergées dans un bain de solvant, celui-ci n'agissant qu'à la périphérie du système. Pour un test de traction, les contraintes mécaniques s'exercent dans tout le plan. Il serait alors difficile de quantifier la contribution des effets du solvant au mécanisme de séparation de l'assemblage.
- Les films de peinture sont en général des matériaux souples, ce qui exclut l'emploi des tests de clivage, mais recommande au contraire celui des expériences de traction.
- En relation avec le décapage réel, le test de pelage correspond au cas idéal où le solvant pénètre au sein du film, diffuse jusqu'à l'interface, et provoque la rupture des liaisons adhésives. Le feuil de peinture peut alors être décollé, tel un film souple, ce qui évite toute redéposition de la peinture sur le subjectile, après le décapage.
- Enfin, comme nous le verrons par la suite, les expériences de pelage (notamment à vitesse constante) ont fait l'objet de nombreuses études qui fournissent désormais un cadre d'interprétation théorique à leurs résultats ⁽⁹⁶⁻¹⁰³⁾.

II.2. Le pelage : géométries envisageables et principe du test

II.2.1. Les différentes géométries : choix d'un modèle approprié

Comme le montre la figure 63, il existe diverses techniques de pelage, dont le choix dépend de la flexibilité des matériaux à séparer ⁽⁸⁶⁾.

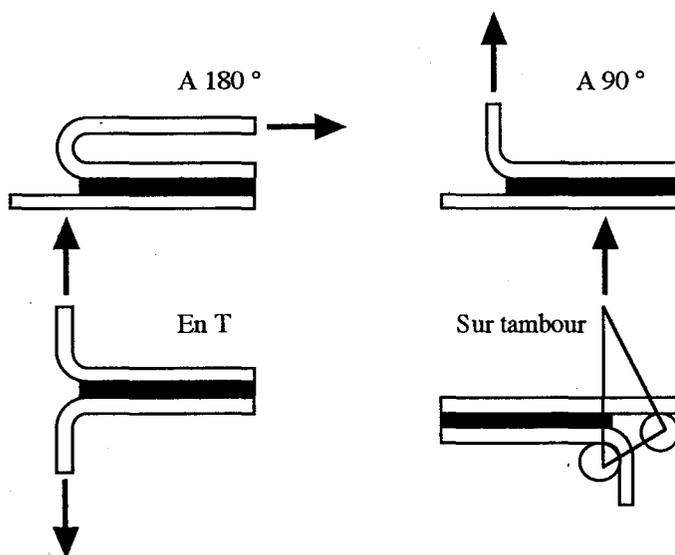


Figure 63 Tests de pelage : différentes géométries possibles, d'après Roche et Romand⁽⁸⁶⁾

Si on considère un film de peinture relativement souple au contact d'un sujettile en général rigide, on conçoit que le montage correspondant au pelage en T soit inadapté. Cette flexibilité n'étant que "relative", nous avons choisi d'éliminer également le pelage à 180°, qui impose au film de peinture de réaliser un demi-tour sur lui-même. Enfin, la technique du tambour ayant été abandonnée, car elle requiert un appareillage délicat à mettre en oeuvre, c'est finalement la méthode de pelage à angle droit qui a été retenue.

II.2.2. Principe d'un test de pelage : définitions

Un test de pelage consiste à exercer une traction sur l'un des constituants de l'assemblage à séparer, à *vitesse constante* v , tout en maintenant un *angle de traction* α constant entre les deux constituants (figure 64 a). La séparation intervient au niveau d'une ligne définie comme le *front de pelage*. On enregistre l'évolution de la *force de traction*, ou *force de pelage* F , en fonction du temps. La vitesse de pelage étant maintenue constante, l'évolution de la force de pelage peut être exprimée en fonction de la *distance pelée* d .

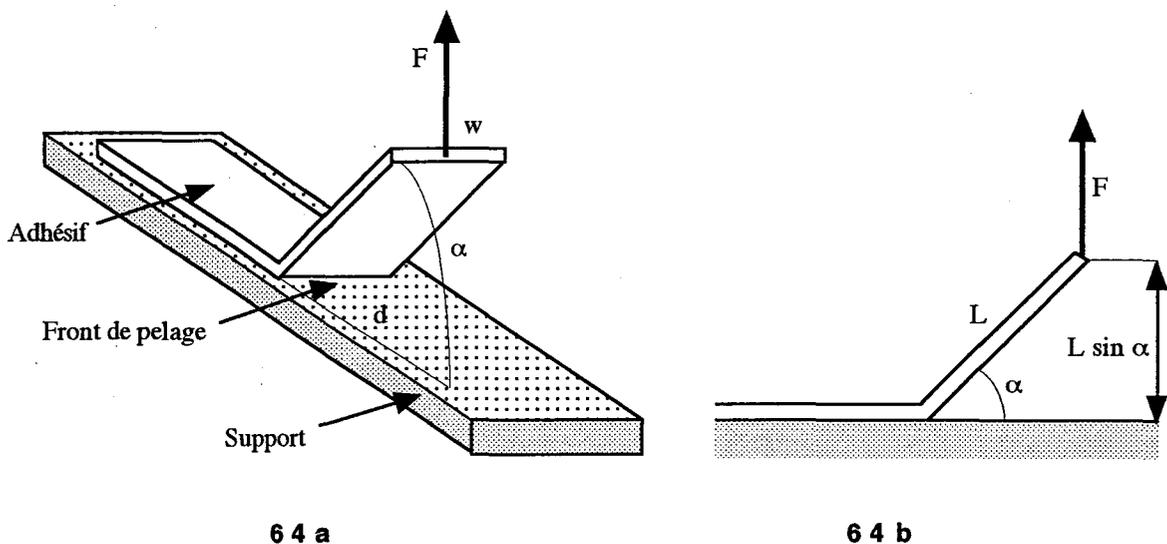


Figure 64 a et b Test de pelage : principe (a) et grandeurs associées au travail de la force (b)

On obtient un diagramme qui traduit l'évolution de la force de pelage en fonction de la distance pelée. Après une courte période d'induction correspondant à la mise sous tension de l'éprouvette, la force de pelage oscille entre deux valeurs extrêmes, qui permettent de déterminer graphiquement la force moyenne de pelage (figure 65 page suivante). On peut alors calculer le *travail de la force de pelage* W (encore appelé *énergie de séparation*), par unité de surface décollée (figure 64 b). Elle s'exprime comme suit ⁽¹⁰⁵⁾:

$$W = \frac{1}{Lw} F L \sin \alpha = \frac{F}{w} \sin \alpha \text{ (N.m}^{-1}\text{)} \quad (71)$$

w et L désignent respectivement la largeur et la longueur de l'éprouvette pelée.

Dans le cas d'un pelage à angle droit, l'expression précédente devient :

$$W = F / w \quad (72)$$

Dans la suite de cet exposé, nous avons utilisé par abus de langage l'expression "force de pelage", celle-ci désignant en réalité la valeur de la force de pelage, ramenée à l'unité de largeur de peinture décollée. Nous avons choisi d'exprimer cette force en daN.cm⁻¹, les valeurs des forces mesurées sur nos systèmes étant en général comprises entre 1 et 10 daN.cm⁻¹.

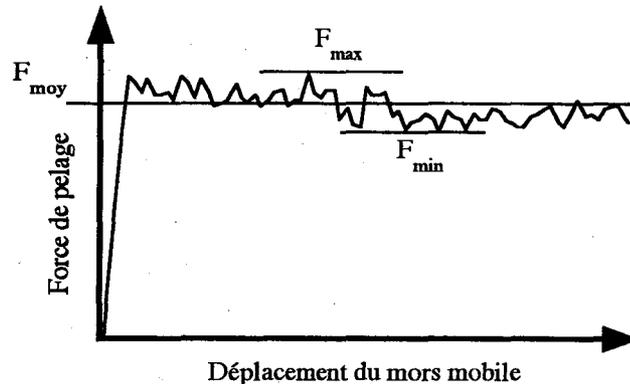


Figure 65 Exemple de courbe obtenue suite à une expérience de pelage : détermination de la force moyenne de pelage F_m , d'après la norme AFNOR T 76-126 ⁽¹⁰⁵⁾

II.3. Le pelage en milieu humide :

principe de la méthode et exploitation des résultats

II.3.1. Principe de la méthode : calcul du pouvoir pelant des solvants

Les expériences de pelage ont été réalisées au Centre d'Applications de Levallois, sur une machine de traction Adamel Lhomargy DY 22. Ce dispositif a été couplé avec une cellule se déplaçant dans un plan horizontal, de façon à maintenir un angle de 90° avec le bras de traction (les schémas du dispositif figurent dans la partie expérimentale de ce chapitre).

Ces tests ont consisté à mesurer l'énergie de pelage de différents systèmes peinture / subjectile, à l'air et en présence de solvants. Pour une vitesse donnée, on commence par déterminer la force de pelage caractéristique de la rupture à l'air libre : *la force de pelage à sec*, F (figure 66). Après introduction de quelques gouttes de solvant au niveau du front de pelage, on réitère cette mesure, qui correspond à la détermination de *la force de pelage en milieu humide*, ou *force de pelage en présence de liquide*, F_L (voir la partie expérimentale du chapitre).

On calcule alors *la perte relative d'énergie de pelage*, à partir de la formule suivante :

$$\frac{\Delta W}{W} 100 = \frac{W - W_L}{W} 100 = \frac{F - F_L}{F} 100 \quad (\%) \quad (73)$$

Cette grandeur est caractéristique de l'effet du solvant testé, sur l'énergie de pelage de l'assemblage; nous l'avons définie comme *le pouvoir pelant du solvant* : *PP*. Elle dépend a priori de la vitesse de pelage considérée. Pour nous affranchir de celle-ci, nous avons eu recours à la méthodologie développée par Schultz, dans le cadre de ses travaux sur le pelage par voie humide ⁽⁹⁶⁻¹⁰³⁾.

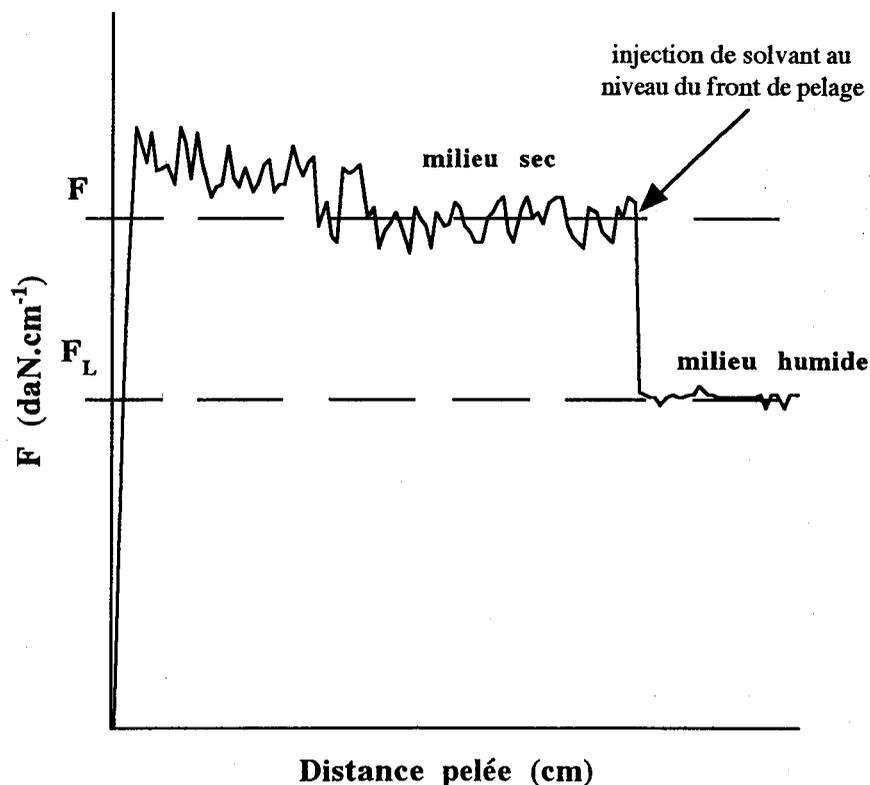


Figure 66 Evolution schématique de la force de pelage à sec, F , et en milieu humide, F_L , en fonction de la distance pelée : diminution de la force par introduction d'un solvant au niveau du front de propagation

II.3.2. Exploitation des résultats par la méthodologie de Schultz : modèle rhéologique

Depuis une vingtaine d'années environ, les travaux de Schultz et de ses collaborateurs ont contribué à fournir un cadre de description théorique aux expériences de pelage par voie humide ⁽⁹⁶⁻¹⁰³⁾. Ils concernent, pour la plupart, l'étude de l'adhésion de différents matériaux élastomériques sur des supports en aluminium. Ces recherches ont débouché sur la mise au point d'un modèle théorique, permettant de rendre compte des effets de solvants sur l'adhésion de différents assemblages élastomères / aluminium ^(96,100,103). Nous en présentons les principaux éléments.

Si on note W^0 l'énergie réversible d'adhésion d'un assemblage donné à l'air libre, on peut écrire l'énergie de pelage W sous la forme suivante :

$$W = W^0 f(v, T, g) \quad (74)$$

$f(v, T, g)$ est un facteur, fonction de la vitesse de séparation v , de la température T , de la géométrie du test g , qui correspond à la dissipation d'énergie dans des processus de déformation viscoélastique et irréversible de l'adhésif. Ce facteur dépend donc des propriétés rhéologiques de l'adhésif, d'où l'expression de modèle rhéologique.

De même, en présence de liquide au niveau du front de séparation de l'assemblage, on peut écrire :

$$W_L = W_L^0 f_L(v, T, g) \quad (75)$$

$f_L(v, T, g)$ est le terme qui correspond à la déformation irréversible de l'adhésif en présence de liquide. Le rapport des équations 74 et 75 conduit à :

$$\frac{W}{W_L} = \frac{W^0}{W_L^0} \frac{f(v, T, g)}{f_L(v, T, g)} \quad (76)$$

Si le liquide utilisé n'interagit pas avec les constituants de l'assemblage, par *dissolution*, par *gonflement* ou par *réaction chimique*, il ne modifie pas leurs propriétés rhéologiques ⁽¹⁰³⁾. Par conséquent, la dissipation d'énergie viscoélastique en milieu liquide est la même qu'à l'air libre, soit :

$$f(v, T, g) = f_L(v, T, g) \quad (77)$$

Et on a donc :

$$\frac{W}{W_L} = \frac{W^0}{W_L^0} \quad \text{et} \quad PP = \frac{\Delta W}{W} 100 = \frac{\Delta W^0}{W^0} 100 \quad (78 \text{ a et b})$$

L'intérêt majeur de la relation 78 a est d'ordre pratique, dans la mesure où elle peut être facilement vérifiée par l'expérience. En effet, en prenant le logarithme de cette expression, on obtient :

$$\log W = \log W_L + \text{cste} \quad (79)$$

Pour vérifier cette formule, il faut tout d'abord mesurer, en fonction de la vitesse de traction, les énergies de pelage à sec et en présence de liquide, W et W_L . On représente ensuite ces grandeurs en échelle bilogarithmique, en fonction de la vitesse. Si on obtient deux courbes parallèles, la relation 79 est vérifiée (figure 67 de la page suivante). Cette démarche constitue une vérification expérimentale de l'absence de dissipation viscoélastique de l'énergie.

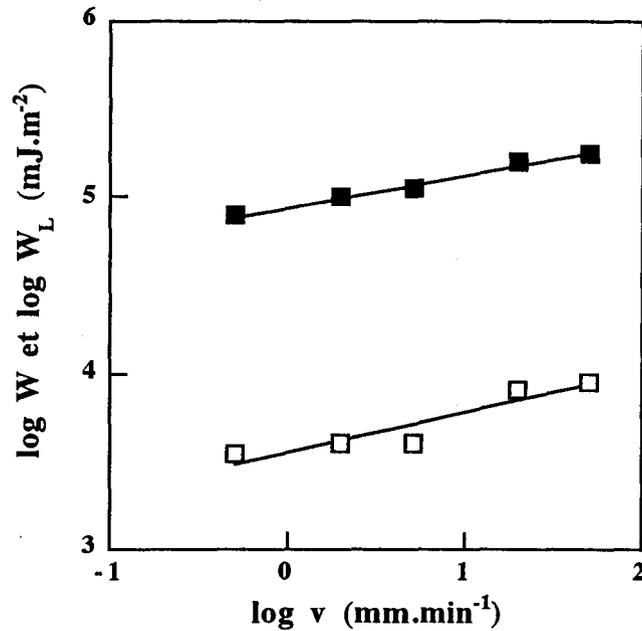


Figure 67 Pelage par voie humide d'un film de copolymère styrène-butadiène sur un support en aluminium : évolution de l'énergie de pelage à sec W (■) et en présence de méthanol W_L (□) en fonction de la vitesse de pelage v , d'après Schultz et Carre⁽¹⁰¹⁾

Quant à la relation 78 b, elle présente avant tout un intérêt du point de vue théorique. En effet, d'après Schultz et coll., il est possible de calculer la valeur théorique de $\Delta W^0 / W^0$, à partir des énergies de surface des liquides et des solides mis en présence. Par conséquent, on pourrait prévoir la valeur du pouvoir pelant PP.

En effet, si on note S, A et L respectivement le support, l'adhésif et le liquide utilisé pour le test de pelage, on peut écrire, dans le cas d'une rupture adhésive sans dissipation viscoélastique de l'énergie :

$$W^0 = W_{SA} \quad \text{et} \quad \Delta W^0 = W_{SA} + W_{SF} - 2\gamma_L \quad (80 \text{ a et b})$$

Les termes généraux W_{XY} sont donnés par la relation de Owens et Wendt⁽¹⁰¹⁾:

$$W_{XY} = 2(\gamma_X^D \gamma_Y^D)^{1/2} + 2(\gamma_X^P \gamma_Y^P)^{1/2} \quad (81)$$

γ^D et γ^P sont les composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface du solide ou du liquide considéré. Schultz fait l'hypothèse que la composante γ^P reflète aussi bien les interactions hydrogènes que dipôle-dipôle. Par conséquent, la connaissance de ces paramètres permet de calculer les valeurs de W^0 et de ΔW^0 , et donc de calculer la valeur théorique du pouvoir pelant PP. Schultz a utilisé cette approche avec un très bon accord entre valeurs prédites et résultats expérimentaux, dans le cas d'assemblages élastomères / aluminium, pelés en présence de méthanol⁽¹⁰¹⁾.

Néanmoins, indiquons qu'il existe une différence importante entre notre approche et celle de Schultz. Les travaux de ce dernier visent à quantifier avant tout l'énergie de séparation de différents assemblages, à partir de la théorie développée auparavant. Les solvants utilisés pour les tests de pelage, sont choisis précisément de telle façon à ce qu'ils ne modifient pas les propriétés viscoélastiques de ces assemblages. Les relations précédentes peuvent alors être appliquées. Notre point de vue est différent. Nous désirons mesurer le pouvoir pelant de solvants classiquement utilisés en décapage, sur différents assemblages peinture / subjectile. Or, ces solvants sont en général choisis pour leur bonne affinité vis-à-vis du liant polymère qui constitue la peinture : ce sont donc des solvants qui peuvent agir sur celui-ci par dissolution, gonflement, ou même réaction chimique (cas des acides utilisés en tant qu'activateurs). Nous verrons par la suite quels problèmes soulève ce type d'expériences, et comment nous avons cherché à adapter la méthodologie de Schultz.

II.4. Choix des peintures

Nous avons choisi de réaliser les tests de pelage sur deux types d'assemblages peintures / subjectile :

- Le premier est issu du secteur bâtiment.

Il est constitué d'un support inorganique sur lequel sont appliquées deux peintures : un primaire d'adhésion et une couche de finition. Ces deux peintures sont celles qui nous ont servi à étudier les phénomènes de dissolution et de gonflement, ainsi que l'étape de diffusion des solvants. Le primaire d'adhésion est une peinture solvantée à base d'un liant acrylique : le poly(métacrylate de butyle). La peinture utilisée comme couche de finition est une peinture aqueuse dont le liant est un copolymère de nature acrylique.

- Le second provient du secteur aéronautique.

Le support est en aluminium, celui-ci ayant préalablement reçu un traitement de surface par phosphochromatation. Quant aux peintures, il s'agit d'un primaire d'adhésion à base d'une résine époxy, et d'une peinture polyuréthane servant de couche de finition. Nous allons préciser le procédé de synthèse de ces deux peintures, en nous intéressant surtout aux propriétés qui en résultent, en terme d'adhésion.

II.4.1. Les peintures époxy ^(13,106)

Les résines époxy sont en général préparées à partir de l'épichlorhydrine et du bisphénol A. Deux réactions successives font intervenir ces molécules : une réaction de condensation puis une réaction d'addition qui conduit à l'ouverture du cycle époxy (figure 68 page suivante).

polymère sont plus espacées ce qui tend à augmenter la flexibilité du film sec. L'autre facteur qui joue sur la flexibilité du film est l'espacement entre les groupements OH présents sur la chaîne polymère.

Par conséquent, il est possible de réaliser des peintures polyuréthanes relativement souples. Cette propriété est essentielle pour des peintures servant de revêtement externe sur le fuselage des avions, car celles-ci subissent directement les agressions du milieu extérieur : température, humidité, foudre, choc avec les oiseaux. De plus, en présence d'une résine époxy, les fonctions isocyanates peuvent réagir avec les groupements OH de la chaîne époxy, ce qui contribue à une adhésion entre les deux peintures, par véritable réticulation chimique.

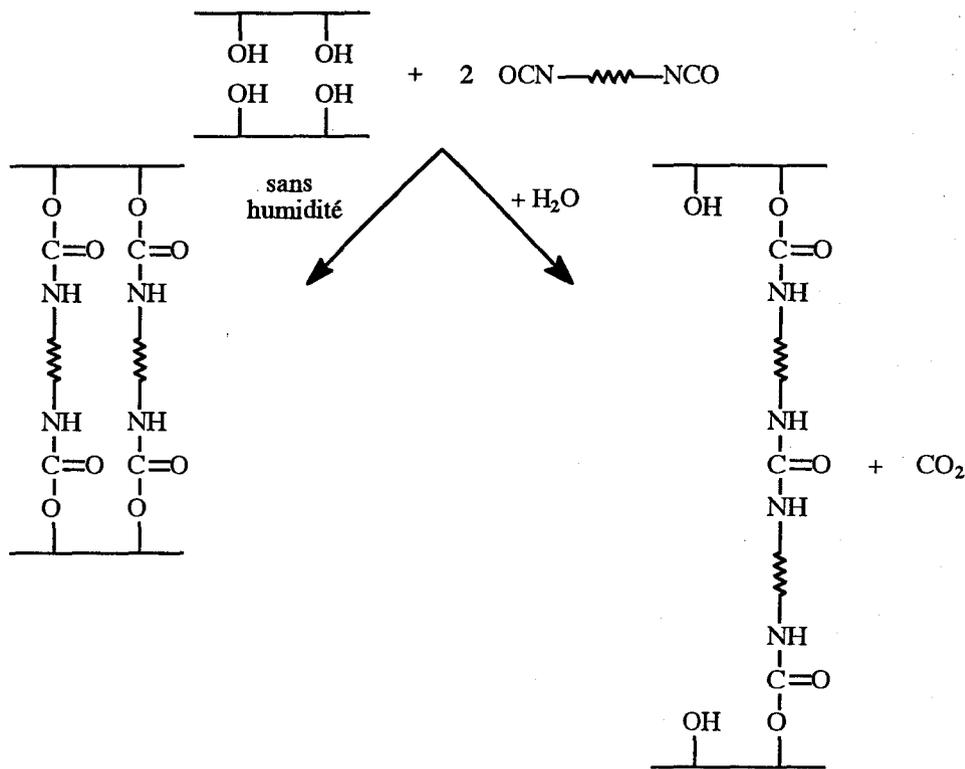


Figure 69 Réaction entre un polyol et un diisocyanate : formation de fonctions uréthanes (en absence d'humidité) et de fonctions urées (en présence d'humidité)

III. PELAGE PAR VOIE HUMIDE DE SYSTEMES BATIMENT : CAS DE LA RUPTURE COHESIVE

III.1. Localisation de la rupture :

fracture cohésive au sein de la couche de peinture primaire

L'interprétation des résultats d'un test de pelage passe, au préalable, par l'identification de l'origine de la rupture entre les matériaux mis en contact. Dans le cas des systèmes bâtiment étudiés, nous sommes en présence d'un assemblage à trois constituants : le support

inorganique, la couche de peinture primaire et la couche de revêtement externe (figure 70). Lors des tests de pelage, indépendamment du milieu (air ou solvant) et de la vitesse de traction, nous avons pu identifier sans ambiguïté l'origine de la fracture : elle intervient au sein de la couche de peinture primaire, destinée à améliorer l'adhésion de la couche de peinture externe. En effet, les deux peintures utilisées possèdent des couleurs différentes : blanc pour le primaire, crème pour la couche externe. Or, après un test de pelage, il reste une fine couche de peinture de couleur blanche sur le support organique. De même, il demeure également une fine couche de peinture blanche, au dos de la languette de peinture pelée. Nous sommes donc en présence d'une rupture cohésive au sein de la couche de peinture primaire (figure 70).

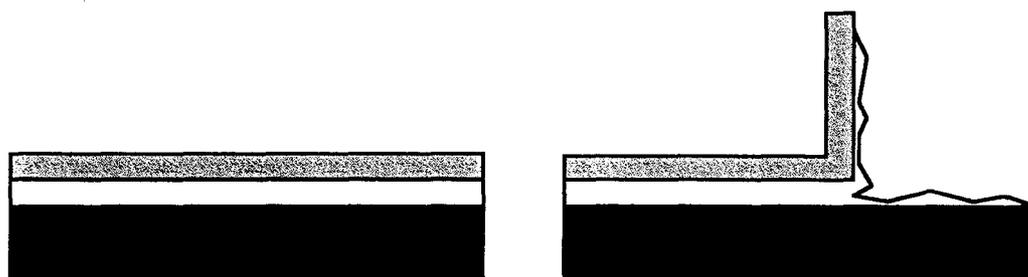


Figure 70 Pelage à angle droit d'un système bâtiment (support inorganique ■, primaire acrylique □, couche de finition acrylique ☒) : rupture cohésive au sein du film de peinture primaire

III.2. Evolution de la force de pelage avec la vitesse : effets des solvants sur les propriétés viscoélastiques du film

Les résultats bruts d'une expérience de pelage peuvent être visualisés sur un graphique représentant l'évolution de la force de pelage, à sec ou en milieu humide, en fonction de la vitesse de traction. Nous avons procédé ainsi sur la figure 71 de la page suivante, en représentant les résultats de trois tests de pelage, réalisés sur trois éprouvettes différentes.

Pour chaque éprouvette, on a imposé cinq vitesses de traction successives. A chaque vitesse, on a déterminé la force de pelage à sec et la force de pelage en présence d'un solvant donné (le protocole opératoire correspondant figure en partie expérimentale). Enfin, nous avons opté pour une représentation en échelle bilogarithmique de manière à vérifier la validité du modèle développé par Schultz.

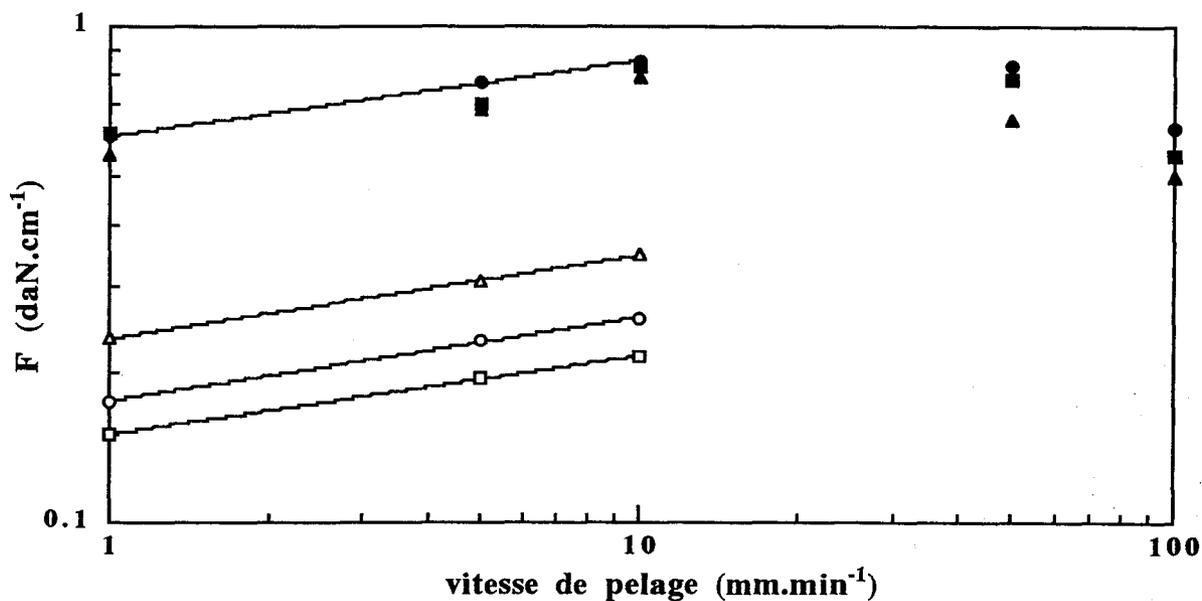


Figure 71 Pelage de systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) : évolution de la force de pelage mesurée sur 3 éprouvettes

- n°1 à sec (▲) et en présence d'hexane (△)
- n°2 à sec (●) et en présence d'éthanol (○)
- n°3 à sec (■) et en présence de DMSO (□)

Cette figure fournit plusieurs informations :

- En ce qui concerne la force de pelage à sec, on observe qu'elle augmente régulièrement sur une gamme de vitesses s'étendant de 1 à 10 mm.min⁻¹, puis se stabilise et diminue à $v = 50$ mm.min⁻¹.

L'augmentation initiale de la force de pelage s'explique par le fait que, plus la vitesse est élevée, plus l'énergie à fournir pour séparer l'assemblage doit être importante. Ce phénomène a été observé de nombreuses fois, dans le cas de matériaux qui ne possèdent pas de comportement viscoélastique^(96,98,100,103). Dans le cas contraire, à vitesses de pelage élevées, une partie de l'énergie est dissipée dans la déformation mécanique et irréversible de l'adhésif : en conséquence, la force de pelage diminue. Un comportement similaire a été mis en évidence par Gent, dans le cas de films de Mylar (poly(éthylène téréphthalate)) pelés sur différents supports métalliques⁽¹⁰⁴⁾. Expérimentalement, on observe bien que pour une vitesse de pelage élevée, le film de peinture se déforme en s'allongeant. Une partie de l'énergie est donc dissipée de façon irréversible, ce qui tend à faire diminuer la force de pelage.

Par la suite, nous n'avons pris en considération que les vitesses de pelage inférieures à 50 mm.min⁻¹. On montre alors qu'il existe une bonne reproductibilité entre les trois éprouvettes testées, en terme de force de pelage à sec.

- On constate qu'une droite modélise relativement bien l'évolution du logarithme de la force de pelage, aussi bien à l'air qu'en présence de solvant. Les droites ainsi obtenues sont parallèles les unes aux autres. On a donc $\log F_L = \log F + \text{cste}$. Par conséquent, le rapport entre la force de pelage à sec et la force de pelage en milieu humide est constant, et est indépendant de la vitesse de pelage, ce qui peut s'écrire :

$$F_L / F = W_L / W = \text{cste}$$

Ce résultat est en accord avec l'approche développée par Schultz, dans le cas de solvants qui n'interagissent pas avec les constituants de l'assemblage ^(96,100,103). En effet, l'éthanol, le DMSO et l'hexane manifestent tous trois très peu d'affinité pour la peinture primaire au sein de laquelle intervient la fracture.

Avant de comparer l'aptitude des différents solvants à peler la peinture, nous avons choisi d'examiner le comportement de trois autres solvants, sélectionnés, quant à eux, pour leur bonne affinité vis-à-vis de la peinture primaire. L'évolution correspondante de la force de pelage, à sec et en milieu humide, a été représentée sur la figure 72 en échelle bilogarithmique, pour la plage de vitesses où n'intervient pas la déformation du film de peinture ($v < 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$).

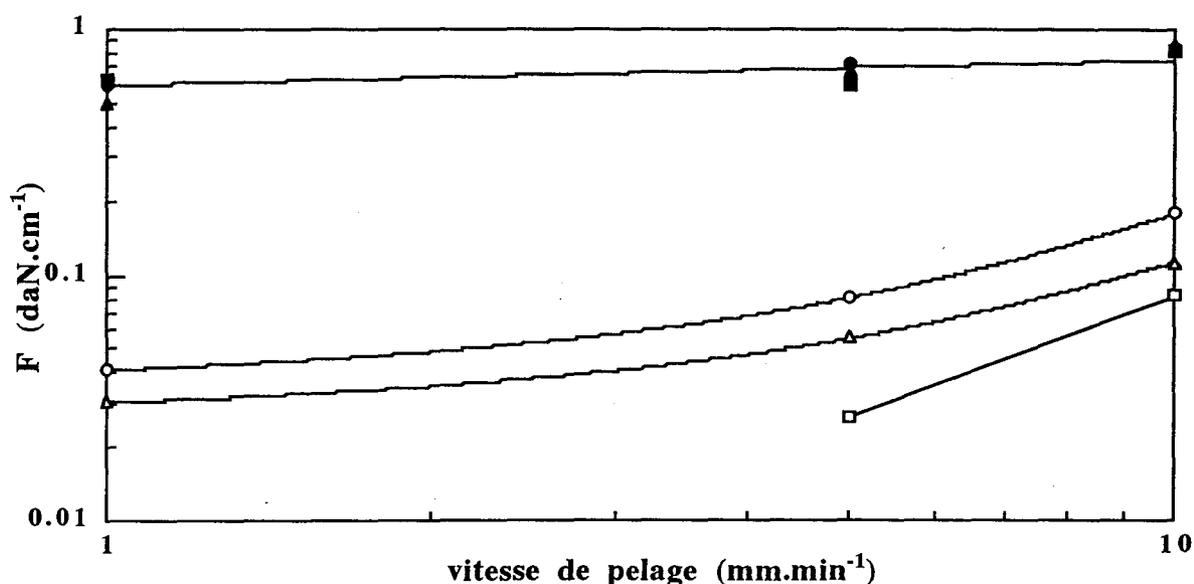


Figure 72 Pelage de systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) : évolution de la force de pelage mesurée sur 3 éprouvettes

- n°1 à sec (▲) et en présence d'anisole (△)
- n°2 à sec (●) et en présence de dichlorométhane (○)
- n°3 à sec (■) et en présence de MEK (□)

Nous pouvons faire les observations suivantes :

- Dans un premier temps, si on s'intéresse à la séparation des assemblages à sec, on peut vérifier la reproductibilité des éprouvettes en terme de force de pelage à l'air libre.

Comme précédemment, on obtient une évolution linéaire et croissante de la force de pelage à sec, qui est superposable à celle obtenue sur la figure 71.

- Dans un deuxième temps, si on examine l'évolution de la force de pelage en présence de solvants, on remarque l'absence de mesure à $v = 1 \text{ mm.min}^{-1}$, en ce qui concerne la MEK. Pour expliquer ce phénomène, nous constatons tout d'abord que pour $v = 5$ et 10 mm.min^{-1} , la force de pelage en présence de MEK apparaît au moins 10 fois plus faible que la force mesurée à sec. Ceci signifie que la MEK est un solvant qui possède une grande aptitude à faciliter la séparation de l'assemblage. Si on diminue alors la vitesse de pelage, la capacité de la MEK à décoller la peinture est telle que, la goutte de solvant s'étalant sur le support, le front de pelage se déplace à une vitesse supérieure à la vitesse de pelage (figure 73).

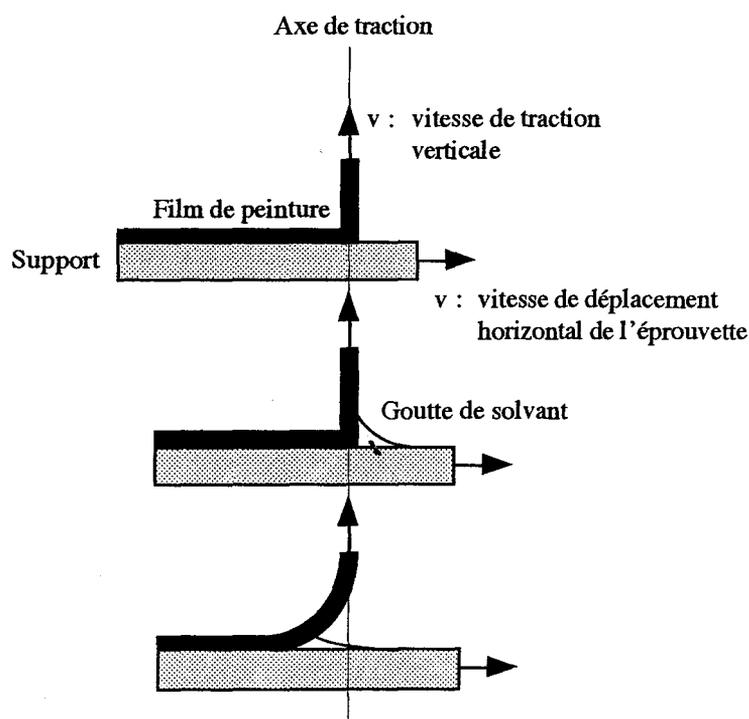


Figure 73 Utilisation à faibles vitesses de traction de solvants efficaces pour la rupture des assemblages bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) : mécanisme de séparation par étalement du solvant au niveau du front de pelage

Par conséquent, le film de peinture décrit avec le support un angle supérieur à 90° , et n'est plus tendu : la force de traction mesurée est nulle. Ce comportement a été observé fréquemment, à faibles vitesses de pelage, pour des solvants qui s'avèrent relativement efficaces quant à la rupture des assemblages.

- Enfin, une différence majeure apparaît ici, par rapport au comportement des trois solvants précédents. L'évolution de la force de pelage en milieu humide n'est pas linéaire et n'est pas parallèle à l'évolution de la force de pelage à sec.

Par conséquent, la force de pelage mesurée en présence de solvant dépend ici fortement de la vitesse de pelage adoptée. Ce phénomène s'explique par la forte affinité des solvants pour le liant polymère de la peinture primaire. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, ces solvants provoquent une dissolution rapide et importante des films libres de peinture primaire. Nous ne pouvons donc pas appliquer la méthode de Schultz pour calculer le pouvoir pelant.

Afin de proposer un mode de calcul du pouvoir pelant, applicable à l'ensemble des solvants, et minimisant les problèmes expérimentaux que nous avons rencontrés, nous avons choisi d'effectuer l'ensemble de nos expériences à la vitesse intermédiaire de 5 mm.min⁻¹. On réduit ainsi le phénomène de dissipation viscoélastique de l'énergie à vitesse élevée, et celui de propagation du front de rupture par étalement du solvant, à vitesse réduite.

Toutefois, nous avons choisi de fixer cette vitesse intermédiaire à une valeur plutôt faible, afin de faciliter les mesures expérimentales (le solvant doit être injecté à plusieurs reprises au niveau de l'éprouvette, pendant le pelage de celle-ci). Le pouvoir pelant PP des solvants a donc été calculé à partir de la formule suivante :

$$PP = \frac{\Delta W (v = 5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1})}{W (v = 5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1})} 100 = \frac{F(v = 5) - F_L (v = 5)}{F(v = 5)} 100 \quad (82)$$

Il a été mesuré pour une vingtaine de solvants purs, et ses valeurs ont été reportées dans la partie expérimentale de ce chapitre.

III.3. Pouvoir pelant :

interprétation en fonction des paramètres de solubilité des solvants

III.3.1. Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand

Pour visualiser l'ensemble de nos résultats, nous avons choisi de représenter le pouvoir pelant en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand des solvants testés (figure 74).

Ce graphique nous permet de dégager les informations suivantes :

- Pour l'ensemble des solvants, le pouvoir pelant est supérieur à 50 %, à l'exception de l'eau (PP = 5,2 %) qui n'apparaît pas sur la figure, compte tenu de son paramètre de solubilité de Hildebrand élevé ($\delta_H = 47,8 \text{ MPa}^{1/2}$).

Ceci signifie que pour une large majorité des solvants, la force de pelage est au moins réduite de moitié, par rapport à sa valeur déterminée à l'air libre. Les solvants manifestent donc une aptitude élevée, quant à provoquer une rupture cohésive au sein de la couche de peinture primaire.

- Les solvants les moins efficaces sont des composés aprotiques et apolaires, tels que les alcanes, ou des composés protiques et polaires, tels que le DMSO, les alcools et surtout l'eau. Les liquides les plus efficaces sont situés dans une région intermédiaire, correspondant à un paramètre de solubilité de Hildebrand voisin de 20 MPa^{1/2}.

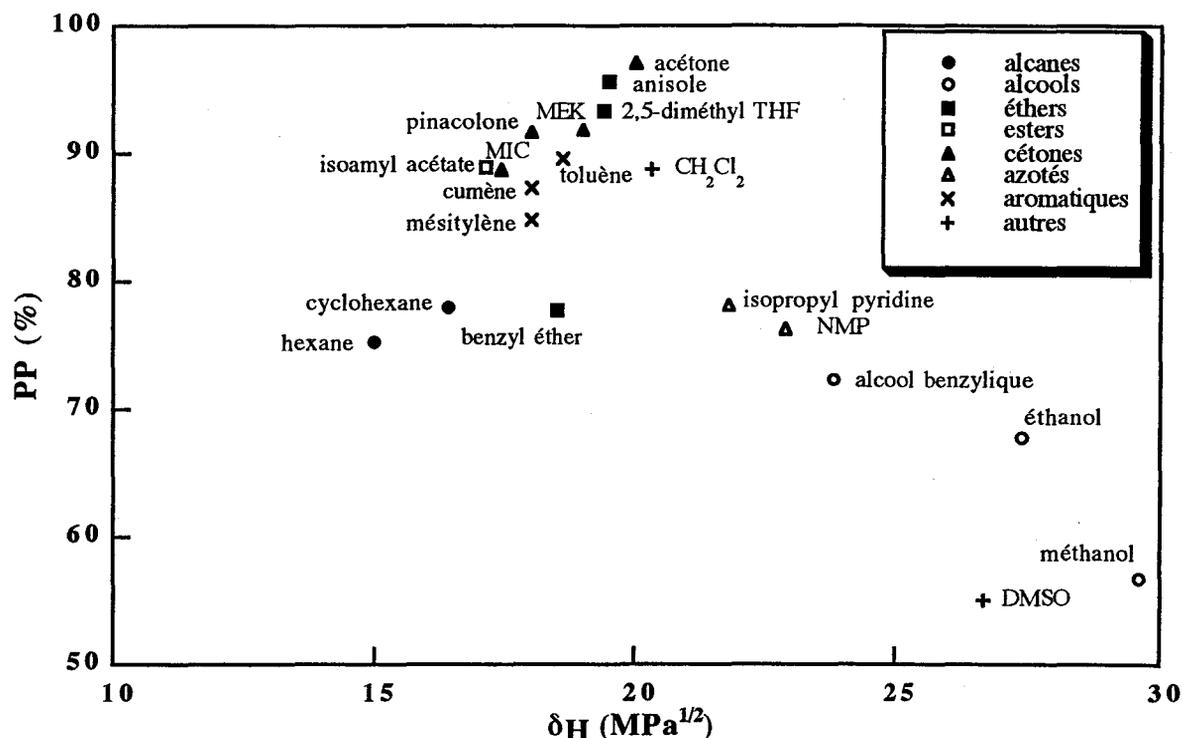


Figure 74 Pelage par voie humide de systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) : évolution du pouvoir pelant PP mesuré à $v = 5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand δ_H

La répartition des solvants sur la figure précédente démontre qu'il existe une forte corrélation entre le pouvoir pelant et le paramètre de solubilité de Hildebrand. De plus, les solvants qui sont les plus efficaces (acétone, anisole, 2,5-diméthyl THF, MEK et pinacolone) sont des composés qui se sont avérés aussi très efficaces, quant à provoquer la rupture de films de peinture primaire, lestés et immergés dans ces liquides (chapitre II). Par conséquent, nous avons choisi d'interpréter le phénomène de rupture cohésive au sein de la couche de peinture primaire, sur la base du mécanisme de dissolution observé en ce qui concerne les films libres de peinture primaire immergés dans un solvant.

Au cours d'un test de pelage, lorsqu'un solvant est introduit au niveau du front de rupture, il provoque la décohéation du film d'autant plus facilement que son affinité pour le liant polymère de la peinture est importante. Concrètement, même si on n'observe pas la dissolution totale du feuil pendant la durée d'un test de pelage, nous pensons que celle-ci est suffisante pour fragiliser le film, réduisant ainsi son énergie de cohésion.

Cette hypothèse est renforcée par les observations déduites de la figure 75. On montre ici

qu'une gaussienne décrit relativement bien l'évolution du pouvoir pelant en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand. Or, cette loi a déjà été utilisée avec succès pour modéliser, en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand, l'évolution d'une grandeur expérimentale reflétant l'affinité des solvants pour un polymère donné (voir chapitre II).

De plus, le maximum de la courbe de Gauss obtenue sur la figure est égal à $19,1 \text{ MPa}^{1/2}$, valeur très proche de $19,5 \text{ MPa}^{1/2}$ obtenue dans le chapitre II, en ce qui concerne le paramètre de solubilité de la peinture primaire.

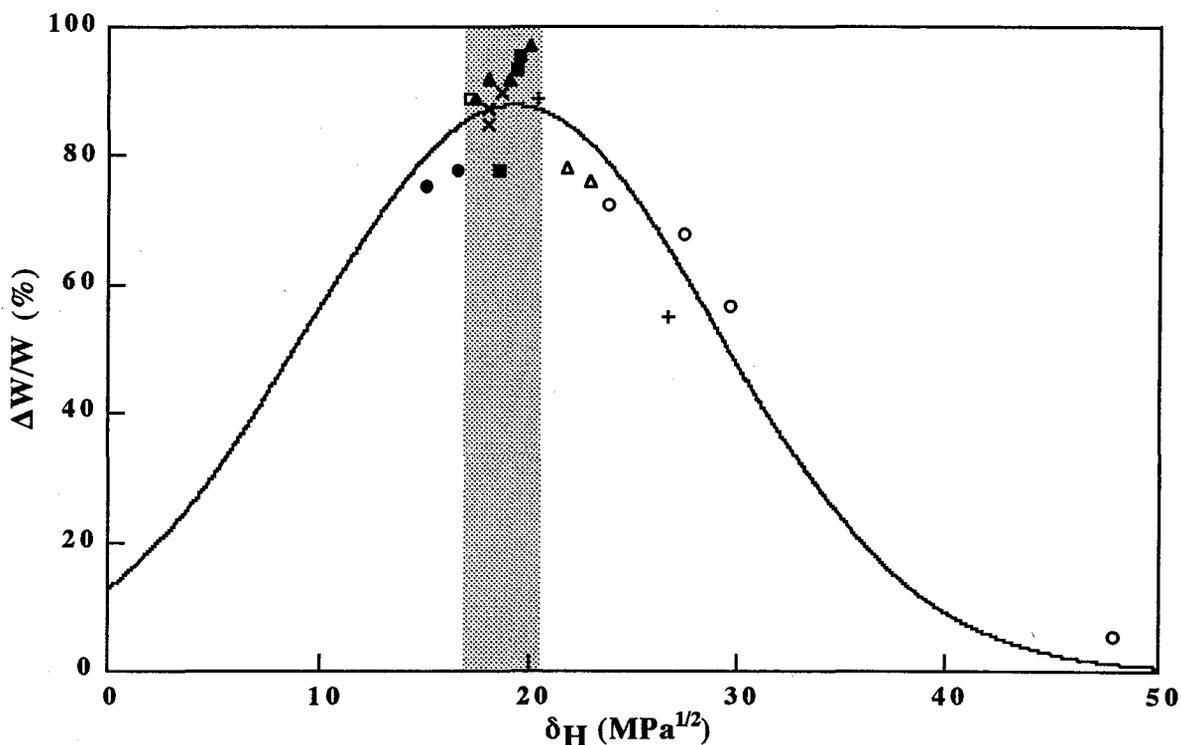


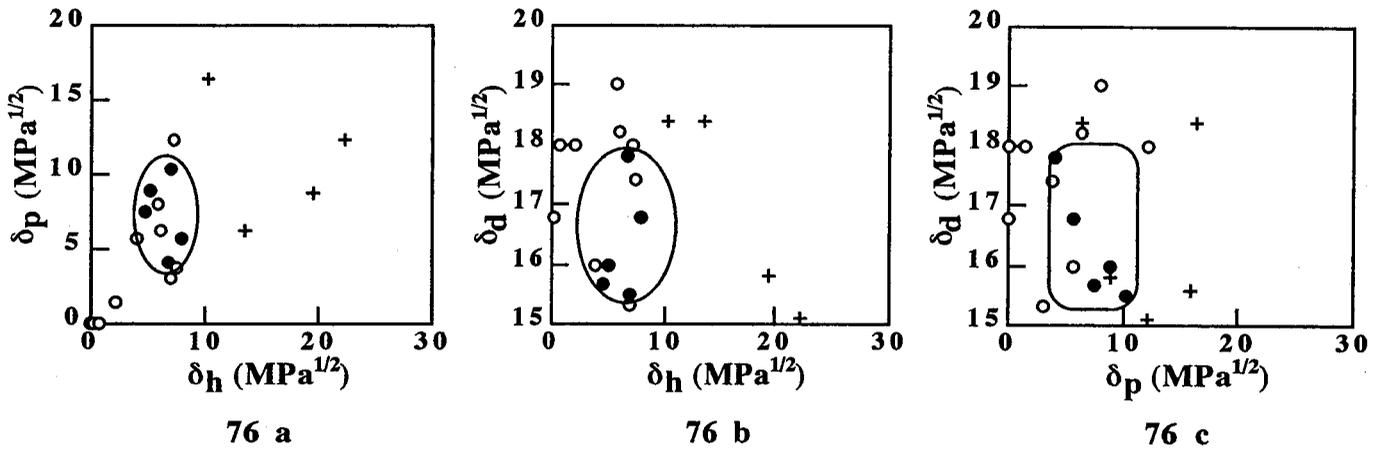
Figure 75 Pelage par voie humide de systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) : modélisation par une gaussienne de l'évolution du pouvoir pelant PP mesuré à $v = 5 \text{ mm.min}^{-1}$ en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand δ_H

III.3.2. Influence des paramètres de solubilité de Hansen

Nous avons ensuite cherché à préciser la localisation des solvants dont le pouvoir pelant est très élevé, en termes de paramètres de Hansen. A travers une représentation multiparamétrique (figures 76 a, b et c), nous avons choisi de distinguer trois ensembles de solvants : ceux dont le pouvoir pelant est très élevé ($90 \% < \text{PP}$), ceux dont le pouvoir pelant est important ($70 \% < \text{PP} < 90 \%$) et ceux dont le pouvoir pelant est modéré ($\text{PP} < 70 \%$).

Les intervalles de valeurs obtenus pour les paramètres de Hansen des solvants les plus efficaces, ont été reportés dans le tableau 25, aux côtés de ceux déterminés dans le chapitre II, et correspondant à la zone de solubilité de la peinture primaire. On observe d'une part une

bonne corrélation entre eux. D'autre part, les intervalles obtenus ici sont tous inclus dans les précédents, compte tenu du nombre moins élevé de solvants testés en pelage.



Figures 76 a, b et c : Pelage de systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) : représentation en coordonnées multiparamétriques de Hansen, de l'ensemble des solvants au pouvoir pelant très élevé (90 % < PP : ●), au pouvoir pelant important (70 % < PP < 90 % : ○) et au pouvoir pelant modéré (PP < 70 % : +)

	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_d (MPa ^{1/2})
Solvants conduisant à un temps de rupture inférieur à 100 secondes	2 - 10	0 - 10	12 - 20
Solvants au pouvoir pelant supérieur à 90 %	5 - 10	5 - 10	15,5 - 18

Tableau 25 Domaine de solubilité de la peinture primaire : intervalles de valeurs des paramètres de Hansen correspondant aux solvants conduisant à un temps de rupture inférieur à 100 secondes (tests de rupture sur des films libres en milieu humide), et aux solvants dont le pouvoir pelant est supérieur à 90 % (tests de pelage)

III.3.3. Affinité des solvants pour le film de peinture primaire : corrélation entre différentes méthodes de mesure

Enfin, nous avons voulu illustrer la relation étroite entre les phénomènes observés lors des tests de pelage par voie humide, d'une part, et au cours des tests de rupture de films libres en présence de solvants, d'autre part. Sur les figures 77 et 78 de la page suivante, nous avons représenté, en fonction du pouvoir pelant PP de chaque solvant, deux paramètres expérimentaux relatifs à l'affinité des deux peintures utilisées : le gonflement volumique à l'équilibre mesuré sur des films libres de la peinture externe, $G(\infty)$, et le temps de rupture mesuré sur des films libres de peinture primaire immergés dans un solvant, t_{rupt} . Ces paramètres ont été déterminés dans le chapitre II.

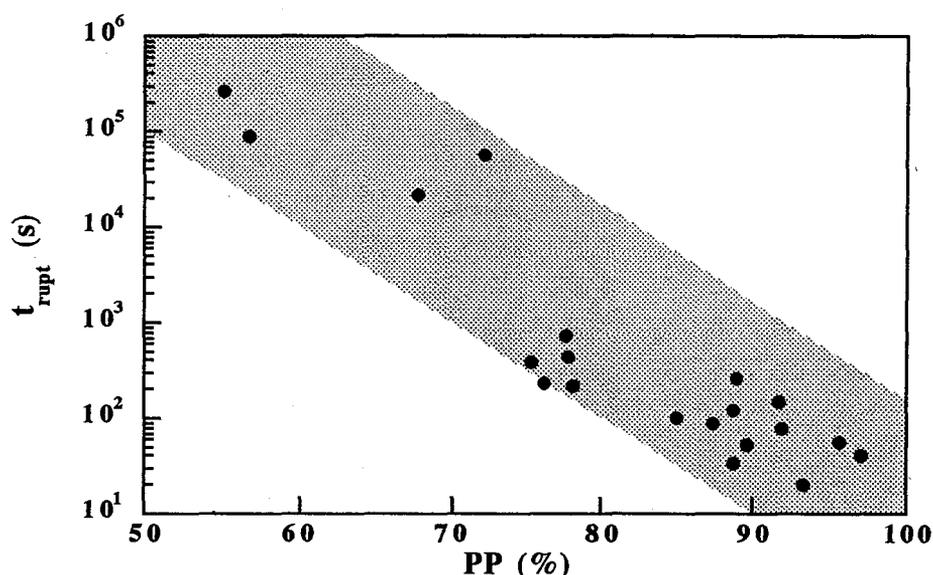


Figure 77 Evolution du temps de rupture, t_{rupt} mesuré sur des films libres de la peinture utilisée comme primaire d'adhésion dans les éprouvettes de pelage, en fonction du pouvoir pelant, PP, déterminé par des tests de pelage par voie humide sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique)

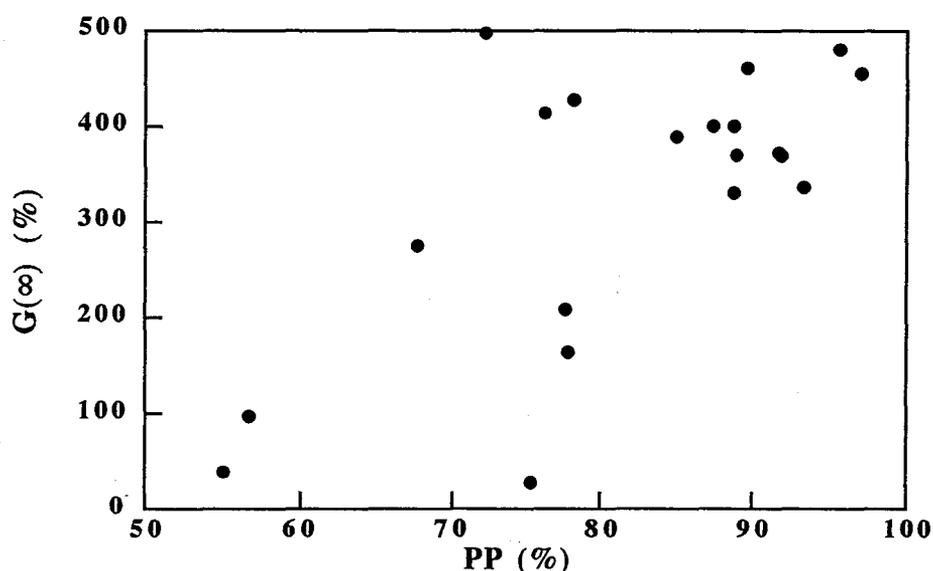


Figure 78 Evolution du gonflement volumique à l'équilibre, $G(\infty)$, mesuré sur des films libres de la peinture utilisée comme revêtement externe dans les éprouvettes de pelage, en fonction du pouvoir pelant, PP, déterminé par des tests de pelage par voie humide sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique)

Le graphique 77 permet de dégager une corrélation semi-quantitative entre les paramètres PP et t_{rupt} : plus le temps de rupture est élevé, plus le pouvoir pelant est faible, et inversement. Cette observation corrobore notre hypothèse, selon laquelle le pelage est induit par une rupture cohésive au sein du feuil de peinture primaire. Cette figure illustre donc la cohérence entre les

mesures réalisées sur les films libres de peinture primaire, lestés et immergés dans différents liquides, et celles établies lors des tests de pelage sur les assemblages support / primaire / couche de finition : toutes deux reflètent l'affinité des solvants pour le liant polymérique constitutif de la peinture primaire.

En revanche, la corrélation entre le gonflement volumique à l'équilibre et le pouvoir pelant est moins bonne, dans la mesure où les solvants qui manifestent un pouvoir pelant intermédiaire ($70 \% < PP < 80 \%$), possèdent des valeurs de $G(\infty)$ réparties sur un très large intervalle (de 10 à 500 %). On vérifie donc a posteriori que cette peinture n'est pas impliquée dans les mécanismes de pelage.

IV. PELAGE DE SYSTEMES AERONAUTIQUES : CAS DE LA RUPTURE ADHESIVE

Cette partie est consacrée au pelage de systèmes aéronautiques, constitués d'une couche de revêtement externe polyuréthane et d'un primaire d'adhésion époxy appliqué sur un support en aluminium. Nous nous sommes fixés les exigences suivantes :

- démontrer l'existence d'une énergie de pelage importante, caractéristique de la présence de liaisons adhésives à l'interface entre la couche de peinture primaire et l'aluminium;
- rechercher un solvant au pouvoir pelant relativement modéré, susceptible d'être associé à différents activateurs, pour tester l'efficacité de ceux-ci;
- interpréter l'ensemble de ces résultats sur la base de paramètres physico-chimiques.

IV.1. Systèmes (aluminium / époxy / polyuréthane) : pouvoir pelant de solvants purs

IV.1.1. Localisation de la rupture : effet du temps de séchage

Cherchant à nous rapprocher de la réalité, nous avons tout d'abord réalisé des éprouvettes sur lesquelles ont été appliquées les deux peintures. La couche de peinture polyuréthane a été appliquée 6 heures après la couche de peinture primaire époxy. Le temps de séchage des éprouvettes a été mesuré à partir de l'instant où la peinture polyuréthane a été appliquée.

Dans un premier temps, nous avons cherché à estimer l'influence du temps de séchage sur la localisation de la rupture au sein des assemblages. Pour ce faire, nous avons tenté de peler "manuellement" des éprouvettes caractérisées par divers temps de séchage. Les résultats correspondant apparaissent dans la partie expérimentale de ce chapitre.

Ils nous ont permis de dégager les enseignements suivants :

- Lorsque le temps de séchage est inférieur à une valeur estimée à environ 4500 minutes, les tests de pelage à l'air libre provoquent une rupture *adhésive*, à l'interface entre la couche de peinture primaire et l'aluminium (figure 79).
- Lorsque le temps de séchage est supérieur à 4500 minutes, il est impossible de réaliser un test de pelage. En effet, l'adhésion du film de peinture sur le support est telle, qu'on ne parvient pas à décoller le feuillet.

Nous avons réalisé des éprouvettes différentes, en déposant à une extrémité du support en aluminium un mince film de plastique, avant la mise en peinture (figure 79). De cette manière, après application des peintures et séchage, on dispose d'un film de peinture dont une extrémité n'est pas fixée sur le support. Même en procédant ainsi, lorsque le temps de séchage est supérieur à 4500 minutes, on ne parvient pas à amorcer le pelage : le film de peinture se rompt sans se décoller du support.

Nous en concluons que dans ce cas, *l'énergie d'adhésion du système film / support est supérieure à l'énergie de cohésion du film de peinture.*

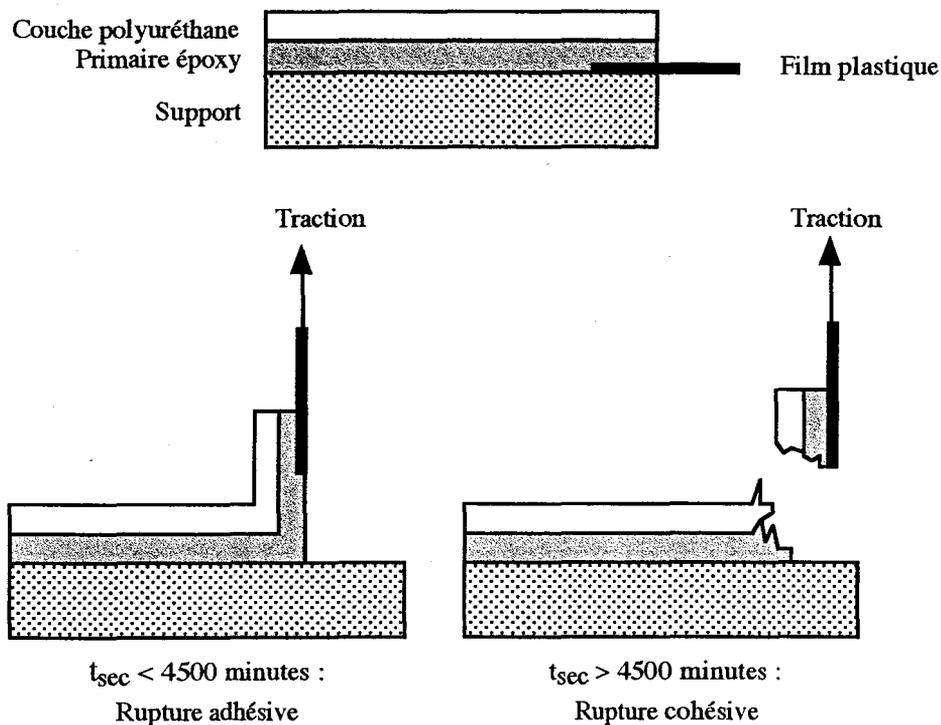


Figure 79 Effet du temps de séchage sur la rupture des assemblages : rupture adhésive ($t_{sec} < 4500$ minutes) et rupture cohésive ($t_{sec} > 4500$ minutes)

L'énergie adhésive de l'assemblage peinture / support augmentant avec le temps de séchage, nous avons choisi de réaliser l'ensemble de nos expériences sur des éprouvettes possédant le même temps de séchage. Ce temps a été fixé à 4000 minutes.

Néanmoins, on peut penser que si la quantité de liaisons adhésives augmente au cours du processus de séchage, leur nature reste inchangée. Nos résultats resteraient donc valables pour des systèmes vieilliss.

IV.1.2. Evolution des forces de pelage à l'air et en milieu humide

Nous avons réalisé des tests de pelage en présence de cinq solvants différents : le DMSO, l'anisole, le dichlorométhane, le méthanol et l'alcool benzylique. Ces liquides ont été choisis, car ils sont fréquemment utilisés dans la formulation de décapants ⁽⁹⁾. Le dichlorométhane et le méthanol sont couramment associés dans les anciens décapants à base de solvants chlorés; le DMSO et l'anisole constituent une des formulations de substitution préconisée par ELF ATOCHEM ⁽⁴⁷⁾; enfin, l'alcool benzylique est un des solvants principaux utilisés dans de nombreux décapants destinés au secteur aéronautique. Le mode opératoire est identique à celui adopté pour le pelage des systèmes bâtiment. Les vitesses de traction successives sont ici égales à 3, 10 et 30 mm.min⁻¹.

Sur la figure 80, nous avons représenté, en fonction de la vitesse, l'évolution de la force de pelage à sec, mesurée pour l'ensemble des éprouvettes testées (tous les résultats figurent en partie expérimentale). A titre comparatif, nous avons également représenté l'évolution de la force de pelage, déterminée sur toutes les éprouvettes représentatives des systèmes bâtiment étudiés précédemment.

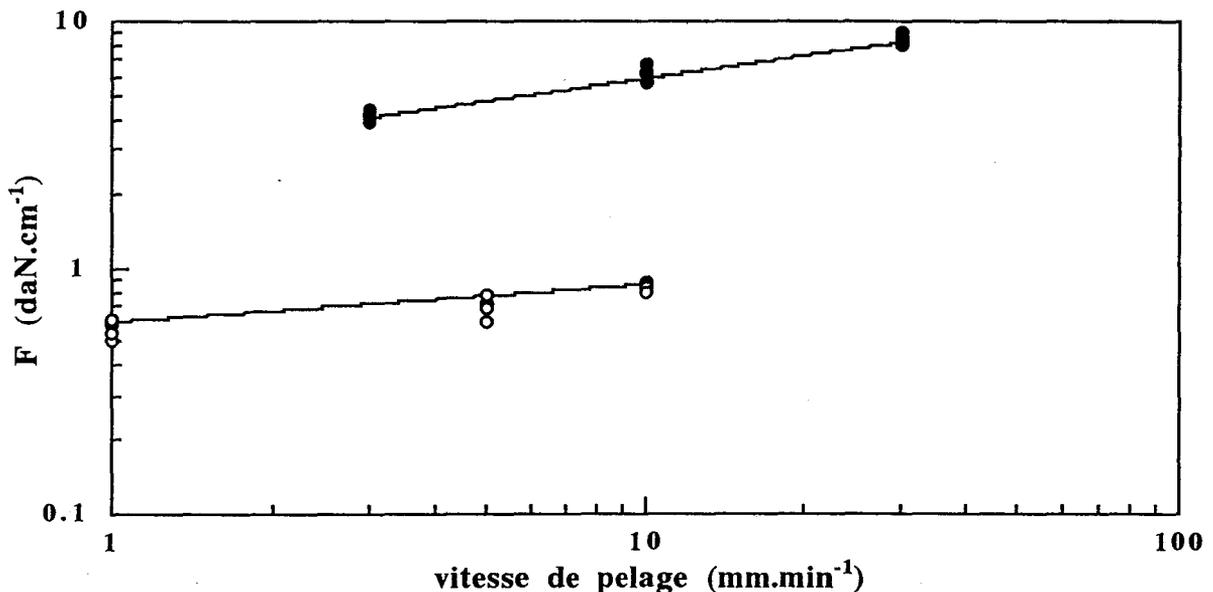
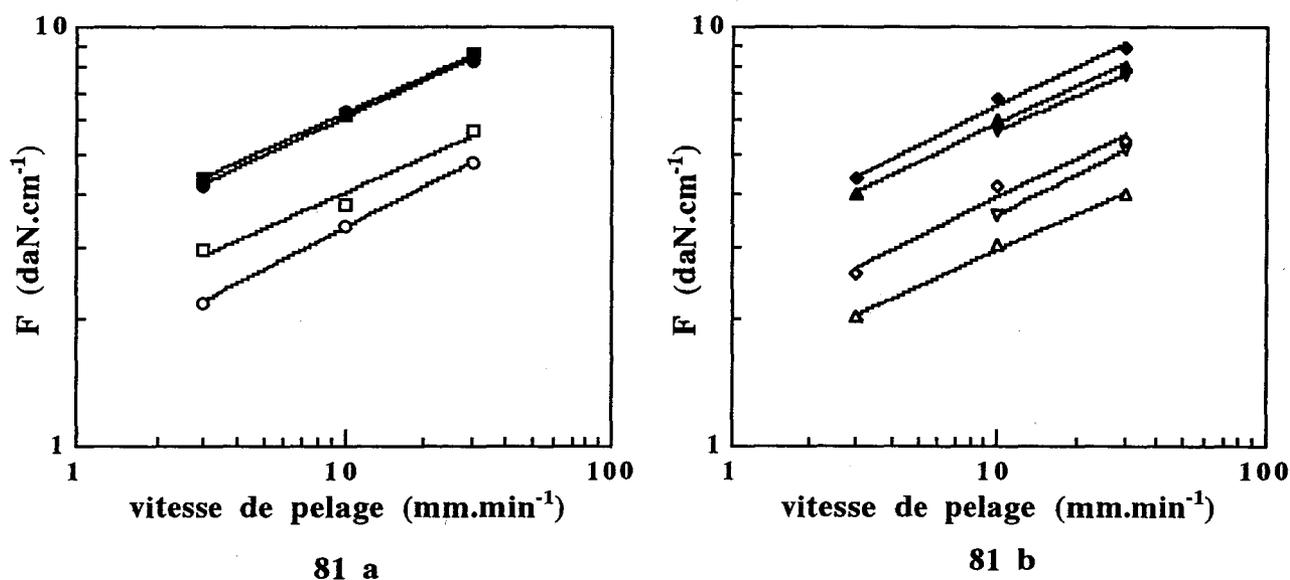


Figure 80 Evolution de la force moyenne de pelage à sec en fonction de la vitesse : systèmes bâtiment (O) et systèmes aéronautiques (●)

On vérifie ainsi la reproductibilité des éprouvettes, en terme de force de pelage à sec. Par ailleurs, comme pour les systèmes bâtiment, on observe une évolution linéaire de la force de pelage avec la vitesse de traction, en échelles logarithmiques. Enfin, la force de pelage nécessaire pour provoquer une rupture adhésive pour les systèmes aéronautique, est environ 10 fois plus élevée que la force de pelage provoquant une rupture cohésive au sein des systèmes bâtiment.

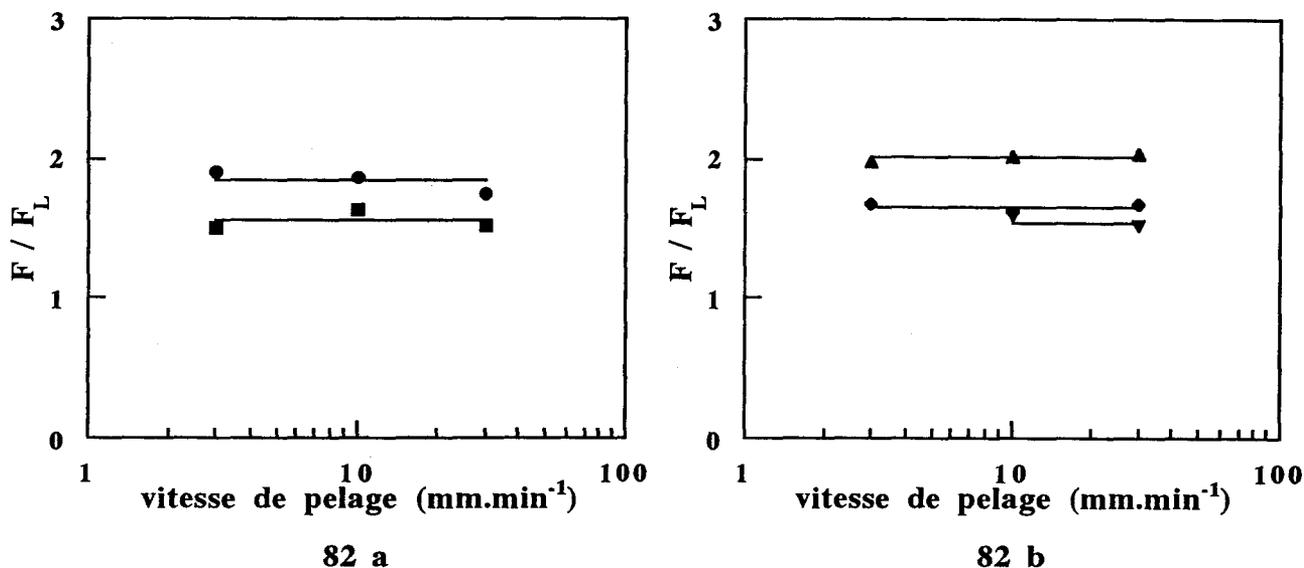
Sur les figures 81 a et b, nous avons représenté l'évolution de la force de pelage mesurée sur chaque éprouvette, à l'air libre et en présence d'un solvant donné. Pour ne pas surcharger le graphique, nous avons représenté les résultats sur deux diagrammes.



Figures 81 a et b Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / époxy / polyuréthane) : évolution de la force de pelage mesurée sur 5 éprouvettes :

- n°1 à sec (■) et en présence de dichlorométhane (□)
- n°2 à sec (●) et en présence de méthanol (○)
- n°3 à sec (▲) et en présence de DMSO (△)
- n°4 à sec (▼) et en présence d'anisole (▽)
- n°5 à sec (◆) et en présence d'alcool benzylique (◇)

On montre ainsi que chaque solvant testé agit en tant que promoteur de désadhésion : il facilite le décollement du film de peinture à l'interface entre la couche de peinture primaire et l'aluminium, ce qui se traduit par une diminution de la force de pelage en milieu humide. De plus, il existe un parallélisme satisfaisant entre les droites correspondant aux tests de pelage à l'air libre et en présence de solvant. Ceci signifie donc que le rapport F / F_L (soit W / W_L) est constant et indépendant de la vitesse de traction (figures 82 a et b).



Figures 82 a et b Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / époxy / polyuréthane) : évolution du rapport entre les forces de pelage à sec et en présence de solvant, F / F_L , pour le dichlorométhane (■), le méthanol (●), le DMSO (▲), l'anisole (▼) l'alcool benzylique (◆)

IV.1.3. Pouvoir pelant des solvants purs

A l'aide de la figure 82 qui fournit la valeur du rapport F / F_L , on peut déterminer le pouvoir pelant de chaque solvant, défini comme suit :

$$PP = \frac{\Delta W}{W} 100 = \frac{W - W_L}{W} 100 = \frac{F - F_L}{F} 100 = 1 - \frac{F_L}{F} 100 \quad (83)$$

On obtient ainsi $PP = 45 \%$ pour le méthanol.

Nous avons choisi de traiter à part le cas du méthanol, pour vérifier le caractère prédictif de la théorie de Schultz. Celle-ci propose une méthode de calcul du pouvoir pelant à partir des composantes polaire et dispersive des énergies de surface du support, du film de peinture, et de la tension superficielle du solvant utilisé (relations 78, 80 et 81). Les données nécessaires au calcul ont été reportées dans le tableau 26 de la page suivante. Elles ont été obtenues à partir de mesures d'angles de contact. Celles concernant la peinture époxy ont été mesurées par Valérie del Nero, au cours de la précédente thèse⁽²⁷⁾. Celles relatives au méthanol et aux supports en aluminium ont été déterminées par Schultz et Carre⁽⁹⁹⁾.

Les résultats obtenus montrent que la valeur calculée pour le pouvoir pelant, dépend fortement du traitement de surface subi par l'aluminium. Le subjectile se rapprochant le plus de nos supports traités par phosphochromatation est celui qui a subi un traitement par phosphatation : c'est aussi celui pour lequel on obtient la valeur théorique (75 %) la plus éloignée de notre valeur expérimentale (45 %) !

	Méthanol	Peinture époxy	Support en aluminium traité par :		
			Dégraissage à l'hexane	Phosphatation	Anodisation
γ (mN.m ⁻¹)	22,6	50,9	49,5	151,5	169
γ^D (mN.m ⁻¹)	15,2	41,8	42	150	125
γ^P (mN.m ⁻¹)	7,4	9,1	7,5	1,5	44
$W^0 = W_{\text{EPOXY/ALU}}$ (mN.m ⁻¹)			100	166	185
$\Delta W^0 = W_{\text{MEOH/ALU}} + W_{\text{MEOH/EPOXY}} - 2\gamma_{\text{MEOH}}$ (mN.m ⁻¹)			30	124	88
PP = $\Delta W^0 / W^0 \cdot 100$ (%)			30	75	48

Tableau 26 Calcul du pouvoir pelant théorique d'après la méthode de Schultz ⁽⁹⁶⁻¹⁰³⁾: énergie réversible d'adhésion peinture / support, W^0 , variation de l'énergie réversible d'adhésion en présence de méthanol, ΔW^0 , et pouvoir pelant du méthanol, PP
(de façon générale, les termes W_{XY} sont donnés par : $W_{XY} = 2(\gamma_{XY}^D)^{1/2} + 2(\gamma_{XY}^P)^{1/2}$)

Les différences entre valeurs théorique et expérimentale peuvent s'expliquer par trois raisons :

- Les valeurs des tensions de surface sont déterminées expérimentalement : Schultz estime que l'erreur moyenne sur ces valeurs est de 10 % ⁽⁹²⁾.
- La peinture et le support ne sont pas ceux que nous avons utilisés.
- De façon plus générale, l'approche de Schultz s'appuie sur la théorie thermodynamique de l'adhésion, et ne prend pas en compte les autres modèles existant (tels que la possibilité d'une adhésion chimique entre le film époxy et l'aluminium).

Par conséquent, nous avons choisi d'interpréter nos résultats autrement : à partir de la polarité des solvants, telle que peut en rendre compte, par exemple, le paramètre de solubilité de Hansen δ_p . Les valeurs obtenues pour le pouvoir pelant ont été reportées par ordre décroissant dans le tableau 27 de la page qui suit. Le DMSO et le méthanol apparaissent comme étant les plus efficaces, alors que l'alcool benzylique, le dichlorométhane et l'anisole possèdent une efficacité modérée.

Plus la polarité d'un solvant est élevée, plus celui-ci est susceptible de rompre les liaisons adhésives à l'interface peinture / subjectile. Lallier explique ainsi le rôle joué par le méthanol et le DMSO dans les décapants pour peinture, ces solvants étant capables grâce à leur polarité importante et à leur aptitude à créer des liaisons hydrogènes, de rompre des liaisons ioniques et hydrogènes ⁽⁴⁷⁾.

Solvants	PP (%)	δ_p (MPa ^{1/2})
DMSO	50	16,0
Méthanol	45	12,0
Alcool benzylique	39	6,2
Dichlorométhane	35	6,2
Anisole	34	4,0

Tableau 27 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / époxy / polyuréthane) par des solvants purs : pouvoir pelant PP et valeur du paramètre de solubilité de Hansen δ_p

Les résultats obtenus avec l'alcool benzylique présentent un intérêt particulier. Le pouvoir pelant de ce solvant est modéré. De plus, l'alcool benzylique est un "bon solvant" pour une large majorité d'autres molécules organiques, de part ses paramètres de solubilité intermédiaires ($\delta_p = 6,2$, $\delta_p = 13,4$, $\delta_p = 18$ MPa^{1/2}). Il constitue donc un candidat idéal, en vue d'être associé à d'autres composés (tels que des acides) dont on veut tester l'efficacité. En effet, plutôt que de tester désormais les composés purs, nous proposons de les associer en faible proportion à l'alcool benzylique, et d'observer leur influence sur le pouvoir pelant du mélange. Cette démarche s'apparente à la recherche d'activateurs du décapage.

IV.2. Systèmes (aluminium / époxy) :

pouvoir pelant de mélanges alcool benzylique / cosolvant

Les éprouvettes testées ici sont constituées du support en aluminium sur lequel nous n'avons appliqué que la couche de peinture époxy. Les expériences précédentes ayant démontré que la séparation des assemblages intervient à l'interface entre ces deux matériaux, nous avons choisi de ne pas appliquer la couche de revêtement polyuréthane. L'objectif de cette partie consiste à quantifier, dans un premier temps, l'influence du temps de séchage sur la force de pelage à sec. Par la suite, nous avons vérifié que l'emploi de l'alcool benzylique (ABY) conduit aux mêmes pouvoirs pelants que celui déterminé auparavant. Nous avons alors examiné l'efficacité de différents mélanges ABY / cosolvant (90 / 10 en volume), et élaboré une méthode de calcul du pouvoir pelant qui tient compte de l'effet du temps de séchage. Enfin, nous avons interprété nos résultats sur la base de différents paramètres physico-chimiques, qui reflètent le caractère acido-basique ou la polarité des mélanges testés.

IV.2.1. Analyse de la force de pelage à sec : effet du temps de séchage

Comme précédemment, nous avons effectué des tests de pelage à l'air libre, sur des éprouvettes caractérisées par différents temps de séchage.

Lorsque le temps de séchage est supérieur à 5000 minutes environ, on ne peut plus

décoller le film de peinture de son support : son énergie adhésive est supérieure à son énergie de cohésion. Dans le cas des éprouvettes recouvertes de la couche de peinture polyuréthane, nous avons déjà montré que ce temps critique est égal à 4500 minutes. Si on lui ajoute les 360 minutes (6 heures) qui correspondent à la durée de séchage du primaire, avant application de la couche externe polyuréthane, on obtient un temps de séchage critique de 4860 minutes, soit une valeur très proche de celle obtenue ici.

Pour des temps de séchage inférieurs à 1500 minutes, le pelage est impossible car la peinture n'est pas encore sèche au niveau de l'interface avec l'aluminium.

En revanche, pour des temps de séchage intermédiaires, les tests de pelage conduisent à une rupture adhésive entre la couche de peinture et l'aluminium. La figure 83 représente l'évolution de la force de pelage à sec mesurée à $v = 3, 10$ et 30 mm.min^{-1} sur plusieurs éprouvettes, en fonction du temps de séchage de celles-ci. A chaque vitesse, on montre que la force de pelage augmente de manière linéaire avec le temps de séchage. On illustre ainsi de manière quantitative l'effet du temps de séchage sur l'énergie de séparation des assemblages. Nous pensons que ce phénomène s'explique par la formation progressive des liaisons adhésives entre la peinture et le support, au cours du processus de séchage.

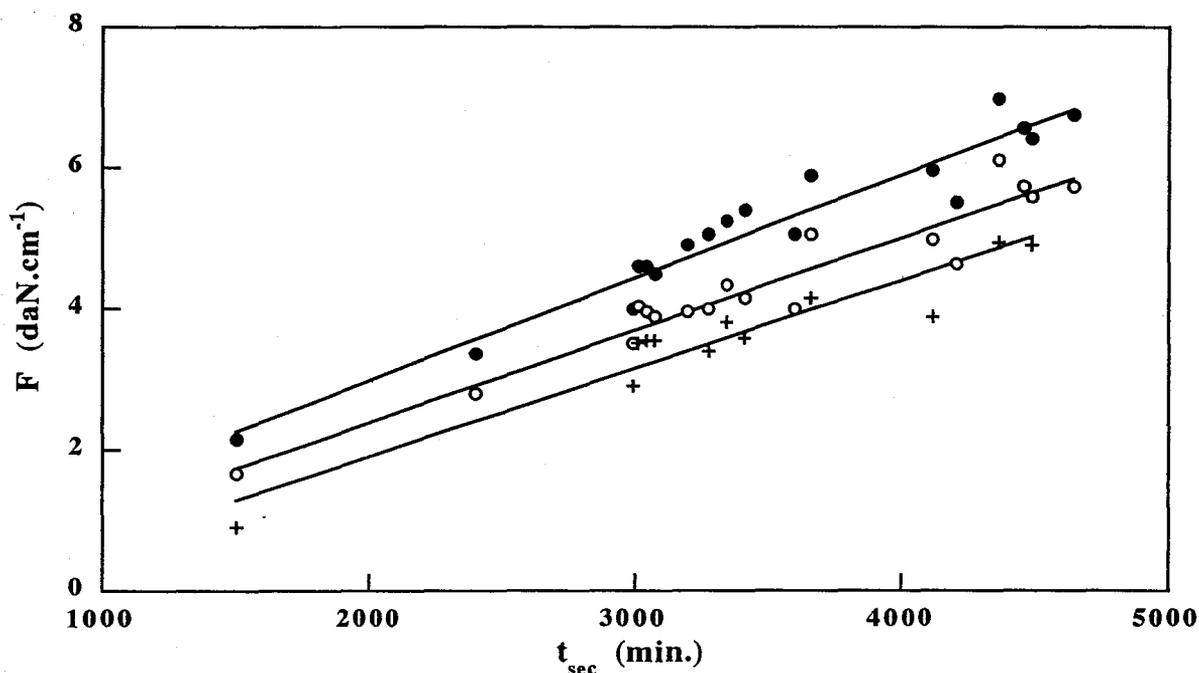


Figure 83 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / époxy) : évolution de la force de pelage à sec en fonction du temps de séchage à $v = 3, 10, 30 \text{ mm.min}^{-1}$ (+, O, ●)

L'évolution de l'énergie d'adhésion du film de peinture époxy sur l'aluminium, et celle de son énergie de cohésion, ont été représentées de manière schématique sur la figure 84 de la page suivante. On met ainsi en évidence l'intervalle de temps, pour lequel les tests de pelage conduisent à une rupture adhésive entre la peinture époxy et le support en aluminium.

Par conséquent, nous avons choisi de procéder aux tests de pelage sur des éprouvettes dont le temps de séchage est compris entre 1500 et 4500 minutes.

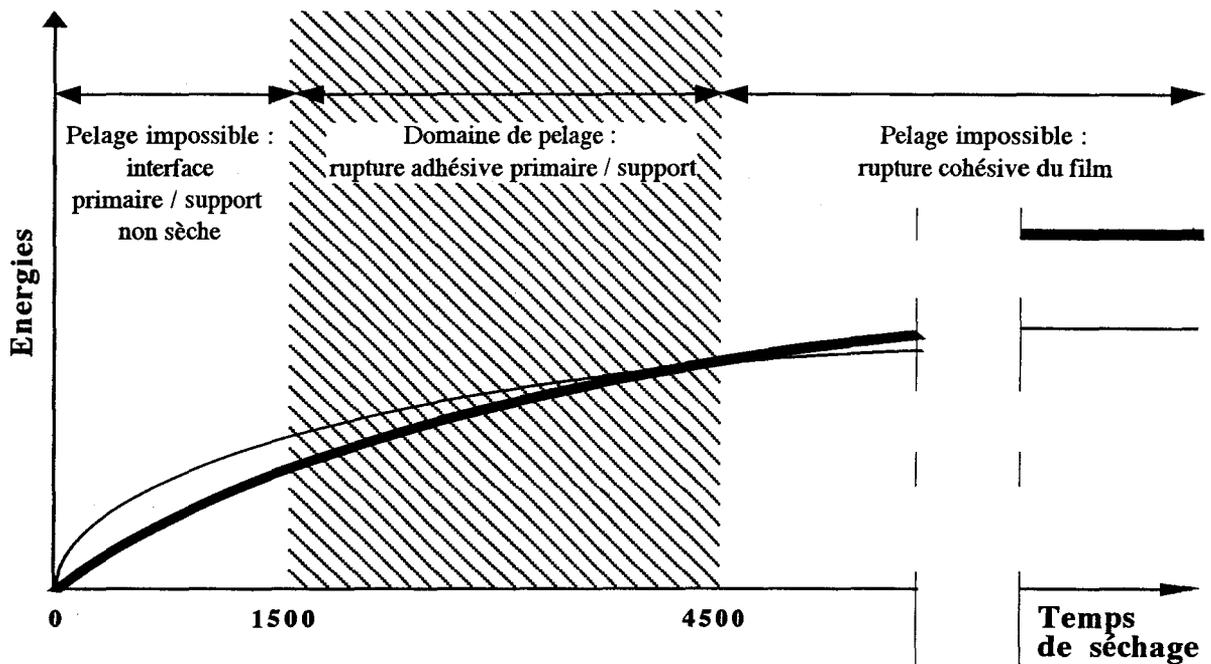


Figure 84 Evolution schématique des énergies adhésive (—) et cohésive (---) du film de peinture époxy appliqué sur l'aluminium : mise en évidence de la zone "utile" de pelage

IV.2.2. Analyse de la force de pelage en milieu humide (cas de l'ABY) : effet du temps de séchage

Nous nous sommes également intéressés à l'influence du temps de séchage, sur l'évolution de la force de pelage en milieu humide. Le solvant que nous avons retenu pour ces tests est l'alcool benzylique. La figure 85 a, représente l'évolution des forces de pelage à sec et en milieu humide, mesurées sur deux éprouvettes caractérisées par des temps de séchage très différents (1500 et 4040 minutes).

On vérifie que l'évolution de la force de pelage est linéaire avec la vitesse, en échelle bilogarithmique. De plus, pour un temps de séchage donné, la droite correspondant aux mesures à l'air libre est parallèle à celle correspondant aux mesures en présence de solvant. Par conséquent, le rapport entre les forces de pelage à sec et en milieu humide est indépendant de la vitesse de pelage (figure 85 b). Néanmoins, ce rapport n'est pas le même pour les deux éprouvettes. Le calcul du pouvoir pelant à partir de l'équation 83 fournit les valeurs suivantes :

$$PP = 48,7 \text{ pour l'éprouvette 1 (} t_{\text{sec}} = 1500 \text{ minutes)}$$

$$PP = 40,5 \text{ pour l'éprouvette 2 (} t_{\text{sec}} = 4040 \text{ minutes)}$$

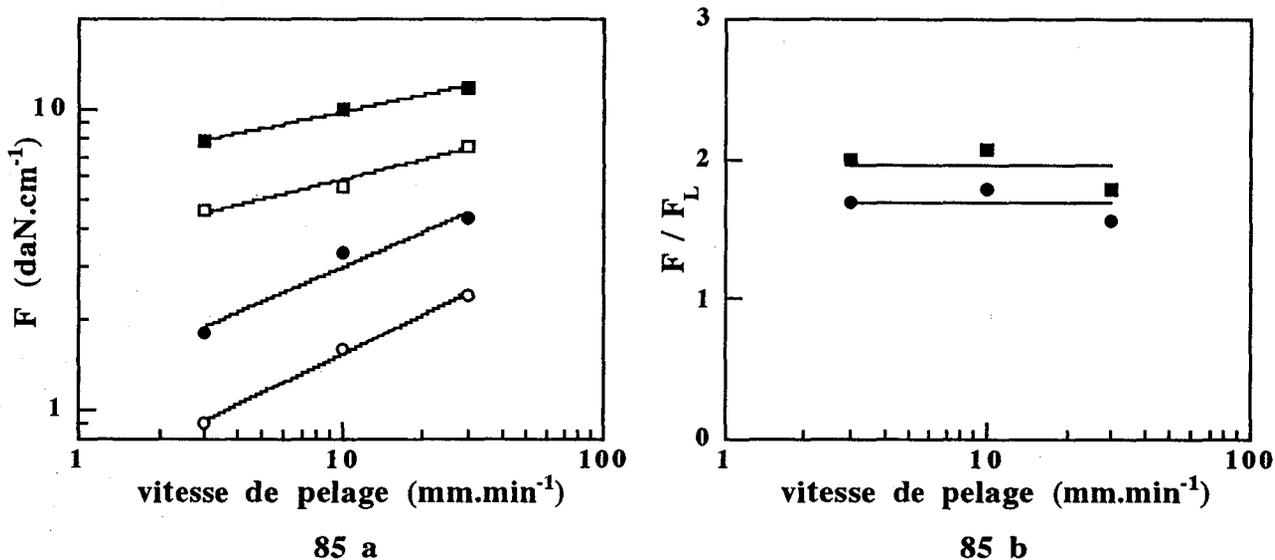


Figure 85 a Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / primaire époxy) : évolution des forces de pelage en fonction de la vitesse pour les éprouvettes

n°1 ($t_{sec} = 1500$ minutes), à l'air (●) et en présence d'ABY (○)

n°2 ($t_{sec} = 4040$ minutes), à l'air (■) et en présence d'ABY (□)

Figure 85 b Evolution du rapport F / F_L pour les éprouvettes

n°1 ($t_{sec} = 1500$ minutes) (■)

n°2 ($t_{sec} = 4040$ minutes) (●)

Le pouvoir pelant de l'alcool benzylique dépend donc du temps de séchage. Nous l'avons calculé en réalisant des tests sur plusieurs autres éprouvettes, de manière à représenter son évolution en fonction du temps de séchage (figure 86).

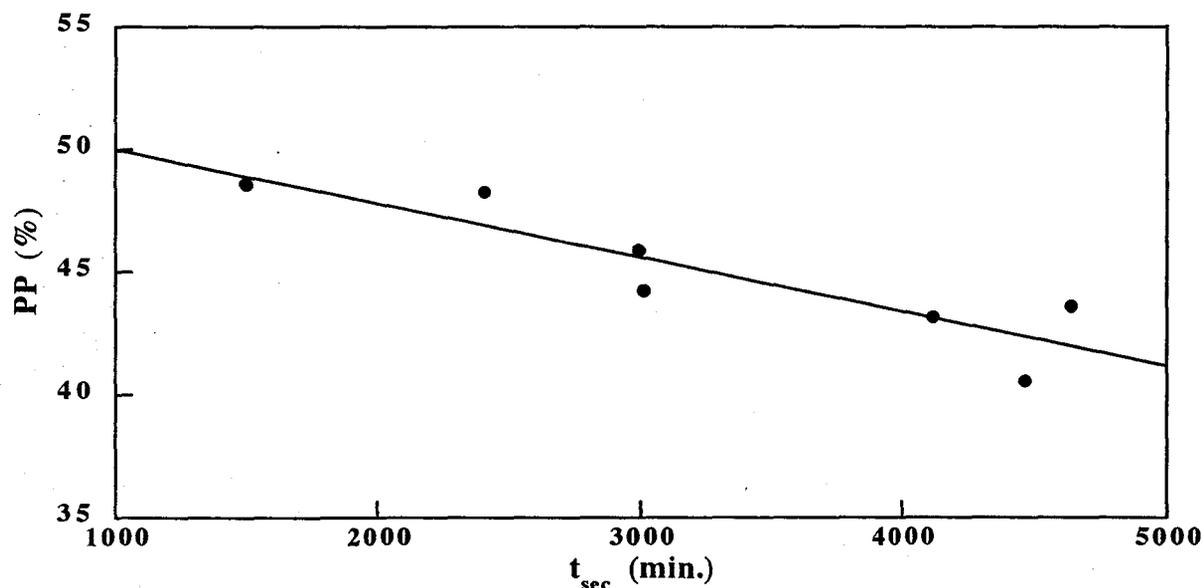


Figure 86 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / époxy) : évolution du pouvoir pelant de l'alcool benzylique en fonction du temps de séchage

On montre ainsi que le pouvoir pelant de l'alcool benzylique diminue avec le temps de séchage. Nous avons attribué ce phénomène à la création d'un nombre croissant de liens chimiques entre le film de peinture et le support, au cours du processus de séchage. Ces liaisons, énergétiquement plus fortes que les liaisons physiques, ne peuvent être rompues par l'alcool benzylique. De plus, on obtient par extrapolation à 4860 minutes un pouvoir pelant égal à 41 %. Ce temps correspond au temps de séchage de la peinture époxy, appliquée sur les précédents systèmes aéronautiques (équipés de la peinture polyuréthane), à l'instant où ils ont subi les tests de pelage. Pour ces derniers, nous avons obtenu pour l'ABY une valeur du pouvoir pelant très proche : 39 %.

IV.2.3. Analyse de la force de pelage en milieu humide : mélange ABY / NMP

Cette partie est consacrée à l'étude des mélanges ABY / cosolvant. Son objectif consiste à mettre en évidence l'effet du cosolvant sur le pouvoir pelant de l'alcool benzylique, et à le quantifier au moyen d'une grandeur, calculable à partir des données fournies par les tests de pelage. Nous avons explicité cette méthode dans le cas particulier du mélange ABY / NMP.

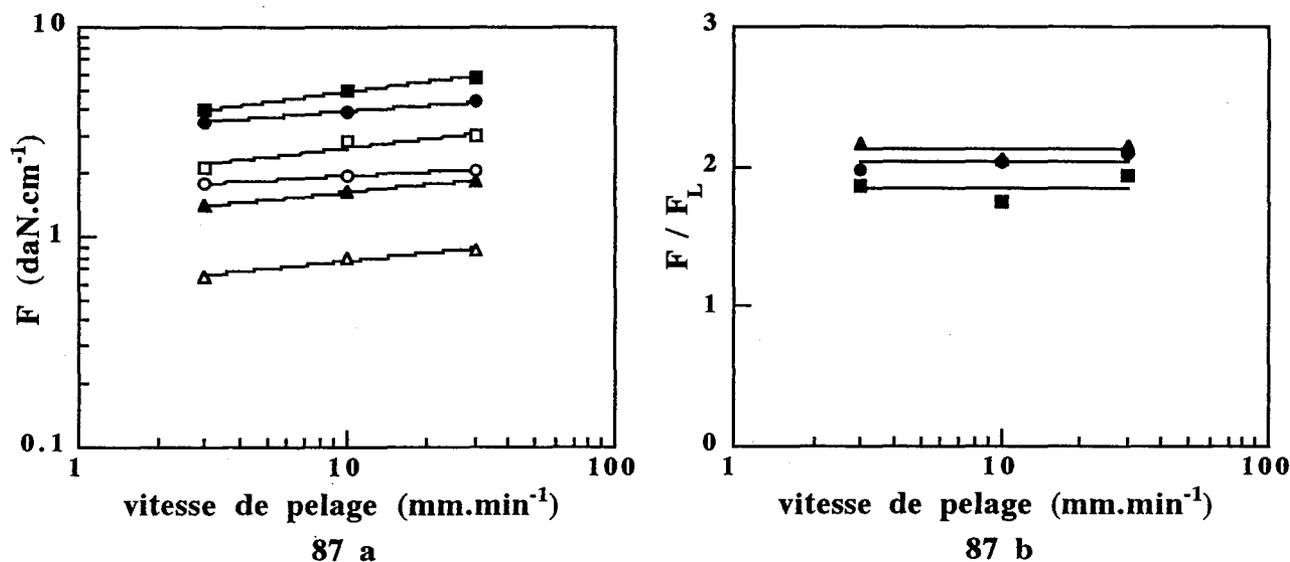


Figure 87 a Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / primaire époxy) : évolution des forces de pelage en fonction de la vitesse pour les éprouvettes

n°1 ($t_{sec} = 1700$ minutes), à l'air (\blacktriangle) et en présence du mélange ABY / NMP 90 / 10 (\triangle)

n°2 ($t_{sec} = 3045$ minutes), à l'air (\bullet) et en présence du mélange ABY / NMP 90 / 10 (\circ)

n°3 ($t_{sec} = 4045$ minutes), à l'air (\blacksquare) et en présence du mélange ABY / NMP 90 / 10 (\square)

Figure 87 b Evolution du rapport F / F_L pour les éprouvettes

n°1 ($t_{sec} = 1700$ minutes) (\blacktriangle)

n°2 ($t_{sec} = 3045$ minutes) (\bullet)

n°2 ($t_{sec} = 4045$ minutes) (\blacksquare)

Trois éprouvettes présentant des temps de séchage différents ont été pelées à l'air libre et en présence du mélange. La figure 87 a de la page précédente, représente l'évolution des forces de pelage à sec et en milieu humide en fonction de la vitesse.

On vérifie, pour chaque éprouvette, le parallélisme entre les droites traduisant l'évolution de la force de pelage dans les deux milieux. On peut alors tracer le rapport F / F_L en fonction de la vitesse de pelage (figure 87 b). Cette quantité est indépendante de la vitesse, mais diffère selon le temps de séchage des éprouvettes.

Le calcul à partir de la relation 83 du pouvoir pelant du mélange ABY / NMP, $PP_{ABY/NMP}$, fournit les valeurs suivantes :

$$PP_{ABY/NMP} = 53 \% \text{ pour l'éprouvette 1 (} t_{\text{sec}} = 1700 \text{ minutes)}$$

$$PP_{ABY/NMP} = 50 \% \text{ pour l'éprouvette 2 (} t_{\text{sec}} = 3045 \text{ minutes)}$$

$$PP_{ABY/NMP} = 46 \% \text{ pour l'éprouvette 3 (} t_{\text{sec}} = 4045 \text{ minutes)}$$

La figure 86 permet de comparer ces valeurs à celles obtenues pour l'ABY pur, à des temps de séchage identiques :

$$PP_{ABY} = 48 \% \text{ pour l'éprouvette 1 (} t_{\text{sec}} = 1700 \text{ minutes)}$$

$$PP_{ABY} = 45,5 \% \text{ pour l'éprouvette 2 (} t_{\text{sec}} = 3045 \text{ minutes)}$$

$$PP_{ABY} = 42,5 \% \text{ pour l'éprouvette 3 (} t_{\text{sec}} = 4045 \text{ minutes)}$$

Pour les trois temps de séchage, on a donc $PP_{ABY/NMP} > PP_{ABY}$. La NMP se comporte donc comme un activateur de la désadhésion du film. Nous proposons de quantifier l'effet du cosolvant sur le pouvoir pelant de l'alcool benzylique pur, grâce à la formule suivante :

$$\Delta PP_{ABY/NMP} = \frac{PP_{ABY/NMP} - PP_{ABY}}{PP_{ABY}} 100 (\%) \quad (84)$$

Le terme $\Delta PP_{ABY/NMP}$ traduit l'augmentation relative du pouvoir pelant de l'ABY pur, PP_{ABY} , consécutive à l'introduction de NMP. Nous avons choisi de le définir sous l'expression : *pouvoir pelant partiel de la NMP*. La différence $PP_{ABY/NMP} - PP_{ABY}$, qui représente l'augmentation brute du pouvoir pelant de l'ABY, peut être visualisée sur la figure 88 de la page suivante.

Le paramètre $\Delta PP_{ABY/NMP}$, tel qu'il est défini par l'équation (84) ne dépend que faiblement du temps de séchage :

$$\Delta PP_{ABY/NMP} = 10,4 \% \text{ pour l'éprouvette 1 (} t_{\text{sec}} = 1700 \text{ minutes)}$$

$$\Delta PP_{ABY/NMP} = 9,9 \% \text{ pour l'éprouvette 2 (} t_{\text{sec}} = 3045 \text{ minutes)}$$

$$\Delta PP_{ABY/NMP} = 8,2 \% \text{ pour l'éprouvette 3 (} t_{\text{sec}} = 4045 \text{ minutes)}$$

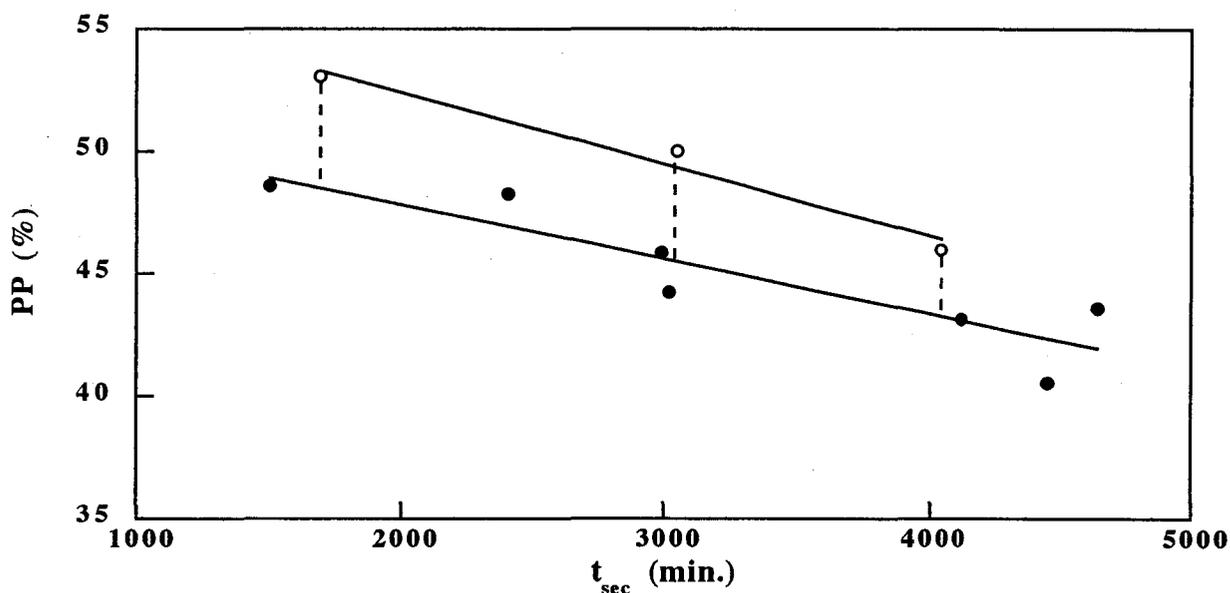


Figure 88 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / primaire époxy) : évolution du pouvoir pelant de l'ABY pur (●) et du pouvoir pelant du mélange ABY / NMP (○), en fonction du temps de séchage des éprouvettes

IV.2.3. Mélanges ABY / cosolvant : effet d'activation du cosolvant

Nous avons testé d'autres mélanges ABY / cosolvant (90 / 10 en volume) sur des éprouvettes caractérisées par des temps de séchage divers. Les solvants retenus ont été les suivants :

- *L'anisole, le dichlorométhane, la NMP et le DMSO :*
ce sont des solvants utilisés fréquemment en décapage peinture, en tant que constituant principal ou secondaire des formulations.
- *Le pyrrole et le N-méthylpyrrole :*
au même titre que la NMP, il s'agit de composés azotés dont nous avons déjà mis en évidence l'efficacité, en ce qui concerne le gonflement du film.
- *Le benzaldéhyde :*
il s'agit d'un des composés dont l'efficacité avait été mise en évidence par Valérie del Nero au cours du travail de thèse précédent. Il s'était révélé particulièrement efficace pour décapier des peintures très résistantes (époxy et polyuréthane).
- *L'eau, l'eau oxygénée et la soude :*
ils sont utilisés en tant que solvant principal (eau) ou activateur. Compte tenu de leur faible solubilité dans l'alcool benzylique, ils n'ont été associés à celui-ci qu'à raison de 4 % en volume.
- *La monoéthanolamine (MEA), et la triéthanolamine (TEA) d'une part, et les acides benzoïque et formique d'autre part :*
ils sont connus comme étant des activateurs du décapage, de nature basique et acide.

Chaque mélange ABY / cosolvant n'a été testé que sur une seule éprouvette, caractérisée par son temps de séchage. Nous avons ensuite calculé la valeur du paramètre $\Delta PP_{ABY/cosolv}$ pour chaque cosolvant testé. En première approximation, et compte tenu de ce que nous avons montré en ce qui concerne l'association ABY / NMP, nous avons considéré que le temps de séchage avait peu d'influence sur cette quantité. La quantité $\Delta PP_{ABY/cosolv}$ constitue donc une mesure de l'efficacité des cosolvants étudiés.

La valeur du paramètre $\Delta PP_{ABY/cosolv}$ a été représentée sur la figure 89 pour l'ensemble des cosolvants testés.

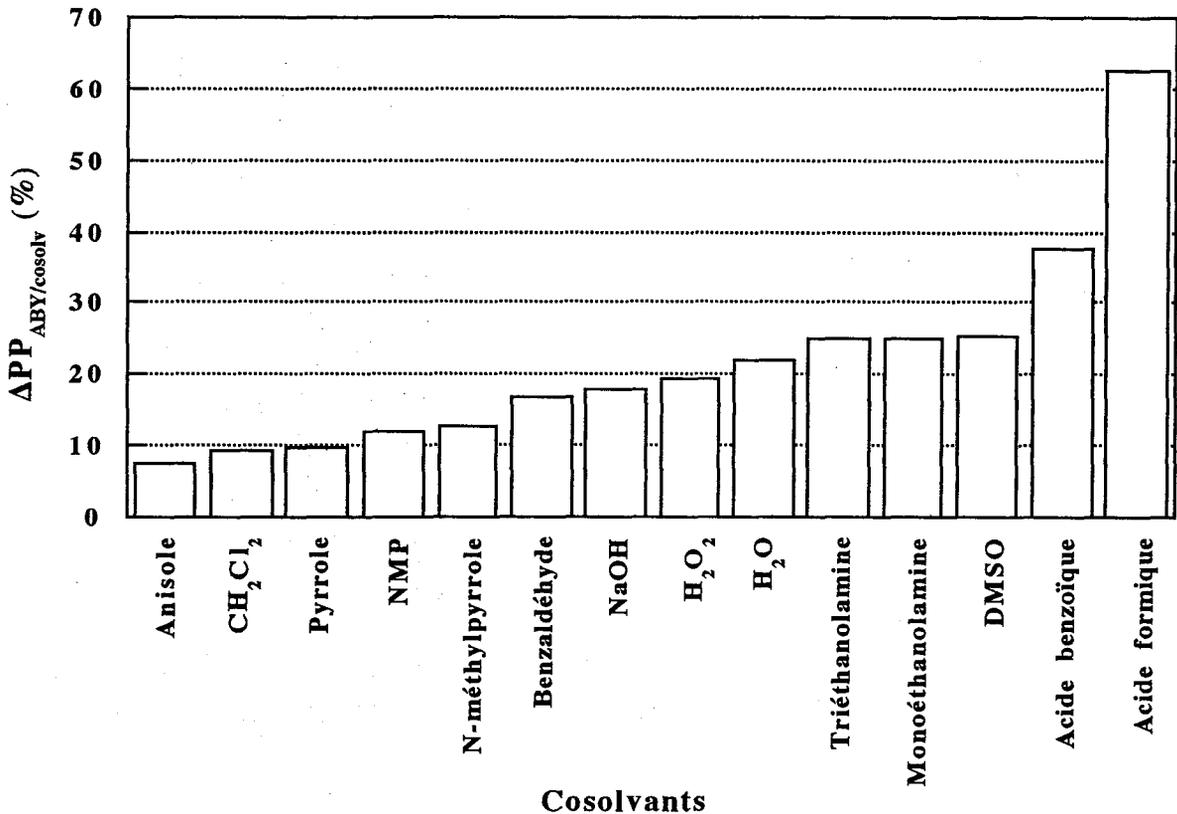


Figure 89 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / primaire époxy) par des mélanges ABY / cosolvant (90 / 10) : pouvoir pelant partiel des cosolvants

La figure nous fournit les informations suivantes :

- Tous les cosolvants agissent en tant qu'activateurs, puisqu'ils augmentent le pouvoir pelant de l'alcool benzylique pur ($\Delta PP_{ABY/cosolv} > 0$).
- Parmi eux, les composés utilisés en tant qu'activateurs acides dans les décapants (acides benzoïque et formique) s'avèrent les plus efficaces, l'efficacité des activateurs basiques étant moindre.
- Les composés azotés (NMP, pyrrole et N-méthylpyrrole) n'augmentent que faiblement le pouvoir pelant de l'alcool benzylique. Par conséquent, leur rôle essentiel dans les formulations décapantes reste la solubilisation du liant polymérique de la peinture, et non la rupture des liaisons adhésives avec le support.

- Enfin, tous les solvants classiques à l'exception du DMSO (anisole, dichlorométhane) s'avèrent être des activateurs peu efficaces, quant au phénomène de désadhésion.
- Le DMSO, en revanche, est relativement efficace, puisqu'il se situe devant tous les autres solvants testés, mis à part les acides. Ce résultat est remarquable, car en ce qui concerne les autres étapes unitaires du décapage (gonflement, dissolution et diffusion), le DMSO n'avait démontré que des qualités très médiocres.

IV.2.4. Effet d'activation : interprétation en fonction du caractère acido-basique et de la polarité des mélanges

Dans un premier temps, nous avons cherché à expliquer les valeurs de $\Delta PP_{ABY/cosolv}$ à partir du caractère acido-basique des liquides testés en association avec l'alcool benzylique, en utilisant les valeurs du pK_a (tableau 28) ⁽¹⁰⁷⁾.

Solvants	pK_a	ET_{30}^N
Acide benzoïque	3,75	-
Acide formique	4,2	0,728
Alcool benzylique	-	0,608
Anisole	4,3	0,22
Benzaldéhyde	-	-
CH ₂ Cl ₂	-	0,309
DMSO	-	0,444
H ₂ O	14	1
H ₂ O ₂	11,6	-
N-Méthylpyrrole	-	-
MEA	9,5	-
NMP	-	0,355
Pyrrole	16,5	-
NaOH	-	-
TEA	7,8	-

Tableau 28 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / primaire époxy) par différents mélanges ABY / cosolvant : valeurs du pK_a ⁽¹⁰⁷⁾ et du paramètre de polarité de Dimroth ET_{30}^N ⁽¹⁰⁸⁾

Sur la figure 90, nous avons représenté le pouvoir pelant partiel $\Delta PP_{ABY/cosolv}$ des cosolvants, en fonction de la valeur de leur pK_a . Cette figure montre que le caractère acide des solvants favorise la rupture des liaisons adhésives peinture / subjectile.

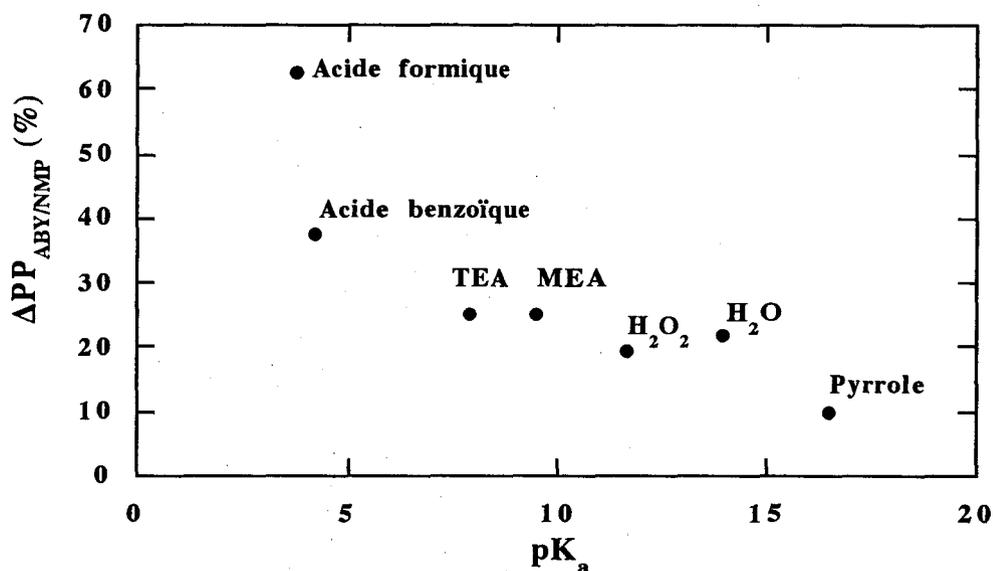


Figure 90 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / primaire époxy) par des mélanges ABY / cosolvant (90 / 10) : pouvoir pelant partiel des cosolvants en fonction de leur pK_a

Nous avons ensuite examiné l'influence de la polarité des différents mélanges testés sur leur efficacité. Nous avons tout d'abord eu recours au paramètre de polarité de Dimroth ET₃₀. L'échelle de polarité de Dimroth est basée sur les bandes solvatochromiques de la pyridinium N phénol bêtaïne⁽¹⁰⁸⁾. La valeur de ET₃₀ est définie comme l'énergie de transition de la bande de transfert de charge intramoléculaire de cette molécule (figure 91) :

$$ET_{30} = h c N_A / \lambda = 2,859 \cdot 10^3 / \lambda \quad (85)$$

avec λ : longueur d'onde en cm⁻¹

N_A : nombre d'Avogadro

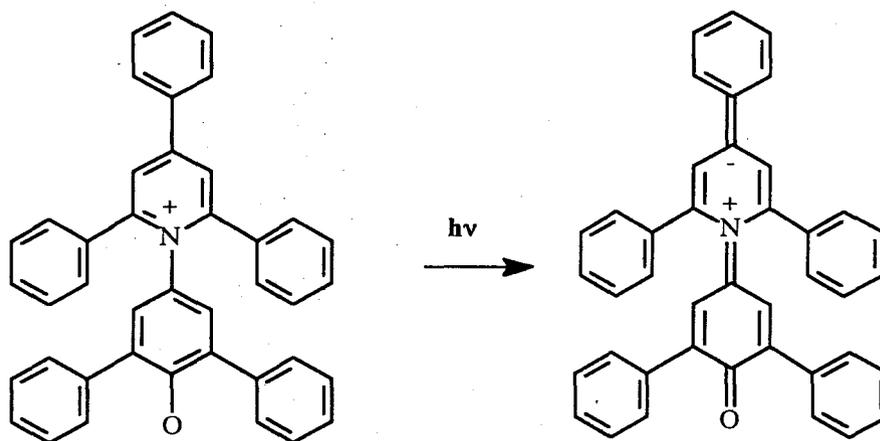


Figure 91 Pyridinium N phénol bêtaïne : réaction de transfert de charge

Néanmoins, on ne peut mesurer la valeur de ce paramètre pour les solvants qui protonent l'oxygène de cette molécule. Les valeurs de ET_{30} ont été normalisées à partir de la relation 86, en utilisant l'eau et le tétraméthylsilane comme solvants de référence (solvants correspondant aux valeurs extrêmes de ET_{30})⁽¹⁰⁸⁾:

$$ET_{30}^N = \frac{ET_{30}(\text{solvant}) - ET_{30}(\text{TMS})}{ET_{30}(\text{eau}) - ET_{30}(\text{TMS})} = \frac{ET_{30}(\text{solvant}) - 30,7}{32,4} \quad (86)$$

Si on souhaite faire intervenir ce paramètre pour expliquer le comportement des solvants dans les mélanges ABY / NMP on doit, en toute rigueur, calculer la valeur de ET_{30}^N pour chaque mélange. Cependant, il n'existe que des relations empiriques pour calculer le paramètre de Dimroth d'un mélange. Elles sont de la forme⁽¹⁰⁸⁾ :

$$ET_{30}(\text{mélange}) = E_D \ln(c_p / c^* + 1) + ET_{30}^\circ \quad (87)$$

c_p est la concentration molaire du solvant possédant le paramètre de ET_{30} le plus élevé

ET_{30}° est la valeur du paramètre de Dimroth du solvant le moins polaire

E_D et c^* sont des constantes ajustables, qui dépendent du système binaire étudié

Nous avons choisi, en première approximation, de représenter le pouvoir pelant partiel de chaque cosolvant, en fonction de son propre paramètre ET_{30}^N , et non pas en fonction de celui du mélange (figure 92).

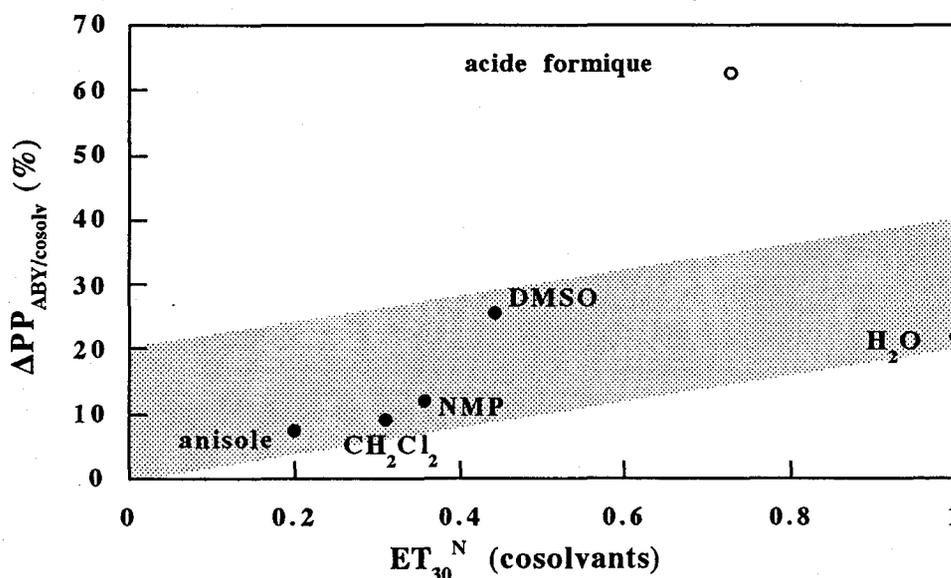


Figure 92 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / primaire époxy) par différents mélanges ABY / cosolvant (90 / 10) : pouvoir pelant partiel des cosolvants de l'ABY en fonction de leur paramètre de Dimroth ET_{30}^N

Si on ne tient pas compte de l'acide formique, on montre que le pouvoir pelant partiel des cosolvants augmente en fonction de leur polarité. Néanmoins, l'efficacité de l'eau apparaît encore faible compte tenu de sa polarité. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'eau est présente en proportion plus faible que les autres cosolvants dans les mélanges (4 % au lieu de 10 %). La tendance qui apparaît sur la figure vaut donc essentiellement pour les liquides testés à raison de 10 % en volume avec l'alcool benzylique. Quant au comportement particulier de l'acide formique, il s'explique vraisemblablement de part son caractère acide très prononcé ($pK_a = 3,75$).

Nous avons fait intervenir un autre paramètre qui rend compte de la polarité d'un liquide, et qu'on peut aisément calculer dans le cas d'une association binaire. Il s'agit du paramètre polaire δ_p de Hansen. Nous avons calculé sa valeur pour chaque mélange, sur la base d'un effet proportionnel à la fraction de chaque constituant.

Nous avons ensuite représenté le pouvoir pelant partiel de chaque cosolvant, $\Delta PP_{ABY/cosolv}$, en fonction du paramètre δ_p associé au mélange correspondant (figure 93). Comme précédemment, on montre que l'aptitude des solvants à faciliter la rupture des liaisons adhésives, augmente avec la polarité du mélange considéré. Dans cette représentation, l'acide formique fait état d'une efficacité anormalement élevée, qui s'explique vraisemblablement par son acidité importante.

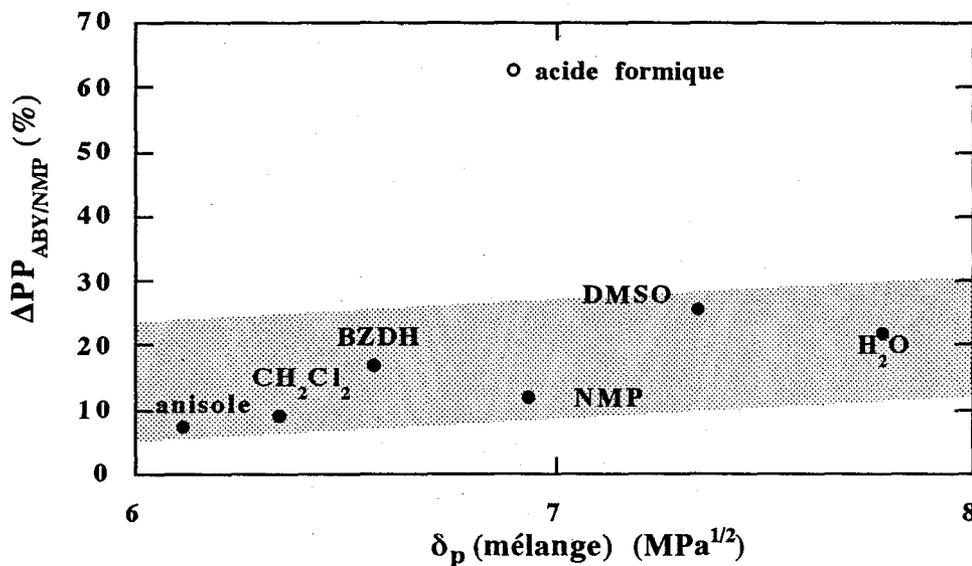


Figure 93 Pelage de systèmes aéronautiques (aluminium / primaire époxy) par différents mélanges ABY / cosolvant (90 / 10) : pouvoir pelant partiel des cosolvants de l'ABY en fonction du paramètre polaire de Hansen δ_p , calculé pour le mélange

V. CONCLUSION

La technique de pelage à angle droit et à vitesse de traction constante, s'est avérée bien adaptée pour étudier la séparation de divers assemblages peinture / subjectile, aussi bien à l'air qu'en milieu liquide.

Dans le cas des systèmes bâtiment à trois composants (support inorganique / couche de peinture primaire acrylique / couche de finition acrylique), nous avons dégagé les informations suivantes :

- Indépendamment de la vitesse de pelage et du milieu (air ou liquide), la séparation intervient au sein de la couche de peinture primaire : il s'agit d'une rupture *cohésive*.
- L'efficacité des solvants dépend étroitement de leur affinité pour le liant polymère qui assure la cohésion du primaire d'adhésion : le poly(métacrylate de butyle). Le paramètre de solubilité de Hildebrand δ_H rend bien compte du pouvoir pelant PP des solvants.
- Le pouvoir pelant de la plupart des solvants testés est relativement important (> 50 %) : une grande majorité de liquides s'avère efficace pour faciliter le mécanisme de décohésion. Parmi les plus actifs, nous avons relevé la présence de l'anisole, du 2,5-diméthyl THF et de la pinacolone, qui sont des solvants acceptables du point de vue de la toxicité puisque considérés comme irritants (étiquetés Xi).

Dans le cas des systèmes aéronautiques à deux ou trois composants (aluminium / couche primaire époxy / éventuellement couche de finition polyuréthane), nous sommes parvenus aux conclusions suivantes :

- La nature de la fracture entre la peinture et le support dépend du temps de séchage des éprouvettes. Il existe un intervalle de temps optimal pour lequel on peut réaliser les mesures de pelage. On est alors en présence d'une rupture *adhésive* entre le primaire époxy et l'aluminium. Au delà d'un temps de séchage critique, l'énergie d'adhésion du film de peinture primaire sur le support devient supérieure à l'énergie de cohésion du film (l'augmentation de l'énergie adhésive est probablement due à la création de liaisons chimiques entre la peinture époxy et le support en aluminium). Par conséquent, les tests de pelage conduisent à une rupture *cohésive* des films.

Nous n'avons envisagé que le cas de la rupture adhésive.

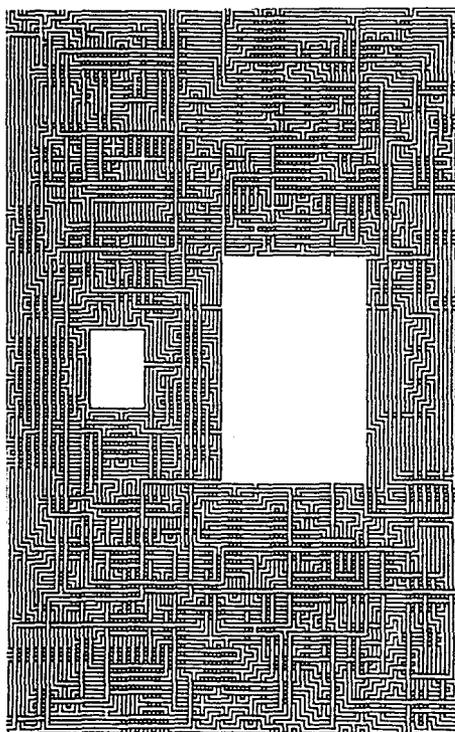
- Le pouvoir pelant de quelques solvants purs a été mesuré sur des supports revêtus des deux peintures. Il est assez bien corrélé à la polarité des solvants, par l'intermédiaire du paramètre de solubilité de Hansen δ_p .
- Dans le cas d'éprouvettes ne disposant que de la peinture époxy, l'alcool benzylique a été associé à divers cosolvants, dont nous avons mesuré l'efficacité.

L'efficacité des mélanges testés s'explique à partir de leur polarité élevée (par le biais du paramètre de Hansen δ_p , ou par celui du paramètre de Dimroth ET_{30}) et de part leur caractère acide, tel que le pKa peut en rendre compte.

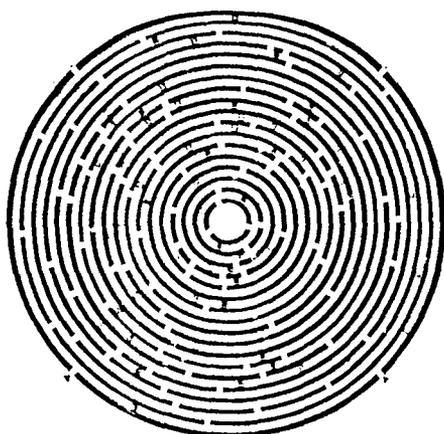
Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les acides benzoïque et formique. Eux mis à part, c'est le DMSO qui présente la plus grande efficacité. Ce résultat, allié à la faible toxicité de ce composé (étiqueté Xi), fait du DMSO un activateur idéal pour les décapants, en tant que promoteur non acide de désadhésion des films de peinture.



Relativité, de Escher



Dédale, de Bright



Labyrinthe, de France de Ranchin

VI. PARTIE EXPERIMENTALE

VI.1. Réalisation des éprouvettes pour le pelage

VI.1.1. Systèmes bâtiment

Les deux peintures utilisées sont le primaire d'adhésion et la couche de finition de nature acrylique, qui ont été étudiées dans les chapitres précédents, et présentées en détail dans la partie expérimentale du chapitre II. Les supports sont des plaques d'Inert N fournies par la société Lanselle (Lille). Il s'agit de plaques rectangulaires (80 x 30 x 0,5 cm) qui sont désormais utilisées dans le secteur du bâtiment, au détriment des matériaux en fibrociment qui contiennent de l'amiante.

Les deux peintures ont été appliquées au rouleau (brins de 18 mm), en respectant un temps de séchage de 24 heures entre les deux couches. Les plaques ainsi revêtues ont ensuite été placées dans une étuve à 65 °C pendant 6 jours. Enfin, elles ont été exposées à l'air libre pendant 10 semaines à Villeneuve d'Ascq. L'épaisseur finale de la couche primaire est de $200 \pm 20 \mu\text{m}$ et celle de la couche externe est comprise entre 300 et 500 μm (cette épaisseur n'est pas uniforme car la couche externe présente un aspect de crépi). Avant les tests de pelage, les plaques sont découpées en éprouvettes rectangulaires (9 x 3 cm). Sur ces éprouvettes, on découpe une languette de peinture de 1 cm de large, qui servira aux tests de pelage.

VI.1.2. Systèmes aéronautiques

Les deux peintures sont des systèmes bi-composants (durcisseur + résine), commercialisées par la société AKZO. Il s'agit d'un primaire époxy (Primer 37045 + Hardener S66/22R) et d'une couche de finition polyuréthane (Finish C21/100 + Hardener S66/14).

Les supports sont des plaques en aluminium 2024 de qualité aéronautique, ayant subi un traitement de surface par phosphochromatation (TURCOAT E-12/WO-8); elles nous sont fournies, une fois traitées, par la société TURCO. Elles ont été découpées en éprouvettes rectangulaires (9 x 3 cm) par la société CARLO Ingénierie (Paris).

Avant d'appliquer chaque peinture, on commence par mélanger la résine et le durcisseur (1/1 en volume). Après 6 heures d'attente, la peinture est appliquée grâce à un tire-film manuel d'ouverture égale à 170 μm (Labomatessor), tout en respectant un temps de séchage de 24 heures entre les deux couches. Le reste du séchage s'effectue à l'air libre.

VI.2. Tests de pelage : mode opératoire

VI.2.1. Tests de pelage manuels

Ces tests permettent d'évaluer simplement la faisabilité d'un test de pelage. Ils consistent à peler manuellement les éprouvettes, en exerçant une traction à angle droit sur les films de



peinture. Nous avons ainsi montré que, pour les systèmes aéronautiques, lorsqu'on utilise une seule couche de primaire époxy, le pelage est impossible pour des temps de séchage supérieurs à 4500 minutes. On ne parvient pas à décoller le film sur l'aluminium, car l'énergie d'adhésion de l'assemblage est supérieure à l'énergie cohésive du feuil de peinture. Le film de peinture subit une rupture cohésive.

VI.2.2. Tests de pelage à partir de la machine de traction

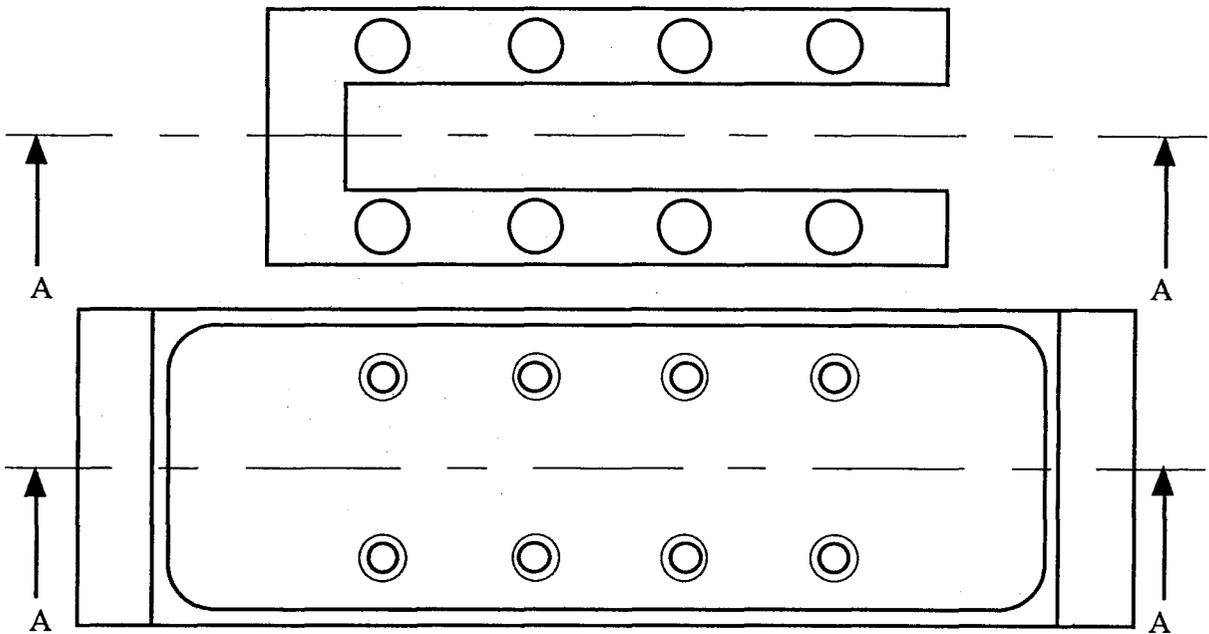
Ces tests ont été réalisés à partir d'un appareil Adamel Lhomargy DY 22. Il permet d'exercer une traction à vitesse constante, celle-ci étant comprise entre 10^{-2} et 10^2 cm.min⁻¹. Il est équipé d'un capteur pouvant détecter une force d'intensité maximale égale à 50 daN, sa précision étant de 0,1 daN.

Au préalable, on insère l'éprouvette dans une cuve creuse en acier inox, qui a été réalisée par les ingénieurs du CAL (figure 94). On visse sur l'éprouvette une barre en forme de U, de façon à maintenir l'éprouvette en position fixe au cours du test. En utilisant la lame d'un cutter, on décolle soigneusement la languette de peinture sur 1 cm environ. La cuve est alors fixée dans la cellule de traction, et l'ensemble est inséré sous le bras de traction, comme le montre la figure 95. On fixe alors la partie décollée de la languette entre les mors de la machine de traction, de manière à ce que le film décrive un angle de 90 ° avec le support.

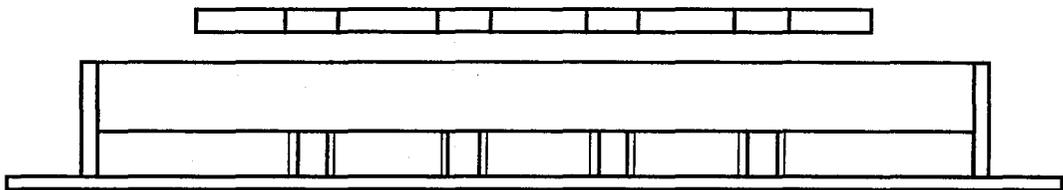
Après avoir réglé la vitesse de traction, on débute le test de pelage. Comme le montre la figure 95, le bras de traction se déplace à une vitesse v dans le plan vertical. Ce bras est relié par un filin métallique à la cellule de traction. Or, cette dernière repose sur des cales percées en leur centre, qui se déplacent sur une barre horizontale (les cales disposent de roulements à billes qui leur permettent de glisser sur la barre, tout en limitant les frottements). La cellule est donc entraînée par le filin, et se déplace dans le plan horizontal à la même vitesse v que le bras de traction : l'angle entre la languette de peinture décollée et le support reste donc égal à 90 ° pendant le test.

L'évolution de la force de pelage est enregistrée sur une table traçante, en fonction de la distance de peinture pelée. Lorsque la force de pelage se stabilise à une valeur moyenne correspondant à la force de pelage à sec, on introduit une goutte de solvant au moyen d'une pipette pasteur, à l'interface entre le film et le support (la goutte doit être en contact avec la languette sur toute sa largeur). La force décroît et se stabilise à une valeur moyenne égale à la force de pelage en milieu liquide. On sèche ensuite le front de pelage au moyen d'un papier absorbant : la valeur de la force augmente jusqu'à la valeur mesurée au début du test. On peut alors augmenter la vitesse de pelage et recommencer les mesures pour une autre vitesse.

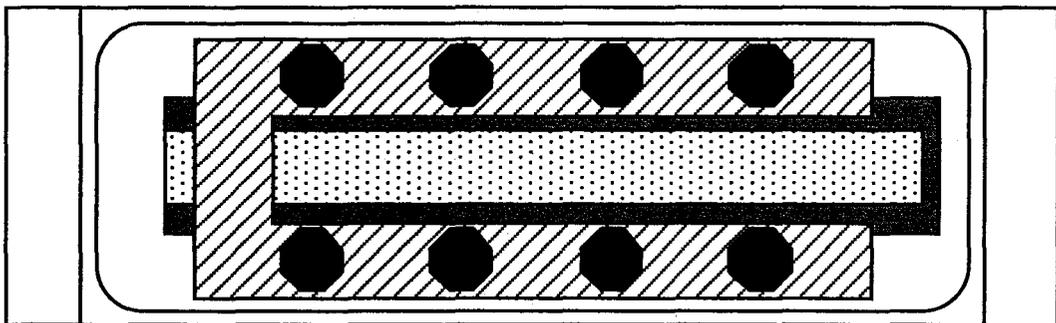
vues de dessus de la cuve (1) et de la barre de fixation (2)



vues en coupe AA de la cuve et de la barre de fixation



vue de dessus de l'échantillon (film de peinture sur son support), prisonnier entre la barre de fixation et la cuve grâce aux vis de serrage



□ cuve ▨ barre de fixation ■ vis ■ subjectile ▤ film de peinture

Figure 94 Cellule de pelage (12 x 3,5 cm) en acier inox et barre de fixation en U : vues de dessus, en coupe AA, et vue de dessus du dispositif muni d'une éprouvette (peinture et support)

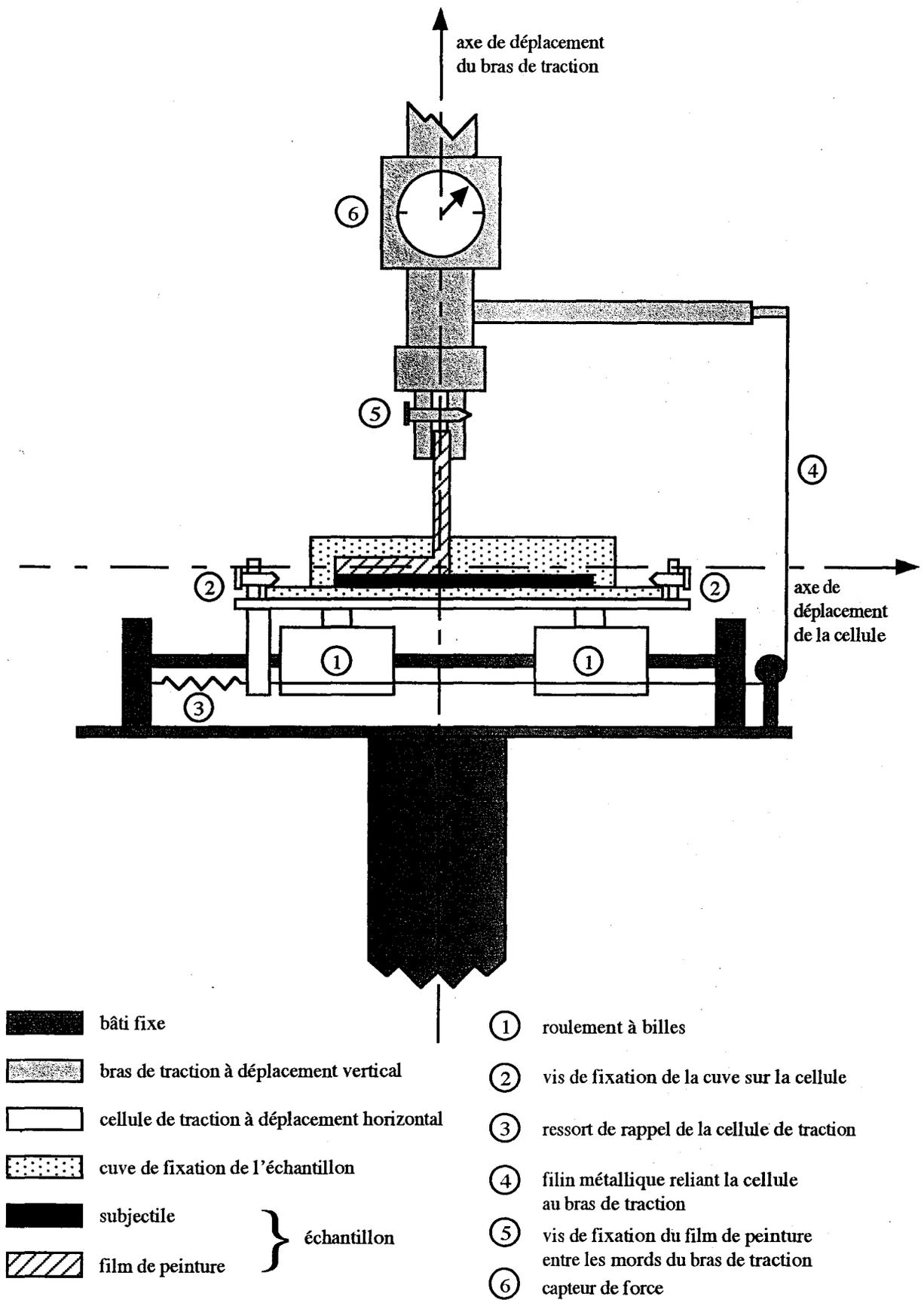


Figure 95 Principe d'un test de pelage : couplage entre la machine de traction et la cellule de pelage

Les tableaux suivants récapitulent l'ensemble de nos résultats obtenus pour les systèmes bâtiment (tableau 29), et pour les systèmes aéronautiques, revêtus des deux peintures (tableau 30) et revêtus de la couche de peinture primaire uniquement (tableaux 31 et 32).

Tableau 29 Pelage de systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) par des solvants purs : rapport entre les forces de pelage à sec et en milieu humide (F / F_h) et pouvoir pelant PP, à différentes vitesses de traction v

Solvants	F / F_h (daN.cm ⁻¹ / daN.cm ⁻¹)			PP = $(F - F_h) / F$ 100 (%)		
	à $v =$ (mm.min ⁻¹)			à $v =$ (mm.min ⁻¹)		
	1	5	10	1	5	10
Acétone		0,55 / 0,02			97,0	
Alcool benzylique		0,62 / 0,17			72,2	
Anisole		0,60 / 0,03	0,83 / 0,08		95,6	89,9
Benzyl éther		0,57 / 0,13			77,7	
Cumène		0,63 / 0,08			87,3	
Cyclohexane		0,71 / 0,16			77,9	
Dichlorométhane	0,59 / 0,04	0,72 / 0,08	0,85 / 0,18	93,0	88,8	79,0
Diméthyl sulfoxyde	0,55 / 0,24	0,68 / 0,31	0,79 / 0,35	57,1	55,1	56,0
2,5-Diméthyl THF		0,80 / 0,05			93,3	
Eau		0,79 / 0,75			52,0	
Ethanol	0,60 / 0,18	0,77 / 0,23	0,85 / 0,26	70,7	67,7	69,7
Hexane	0,61 / 0,15	0,70 / 0,20	0,83 / 0,22	72,0	75,3	74,0
Isoamyl acétate		0,82 / 0,09			88,9	
Isopropyl pyridine		0,76 / 0,17			78,2	
Mésitylène		0,72 / 0,11			84,9	
Méthanol		0,74 / 0,32			56,7	
MEK	0,50 / 0,03	0,68 / 0,05	0,87 / 0,11	93,9	91,9	87,0
MIC		0,72 / 0,08			88,7	
NMP		0,69 / 0,16			76,2	
Pinacolone		0,74 / 0,06			91,7	
MTBE		0,71 / 0,08			89,3	
Toluène		0,70 / 0,07			89,6	

Tableau 30 Pelage de systèmes aéronautiques (support en aluminium / primaire époxy / couche de finition polyuréthane) par des solvants purs : rapport entre les forces de pelage à sec et en milieu humide (F / F_h) et pouvoir pelant PP, à différentes vitesses de traction v

Solvants	F / F_h (daN.cm ⁻¹ / daN.cm ⁻¹)			PP = (F-F _h)/F 100 (%)		
	à $v =$ (mm.min ⁻¹)			à $v =$ (mm.min ⁻¹)		
	3	10	30	1	5	10
ABY	4,33 / 2,59	6,77 / 4,18	8,95 / 5,37	40,1	38,2	40,0
Anisole		5,64 / 3,54	7,75 / 5,11		37,2	34,0
Dichlorométhane	4,39 / 2,93	6,19 / 3,79	8,60 / 5,68	33,3	38,7	34,0
Diméthyl sulfoxyde	4,02 / 2,04	6,05 / 3,82	8,10 / 3,97	49,2	50,1	51,0
Méthanol	4,18 / 2,21	6,25 / 3,37	8,32 / 4,74	47,2	46,1	43,0

Tableau 31 Pelage de systèmes aéronautiques (support en aluminium / primaire époxy / couche de finition polyuréthane) par l'ABY pur : rapport entre les forces de pelage à sec et en milieu humide (F / F_h), pouvoir pelant PP à différentes vitesses de traction v , et pouvoir pelant moyen PP_{ABY}

ABY pur et mélanges ABY/cosolvant	Temps de séchage (h.min.)	F / F_h			PP = (F-F _h)/F 100 (%)			PP_{ABY} (%)
		(daN.cm ⁻¹ / daN.cm ⁻¹)			(%)			
		à $v =$ (mm.min ⁻¹)			à $v =$ (mm.min ⁻¹)			
		3	10	30	1	5	10	
ABY pur	25.00	1,8 / 0,9	3,3 / 1,6	4,3 / 2,4	50	51,5	44,2	48,6
ABY pur	40.00		5,6 / 3,1	7,7 / 3,7		44,6	51,9	48,25
ABY pur	49.50	5,8 / 3,25	7,15 / 3,9	8 / 4,2	44,8	45,5	47,5	45,9
ABY pur	50.15	7 / 4	8,1 / 4,7	9,2 / 4,9	44,2	42,9	47,8	44,2
ABY pur	68.40	7,8 / 4,6	10 / 5,6	11,9 / 6,6	41	44	44,5	43,2
ABY pur	74.15		11,5 / 6,9	13,1 / 7,7		40	41,2	40,6
ABY pur	77.15		11,5 / 6,3	13,5 / 7,9		45,2	42,2	43,6

Tableau 32 Pelage de systèmes aéronautiques (support en aluminium / primaire époxy / couche de finition polyuréthane) par des mélanges ABY / cosolvant (90 / 10 en volume) :

- rapport entre les forces de pelage à sec et en milieu humide (F / F_h), pouvoir pelant PP à différentes vitesses de traction v , et pouvoir pelant moyen du mélange $PP_{mél}$
- pouvoir pelant théorique de l'ABY pur, PP_{ABY} , en fonction du temps de séchage
- pouvoir pelant relatif du cosolvant : $\Delta PP_{cos} = (PP_{mél} - PP_{ABY}) / PP_{ABY} \cdot 100$

ABY pur et mélanges ABY/cosolvant	Temps de séchage (h.min.)	F / F _h (daN.cm ⁻¹ / daN.cm ⁻¹) à v = (mm.min ⁻¹)			PP = (F-F _h)/F · 100 (%) à v = (mm.min ⁻¹)			PP _{mél} (%)	PP _{ABY} (%)	ΔPP _{mél} (%)
		3	10	30	1	5	10			
		ABY / NMP	30.00	1,7 / 0,71	2 / 1	2,2 / 1,05	58,4			
ABY / NMP	50.45	7,1 / 3,6	7,9 / 3,9	9,2 / 4,2	49,3	50,6	53,9	51,2	45,5	9,9
ABY / NMP	68.45	8 / 3,85	10 / 5,7	12 / 6	51,9	43	50	48,3	43,1	8,2
ABY / DMSO	51.10	7,1 / 3	7,8 / 3,5	9 / 3,9	60,6	53,6	56,7	57	45,4	25,5
ABY / pyrrole	54.00	6,8 / 3,5	8 / 4,1	10,1 / 4,8	47	48,8	52,5	49,4	45	9,7
ABY / anisole	55.40	7,6 / 3,8	8,7 / 4,7	10,5 / 5,4	50	46	48,6	48,2	44,8	7,5
ABY / CH ₂ Cl ₂	56.50	7,2 / 4,2	8,3 / 4,2	10,8 / 5,1	44,4	49,4	52,7	48,8	44,7	44,7
ABY / BZDH	60.00	6,1 / 2,8	8 / 4,2	10,1 / 4,7	54,1	47,5	53,5	51,7	44,2	16,9
ABY / H ₂ O	61.00	8,3 / 3,5	10,1 / 6	11,8 / 9	57,8	54,5	49,15	53,8	44,1	21,9
ABY / H ₂ O ₂	70.00	8,1 / 3,7	9,5 / 5	11,5 / 5,7	54,3	49	50,4	51,2	42,9	19,4
ABY NaOH	62.00	4,5 / 2,25	6,2 / 2,9	8 / 3,9	50	53,2	51,25	51,4	44	18,2
ABY / MEA	50.00	7 / 3,15	7,7 / 3,3	9 / 3,7	54,9	56,9	58,9	56,9	45,5	25
ABY / TEA	52.00	7,2 / 3,45	7,9 / 3,6	9,2 / 3,4	52	54	63,5	56,5	45,2	25
ABY / ac. form.	55.20	7,6 / 2,3	8,4 / 2,3	10,6 / 2,6	70,3	72,8	75,3	72,8	44,8	62,5
ABY / ac. benz.	69.50	8 / 3,5	9,4 / 4	11,8 / 4,3	56,1	57	63,45	58,85	42,8	37,5

Comme le monde serait merveilleux, s'il existait un logiciel pour se déplacer dans les labyrinthes...

Umberto Eco, "Le Pendule de Foucault"

CHAPITRE V

DE L'APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE AU PROBLEME INDUSTRIEL :

OUTILS D'AIDE A LA FORMULATION DE DECAPANTS

Ce chapitre nous permet de refermer la boucle amorcée au début de ce travail. Notre démarche, initiée par la présentation de l'activité de décapage telle qu'elle se présente à un professionnel, nous a conduit à adopter le regard d'un physico-chimiste pour identifier les différents processus physico-chimiques intervenant au cours de cette opération. Cette approche s'est traduite par la mise au point d'outils d'aide à la formulation de décapants, et en ce sens, nous a permis de renouer avec l'approche du formateur industriel.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au décapage d'un système "réel" issu du secteur bâtiment. Après avoir quantifié le pouvoir décapant d'une cinquantaine de solvants, nous avons interprété les résultats obtenus par ce test de performances, en nous appuyant sur les mécanismes qui gouvernent le processus global de décapage. Nous avons alors tenté de répondre à une question d'un grand intérêt pour le formateur : sommes nous en mesure de calculer, avec un pouvoir prédictif satisfaisant, et sur la base de quelques tests très simples, le temps de décapage d'un solvant quelconque ?

Dans une deuxième partie, nous avons pris en compte les contraintes législatives en matière de toxicité et d'inflammabilité, auxquelles est soumis le formateur de décapants. Nous avons introduit la méthodologie du "solvent design" : celle-ci consiste à modifier la formule chimique d'un solvant avéré efficace, pour le rendre acceptable au regard de ces critères. Nous avons montré comment cet outil permet d'identifier, de manière systématique, des composés qui répondent aux exigences suivantes : efficacité élevée, bas prix, faibles toxicité et inflammabilité.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons cherché à exploiter les notions de solvants vecteurs et de solvants actifs. A cet effet, nous avons montré que la technique d'IRTF-ATR est un outil d'investigation performant, en vue d'optimiser un mélange binaire constitué d'un solvant actif, qui doit diffuser en concentration maximale dans le feuil de peinture, et d'un solvant vecteur, qui doit favoriser la diffusion de l'autre constituant. Cette méthode a été appliquée à la recherche de composés, susceptibles de vectoriser le DMSO en concentration importante à travers un film de peinture acrylique.

I. COMPREHENSION DU PROCESSUS DE DECAPAGE :

CAS D'UNE PEINTURE BATIMENT

Dans cette partie, nous abordons une question fondamentale se rapportant à la recherche en matière de formulation : sommes-nous maintenant capables de corréler les performances des solvants en décapage, à certaines de leurs caractéristiques physico-chimiques ? A cette interrogation, nous avons apporté une réponse positive qui s'articule autour de deux points.

Dans un premier temps, nous avons mesuré l'efficacité de différents solvants sur un assemblage représentatif de certaines peintures utilisées dans le secteur bâtiment. A partir de tests à haut débit, nous avons pu quantifier cette efficacité à travers une grandeur qualifiée de "pouvoir décapant". Nous avons présenté ces résultats de manière à classer les solvants selon une échelle d'efficacité croissante.

Dans un deuxième temps, nous avons tenté de relier chacun des mécanismes physico-chimiques intervenant lors du décapage (gonflement ou dissolution du feuil, diffusion, rupture adhésive ou cohésive du film), à l'efficacité des solvants, tant sur le plan cinétique que thermodynamique. Cette approche nous a permis d'identifier sans ambiguïté une de ces étapes, comme étant le processus fondamental qui gouverne le mécanisme de décapage. A fortiori, nous avons montré qu'il est possible de prévoir avec une grande précision, à partir de tests très simples, le temps de décapage de n'importe quel solvant.

I.1. Tests de décapage : pouvoir décapant des solvants

I.1.1. Mesure des performances en application : mode opératoire

Ces expériences sont conçues de façon à mettre en oeuvre un test à haut débit, dont le but est de collecter rapidement des informations relatives aux performances en décapage d'un large éventail de solvants.

Les systèmes étudiés sont utilisés dans le secteur bâtiment. Il s'agit d'une peinture solvantée dont le liant polymère est le poly(métacrylate de butyle), qui est appliquée sur un support inorganique en tant que primaire d'adhésion : l'Impression OP. Cette peinture a déjà été présentée dans le chapitre II de ce travail, où elle nous a servi à étudier le phénomène de dissolution d'une peinture, dont le liant macromoléculaire n'est pas réticulé. Une couche de finition est ensuite appliquée sur le primaire d'adhésion : la Texoderme HP. Il s'agit d'une peinture aqueuse dont le liant est un latex résultant de la copolymérisation de deux acrylates. Cette peinture a été présentée dans le chapitre II, et nous a servi à appréhender les phénomènes de gonflement et de diffusion de solvants, à travers la matrice polymère réticulée d'une peinture.

Les peintures ont été appliquées au rouleau dans les conditions réelles de mise en oeuvre, et ont subi un vieillissement de 10 semaines à l'air libre. Les systèmes étudiés sont donc identiques à ceux utilisés pour les tests de pelage, et on pourra se reporter à la partie

expérimentale du chapitre IV, pour plus de détails sur leur mode de réalisation.

Du point de vue expérimental, nous avons opté pour le mode opératoire mis en oeuvre par Valérie del Nero afin de quantifier l'efficacité de mélanges décapants sur différentes peintures ⁽²⁷⁾. Deux disques de coton sont placés dans une boîte de Pétri et imbibés de solvant. On retourne ensuite l'ensemble sur la surface à décaper. La boîte sert à limiter le phénomène d'évaporation et les cotons permettent de restreindre la zone d'action du solvant à une petite surface, en limitant son étalement sur la peinture. En soulevant la boîte de Pétri à différents instants, on suit visuellement la cinétique de décapage. Ces observations sont quantifiées sur une échelle de notations allant de 0 à 5, comme le montrent les figures de la page suivante.

Il est important de souligner que la note 5 correspond à l'ouverture des cloques, celles-ci laissant apparaître la couche de peinture primaire, plus ou moins dissoute. Le décapage ne conduit donc pas à une rupture adhésive entre les peintures et le support, par décollement de la couche primaire sur le support. Il intervient au contraire par l'intermédiaire d'une rupture cohésive au sein du feuil de peinture primaire. En effet, après ouverture des cloques, on observe qu'il reste un mince film de peinture primaire dissous sur le support, mais également au dos du feuil de peinture décollée (figure 96).

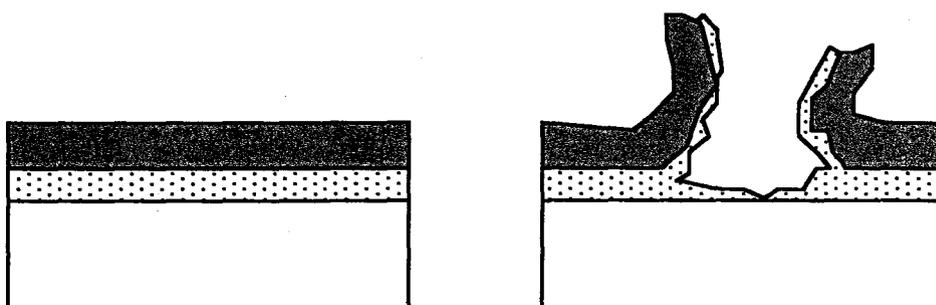
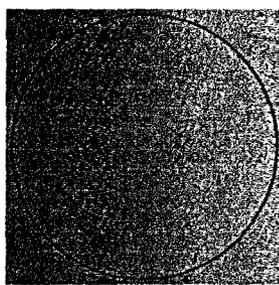


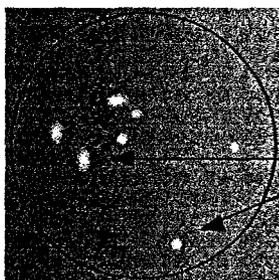
Figure 96 Tests de décapage sur les systèmes bâtiment (support inorganique  / primaire acrylique  / couche de finition acrylique ) : rupture cohésive au sein de la couche de peinture primaire (vue en coupe)

Les notes attribuées reflètent l'efficacité du solvant testé, quant à son aptitude à décapier les deux peintures appliquées sur le support. Dans la suite de cet exposé, nous les avons désignées sous l'expression de "pouvoir décapant" des solvants, PD.



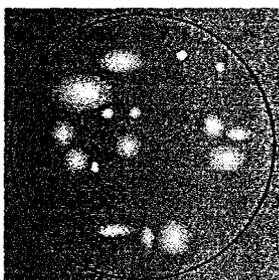
PD = 0

La surface circulaire du film de peinture externe, sur laquelle est retournée la boîte de Petri, conserve son aspect initial



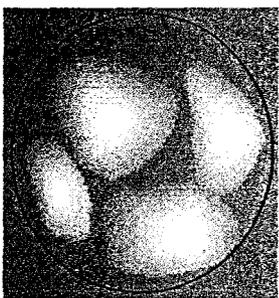
PD = 1

Apparition des premières cloques à la surface du film de peinture externe



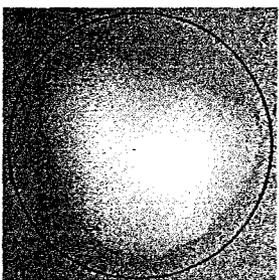
PD = 2

Présence de petites cloques sur moins de la moitié de la surface du film de peinture externe



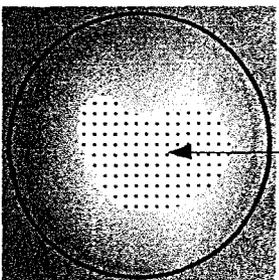
PD = 3

Présence de larges cloques sur plus de la moitié de la surface du film de peinture externe



PD = 4

La quasi totalité de la surface du film est recouverte par une large cloque



PD = 5

Ouverture de la cloque qui laisse apparaître un mince film de peinture primaire dissous sur le support

Figure 97 Tests de décapage sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) : évolution de l'aspect de la surface traitée et système de notation adopté pour le pouvoir décapant

1.1.2. Cinétique de décapage : définitions

La figure 98 représente l'évolution du pouvoir décapant du lactate de butyle en fonction du temps.

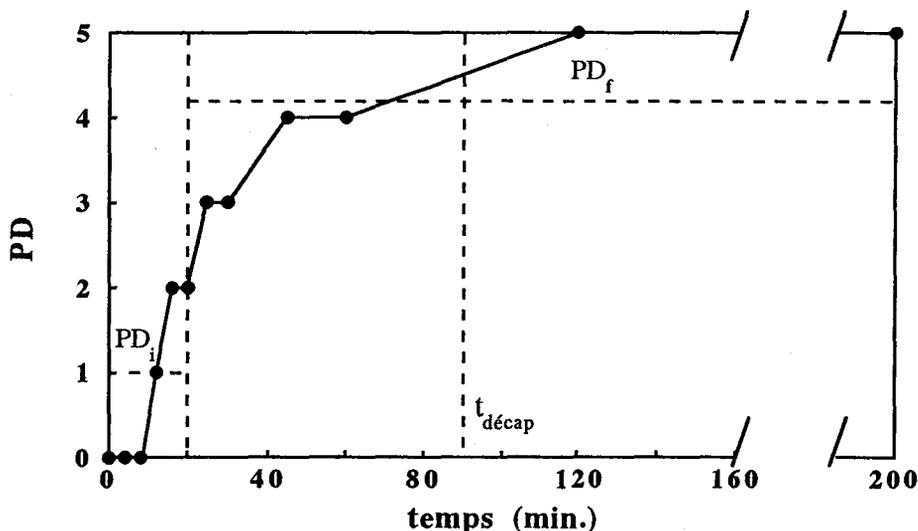


Figure 98 Décapage des systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) par le lactate de butyle : définitions des pouvoirs décapants initial et final, PD_i et PD_f , et du temps moyen de décapage $t_{décap}$

Cette figure nous permet de calculer différents paramètres.

Les pouvoirs décapants initial et final, PD_i et PD_f .

Ces grandeurs sont représentatives de l'efficacité moyenne des solvants, au début et à la fin de la cinétique de décapage. Elles sont calculées à partir des formules suivantes :

$$PD_i = \frac{PD_{4\text{min.}} + PD_8 + PD_{12} + PD_{16} + PD_{20}}{5} \quad (88)$$

$$PD_f = \frac{PD_{25\text{min.}} + PD_{30} + PD_{45} + PD_{60} + PD_{120} + PD_{480} + PD_{24\text{ heures}}}{7} \quad (89)$$

Le temps moyen de décapage, $t_{décap}$.

Il est calculé en repérant le temps nécessaire à l'obtention de la note 5, et le temps correspondant à la mesure précédente. Le temps de décapage moyen est défini comme étant la moyenne de ces deux temps. Pour les solvants qui décapent rapidement la peinture, ce paramètre est assez précis au regard du nombre important de mesures effectuées aux temps courts. En revanche, sa précision est moindre pour les solvants qui se révèlent efficaces pour des temps plus longs, puisque nous avons choisi de réaliser des mesures de plus en plus espacées au fil de la cinétique (les temps de mesure sont indiqués dans la partie expérimentale de ce chapitre).

1.1.3. Efficacité des solvants : comparaison des pouvoirs décapants initial et final

Pour comparer l'efficacité des différents solvants testés, nous avons représenté leur pouvoir décapant final en fonction de leur pouvoir décapant initial (figure 99).

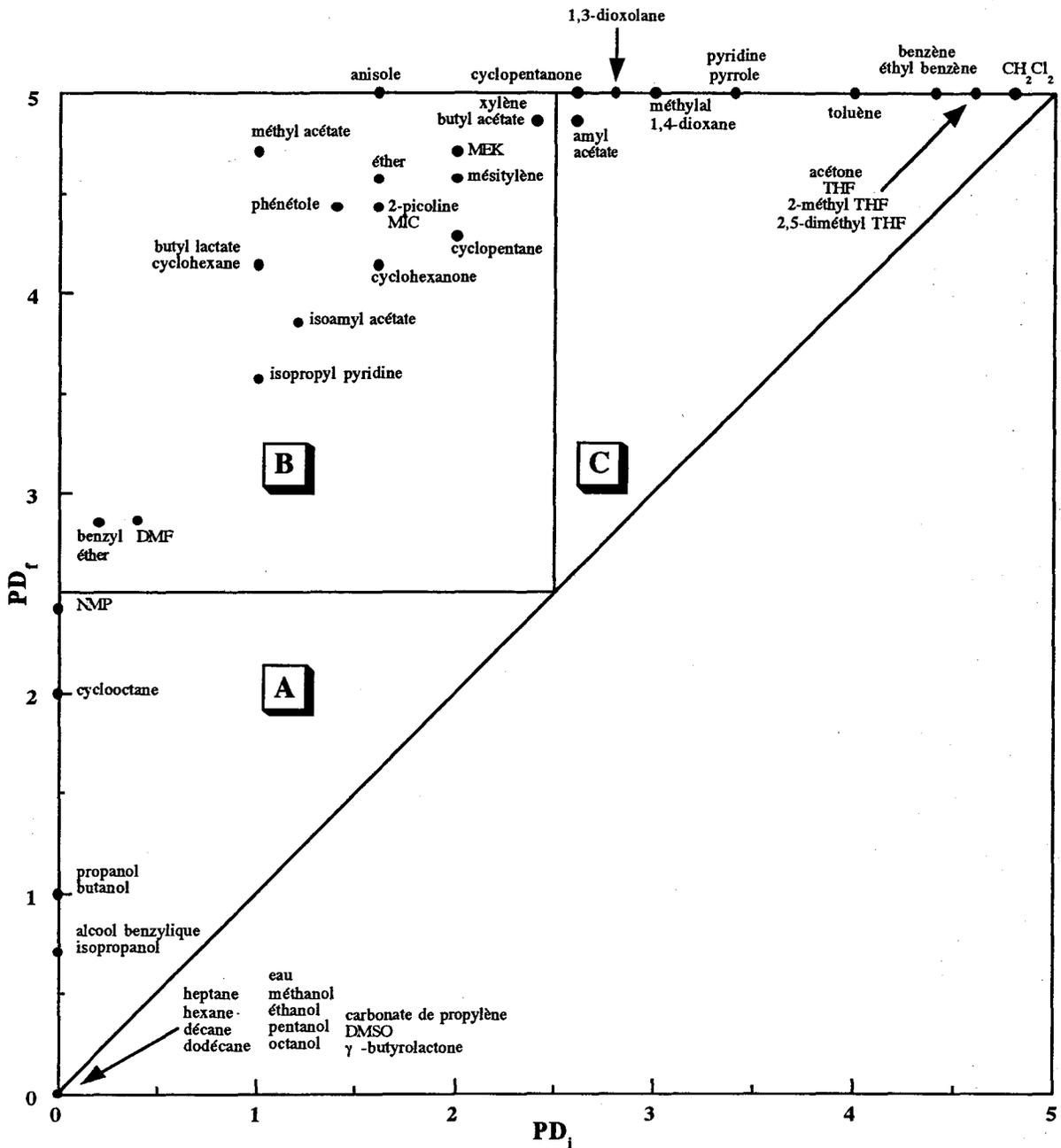


Figure 99 Décapage des systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) par différents solvants purs : représentation du pouvoir décapant final en fonction du pouvoir décapant initial

Cette figure peut être décomposée en 3 domaines :

- La zone A ($PD_i < 2,5$ et $PD_f < 2,5$).

Elle regroupe les solvants peu efficaces, même après un temps de contact prolongé avec la surface à décaper.

Certains d'entre eux n'ont aucune action sur la peinture ($PD_i = PD_f = 0$). Il s'agit de composés protiques ou très polaires, tels que le DMSO, la γ -butyrolactone, le carbonate de propylène et certains alcools, ainsi que des composés aprotiques et apolaires tels que les alcanes linéaires.

Néanmoins, parmi les alcools, l'alcool benzylique, le propanol, l'isopropanol et le butanol possèdent un pouvoir décapant final non nul. A la différence des autres alcools, ils décapent même la peinture sous forme de petites cloques qui s'ouvrent après des temps de contact très longs (entre 6 et 12 heures). De même, le cyclooctane se distingue des alcanes linéaires puisqu'il décape la peinture après un temps d'action relativement élevé (8 heures), ce qui lui confère un pouvoir décapant final non nul.

- La zone B ($PD_i < 2,5$ et $PD_f > 2,5$).

Elle correspond aux solvants qui se révèlent efficaces à long terme : tous les liquides présents dans cette zone décapent la peinture, avec un temps moyen de décapage compris entre 30 minutes et 2 heures.

La plupart des familles chimiques sont ici représentées, à l'exception des composés très polaires et protiques, et des alcanes linéaires. En revanche, on y trouve le cyclohexane et le cyclopentane. Cette particularité sera expliquée ultérieurement.

En première approche, nous pouvons dire que ces solvants présentent une bonne affinité pour le liant polymère d'une des deux peintures. D'autre part, les solvants de volume molaire élevé font partie des moins efficaces : c'est le cas du benzyl éther, de l'isopropyl pyridine et de l'isoamyl acétate ($V_M = 190, 129$ et $126 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

- La zone C ($PD_i > 2,5$ et $PD_f > 2,5$).

Les solvants figurant dans cette région sont caractérisés par une cinétique d'action rapide. Ils décapent tous la peinture pour des temps inférieurs à 30 minutes. Expérimentalement, on observe la formation de grosses cloques qui s'ouvrent très rapidement.

Ces solvants présentent tous une bonne affinité pour les liants polymériques des deux peintures et possèdent un volume molaire relativement modéré ($V_M < 80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Le dichlorométhane est le plus efficace d'entre eux. Nous notons également la présence de molécules de petites tailles (acétone, THF, et méthylal), de composés éthers cycliques (2-méthyl et 2,5-diméthyl THF, 1,3-dioxolane, 1,4-dioxane), du benzène et de deux dérivés aromatiques (le toluène et l'éthyl benzène), de deux solvants azotés hétérocycliques (pyridine et pyrrole) et enfin d'un seul ester, l'acétate d'amyle.

Dans la suite de cet exposé, nous avons cherché à expliquer le pouvoir décapant des solvants, à partir des différentes étapes unitaires qui interviennent lors du processus de décapage : gonflement du feuil de peinture externe, diffusion des solvants jusqu'au film de peinture primaire, et rupture cohésive de ce dernier.

I.2. Mécanisme de décapage : influence des phénomènes physico-chimiques mis en jeu

I.2.1. Gonflement de la couche de peinture externe

Ce phénomène joue sur le temps de décapage selon deux mécanismes. D'une part, le gonflement fragilise le feuil de peinture externe en écartant les chaînes macromoléculaires les unes des autres. D'autre part, les contraintes mécaniques qui en résultent facilitent le mécanisme de rupture cohésive au sein de la couche de peinture primaire.

Nous avons tout d'abord cherché à appréhender l'effet du gonflement sur le mécanisme de décapage, d'un point de vue thermodynamique. La figure 100 représente le pouvoir décapant moyen, PD_m (moyenne du pouvoir décapant initial et du pouvoir décapant final), en fonction du gonflement volumique à l'équilibre, $G(\infty)$, mesuré sur des films libres de la peinture utilisée comme couche de finition (voir chapitre II).

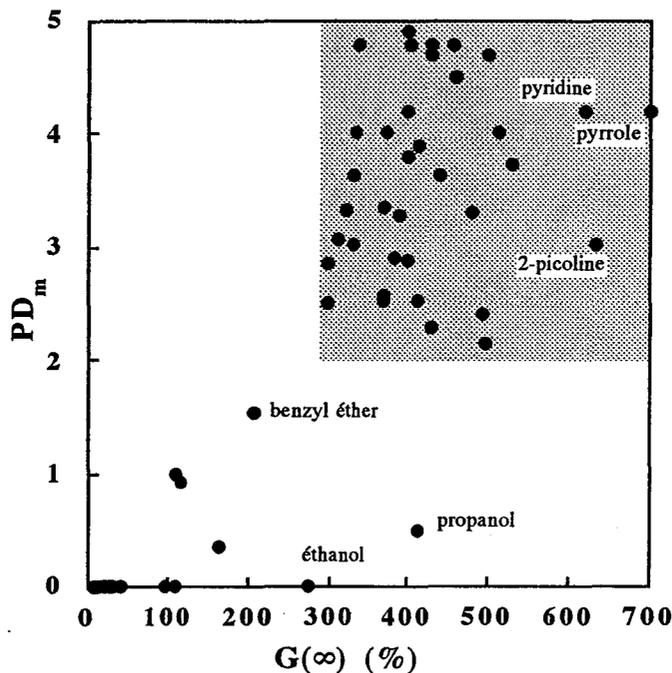


Figure 100 Influence du gonflement maximal du feuil de peinture externe, sur le pouvoir décapant : évolution du pouvoir décapant moyen, PD_m , déterminé sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) en fonction du gonflement volumique à l'équilibre, $G(\infty)$, mesuré sur des films libres de la peinture acrylique utilisée comme couche de finition

Au cours des tests de décapage, on peut supposer que le gonflement de la couche de peinture externe est inférieur à celui déterminé sur les films libres à partir de la méthode gravimétrique. En effet, dans les conditions du décapage, les films de peinture adhèrent au subjectile, ce qui limite leur déformation comparée à celle subie par les films libres. Néanmoins,

nous avons utilisé en première approximation les valeurs de $G(\infty)$ déterminées par gravimétrie, pour rendre compte de l'effet du gonflement au cours du décapage. La figure 100 montre que le gonflement maximal du feuil de peinture externe ne permet pas d'expliquer les différences d'efficacité des solvants étudiés. En effet, on constate que les composés qui provoquent les gonflements les plus importants (molécules azotées) ne sont pas les plus efficaces en terme de décapage. Inversement, certains solvants s'avèrent peu efficaces, mais conduisent à des valeurs de gonflement élevées (1-propanol, éthanol ou benzyl éther). Nous pouvons cependant affirmer qu'une des conditions nécessaires à l'obtention d'un pouvoir décapant modéré ($PD_m > 2,5$), est la capacité à gonfler le film de peinture externe de manière prononcée ($G(\infty) > 300 \%$).

Dans un second temps, nous avons cherché à illustrer l'influence de la cinétique de gonflement du feuil de peinture externe, sur la vitesse de décapage. Nous avons représenté sur la figure 101 le temps moyen de décapage de chaque solvant, $t_{\text{décap}}$, en fonction d'un paramètre relatif à la cinétique de gonflement : le rapport entre les gonflements mesurés après 5 minutes et à l'équilibre thermodynamique, soit $G(5) / G(\infty)$. Plus ce rapport est élevé, plus le gonflement est rapide.

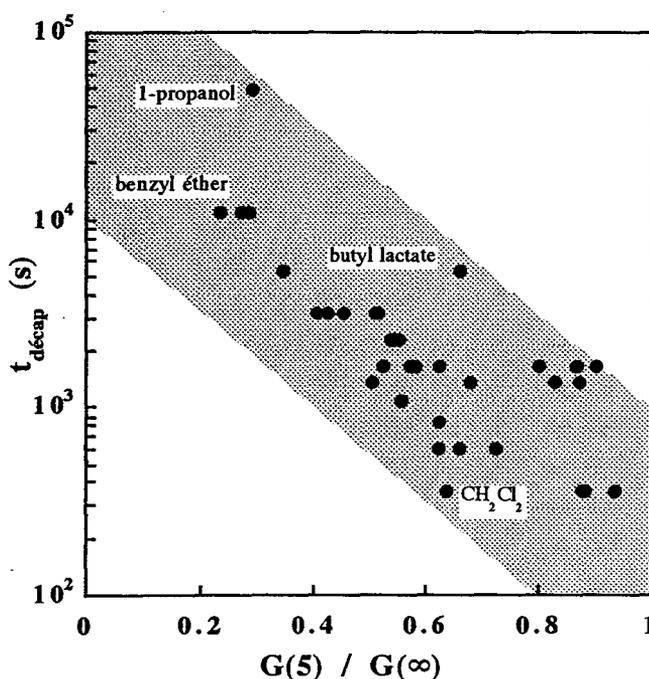


Figure 101 Influence de la cinétique de gonflement du feuil de peinture externe, sur la cinétique de décapage : évolution du temps moyen de décapage, $t_{\text{décap}}$, déterminé sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) en fonction du rapport entre les gonflements volumiques à 5 minutes et à l'équilibre, $G(5) / G(\infty)$, mesurés sur des films libres de la peinture acrylique utilisée comme couche de finition

Cette figure permet de dégager une tendance : le temps de décapage est d'autant plus faible que la vitesse de gonflement est importante. La cinétique de gonflement du feuil de peinture

externe joue donc sur la vitesse de décapage. Néanmoins, elle ne permet pas d'expliquer, à elle seule, l'ensemble des résultats obtenus. En effet, le dichlorométhane et le lactate de butyle d'une part, et le benzyl éther et le 1-propanol d'autre part, conduisent à des vitesses de gonflement comparables mais à des temps de décapage différents.

1.2.2. Diffusion des solvants au sein du feuil de peinture externe

L'étape de diffusion est impliquée dans le processus global de décapage, puisqu'elle conditionne l'arrivée des molécules de solvant au niveau du primaire d'adhésion.

A partir des mesures de sorption réalisées par gravimétrie sur les films libres de peinture externe, nous avons accès à une grandeur thermodynamique qui caractérise l'équilibre diffusionnel : la concentration finale de solvant dans le film de peinture, $c(\infty)$. Dans le cadre du test de décapage où l'adhésion entre les deux peintures limite leur capacité à gonfler, cette quantité est vraisemblablement inférieure à celle mesurée sur les films libres. Néanmoins, nous avons utilisé en première approximation les valeurs obtenues par la méthode gravimétrique. Sur la figure 102, nous avons représenté le pouvoir décapant moyen PD_m en fonction de $c(\infty)$.

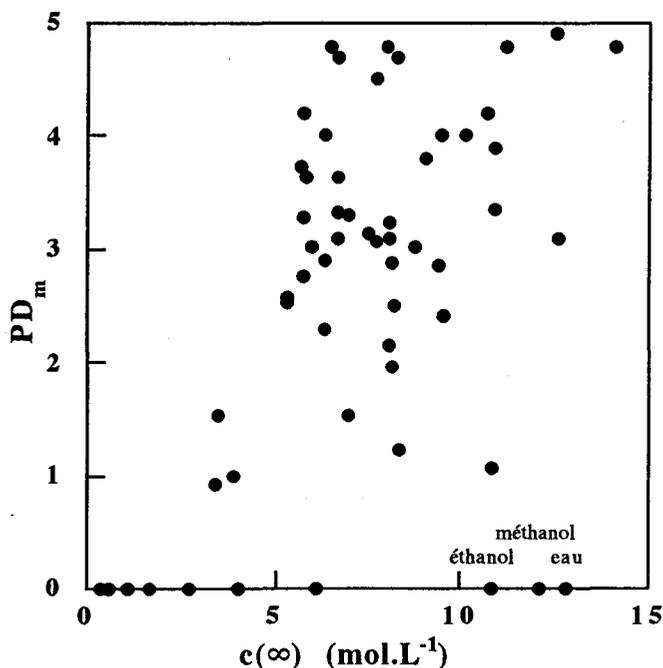


Figure 102 Influence de la concentration finale de solvant dans le film de peinture externe, sur le pouvoir décapant : évolution du pouvoir décapant moyen, PD_m , déterminé sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) en fonction de la concentration finale de solvant, $c(\infty)$, mesurée par gravimétrie sur des films libres de la peinture utilisée comme couche de finition.

La dispersion des points montre que l'efficacité des solvants ne peut s'expliquer par leur aptitude à diffuser en forte concentration jusqu'à l'interface. Ce résultat est conforme à notre attente puisque nous avons déjà montré que des molécules très petites (telles que l'eau ou le méthanol) diffusent en concentration élevée de part leur faible volume molaire, alors qu'elles présentent très peu d'affinité pour les liants polymériques des peintures et possèdent donc peu de chances de décapier ces dernières.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de la cinétique de diffusion des solvants à travers le feuil de peinture externe, sur la rapidité du décapage. Nous avons choisi de comparer le temps moyen de décapage mesuré lors des tests applicatifs, $t_{\text{décap}}$, au temps de latence mesuré par IRTF-ATR, δt . Celui-ci correspond au temps mis par les premières molécules de solvant pour traverser les films libres de peinture externe. Nous avons supposé que ce temps était identique dans le cas des peintures sur support, dans la mesure où l'épaisseur de peinture appliquée est pratiquement identique à celle des films libres (voir la partie expérimentale de ce chapitre).

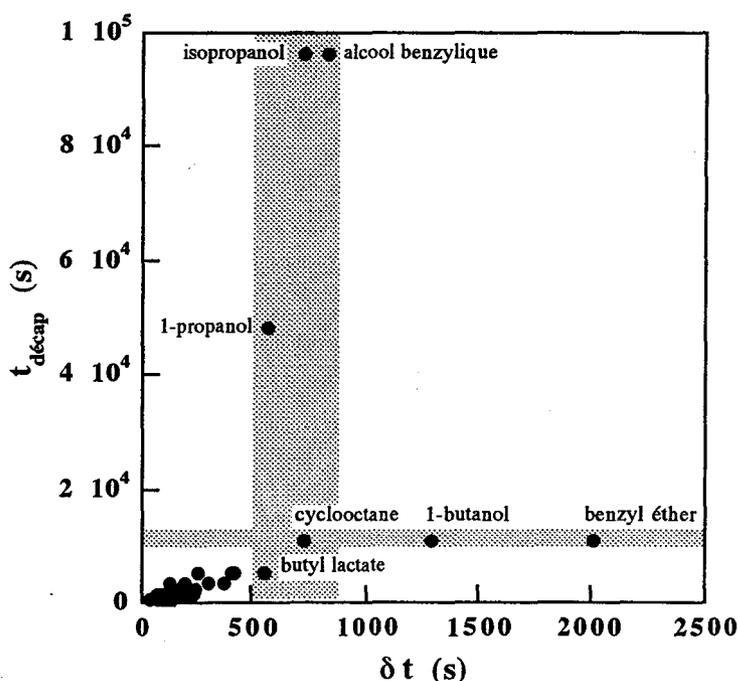


Figure 103 Influence de la cinétique de diffusion des solvants à travers le feuil de peinture externe, sur la cinétique de décapage : comparaison entre le temps moyen de décapage, $t_{\text{décap}}$, déterminé sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) et le temps de latence, δt , mesuré par IRTF-ATR sur des films libres de la peinture utilisée comme couche de finition

La figure 103 montre que la plupart des solvants sont caractérisés par des faibles temps de décapage ($t_{\text{décap}} < 10000$ s) et de diffusion ($\delta t < 500$ s). Elle permet de se rendre compte également que les temps de décapage sont très largement supérieurs aux temps de diffusion

(dans ce graphique carré, l'échelle des ordonnées est dilatée d'un facteur 40 par rapport à l'échelle des abscisses). Enfin, elle met en évidence de très larges différences de comportement. Ainsi, le cyclooctane, le 1-butanol et le benzyl éther possèdent un temps de décapage identique mais des temps de latence variant du simple au triple (respectivement égaux à 700, 1300 et 2000 secondes). Inversement, le butyl lactate, le cyclooctane, l'alcool benzylique et l'isopropanol possèdent des temps de latence pratiquement égaux, mais décapent la peinture pour des temps très différents : moins de 10000 secondes pour le butyl lactate mais presque 100000 pour l'alcool benzylique et l'isopropanol !

Par conséquent, l'étape de diffusion des solvants à travers le feuil de peinture externe ne joue pas sur le temps de décapage.

1.2.3. Dissolution du film de peinture primaire

La dernière étape du processus de décapage correspond à la dissolution du film de peinture primaire, ce qui provoque une rupture cohésive au sein de cette couche. Nous avons montré que les tests de rupture des films libres, lestés et immergés dans un solvant, constituent la méthode d'investigation privilégiée pour appréhender ce phénomène. Ces expériences nous permettent de mesurer un paramètre unique : le temps de rupture des éprouvettes, t_{rupt} .

Sur la figure 104, nous avons représenté le logarithme du temps moyen de décapage, $\log(t_{décap})$, en fonction du logarithme du temps de rupture, $\log(t_{rupt})$. On montre que le décapage intervient pour des temps d'autant plus élevés, que les temps de rupture des éprouvettes sont importants. Il existe donc une étroite corrélation entre la cinétique de décapage des deux peintures, et la cinétique de rupture des éprouvettes de peinture primaire. Cette remarque est confirmée par le fait que les solvants qui sont inefficaces lors des tests de rupture en milieu humide (eau, éthylène et propylène glycol, carbonate de propylène) s'avèrent également inefficaces lors des tests de décapage. *C'est donc avant tout l'étape de dissolution de la peinture primaire, conduisant à une rupture cohésive, qui gouverne le processus global de décapage.*

De plus, cette représentation en coordonnées logarithmiques nous permet de montrer qu'une droite décrit de façon satisfaisante l'évolution de $\log(t_{décap})$ en fonction de $\log(t_{rupt})$. De cette observation découle une conséquence d'un grand intérêt pour le formulateur de décapants : *pour prévoir le temps de décapage d'un solvant, il suffit de réaliser un test de rupture sur une éprouvette de peinture primaire, et de reporter la valeur obtenue pour le temps de rupture sur la figure 104. On détermine alors le temps de décapage en utilisant la droite de régression tracée sur le graphique. L'équation de cette droite est :*

$$\log(t_{décap}) = 1,58 + 0,79 \log(t_{rupt}) \quad (90)$$

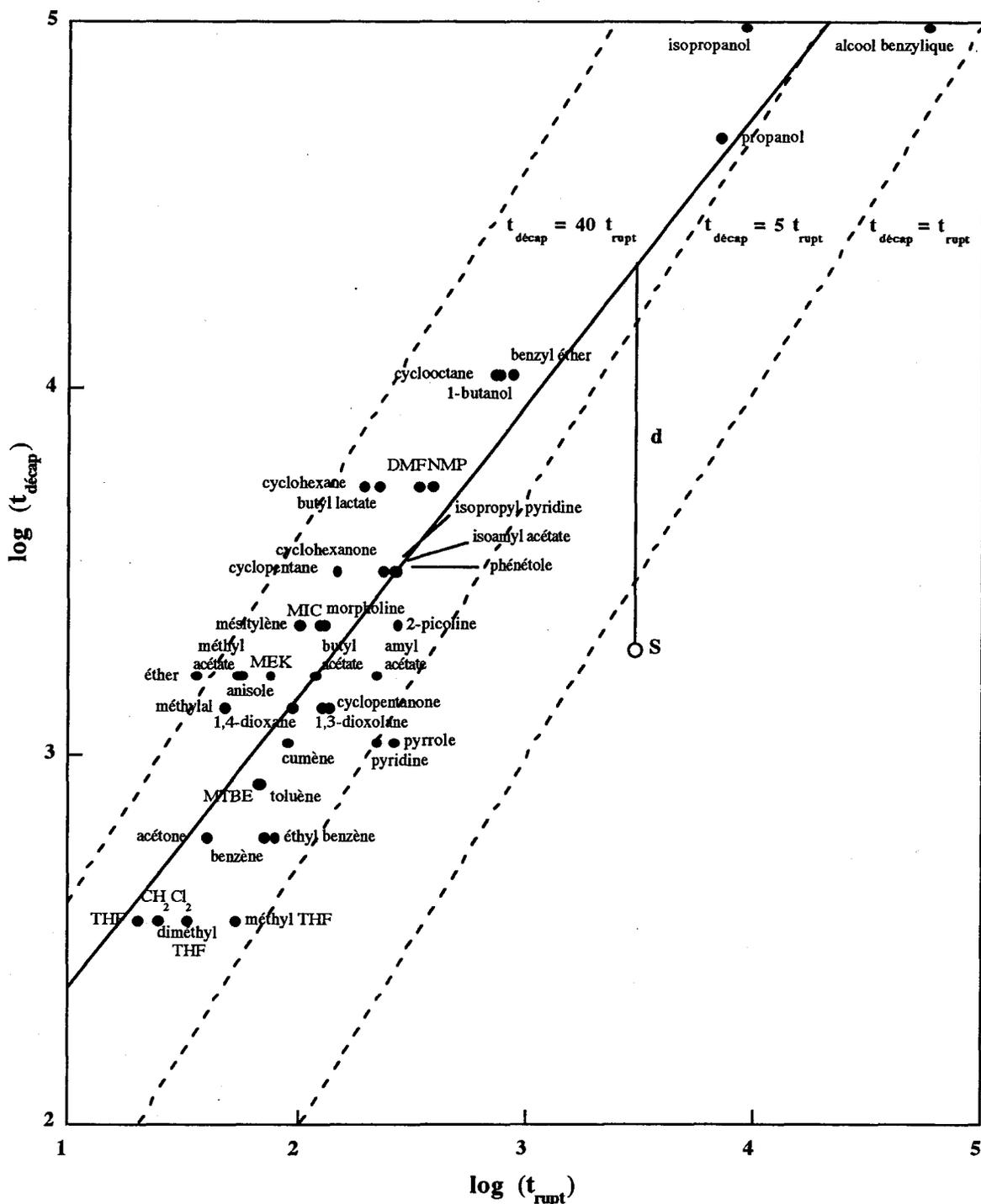


Figure 104 Influence de l'étape de dissolution de la couche de peinture primaire sur la vitesse de décapage :

- évolution du logarithme du temps moyen de décapage, $\log(t_{décap})$, déterminé sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) en fonction du logarithme du temps de rupture, $\log(t_{rupt})$, déterminé sur des éprouvettes de peinture primaire, lestées et immergées dans des solvants
- droite de régression (-) : $\log(t_{décap}) = 1,58 + 0,79 \log(t_{rupt})$
- et droites d'équations (- -) : $\log(t_{décap}) = \log 40 + \log(t_{rupt})$ soit : $t_{décap} = 40 t_{rupt}$
 $\log(t_{décap}) = \log 5 + \log(t_{rupt})$ soit : $t_{décap} = 5 t_{rupt}$
 $\log(t_{décap}) = \log(t_{rupt})$ soit : $t_{décap} = t_{rupt}$

En faisant quelques approximations, l'équation 90 peut être réécrite comme suit :

$$t_{\text{décap}} = 10^{1,58} \times 10^{0,79 \log(t_{\text{rupt}})} \approx 10^{1,58} \times t_{\text{rupt}} \approx 40 \times t_{\text{rupt}} \quad (91)$$

On a tracé la droite correspondante en coordonnées logarithmiques sur la figure 104. On constate que celle-ci surestime les temps de décapage, et présente un mauvais accord avec les résultats expérimentaux pour des temps de décapage supérieurs à 10^4 s. Nos approximations étaient donc exagérées.

Néanmoins, cette approche suggère de tracer d'autres droites dont l'équation est du type :

$$\log(t_{\text{décap}}) = \log(k) + \log(t_{\text{rupt}}) \quad (\text{soit : } t_{\text{décap}} = k t_{\text{rupt}}) \quad (92)$$

On montre alors que la majeure partie des points est comprise entre les droites d'équations :

$$\log(t_{\text{décap}}) = \log 40 + \log(t_{\text{rupt}}) \quad (\text{soit : } t_{\text{décap}} = 40 t_{\text{rupt}}) \quad (93)$$

$$\log(t_{\text{décap}}) = \log 5 + \log(t_{\text{rupt}}) \quad (\text{soit : } t_{\text{décap}} = 5 t_{\text{rupt}}) \quad (94)$$

En d'autres termes, le temps de décapage est de 5 à 40 fois supérieur au temps de rupture.

Le formulateur qui désire calculer un temps de décapage avec un pouvoir prédictif satisfaisant, doit donc utiliser la relation 90 qui est l'équation de la droite de régression tracée sur la figure. Dès lors, sur le plan expérimental, seul un test de rupture réalisé sur une éprouvette de peinture primaire est nécessaire pour déterminer le temps de décapage. En procédant ainsi, l'économie de temps, de matières premières et de main d'oeuvre est très importante, par rapport aux tests de décapage :

- La réalisation de films sur support requiert beaucoup de peinture, et nécessite un vieillissement à l'air libre pendant plusieurs semaines; en revanche, les films libres consomment peu de peinture et ne subissent qu'un séchage à l'étuve.
- En terme de quantité de peinture consommée lors de chaque expérience, la surface d'un film libre utilisé pour un test de rupture est environ 10 fois inférieure à la surface de peinture utilisée pour les tests de décapage.
- Enfin, d'après nos résultats précédents, un test de rupture dure 5 à 40 fois moins longtemps qu'un test de décapage.

1.2.4. Phénomène correctif : gonflement du feuil de peinture externe

Néanmoins, les observations déduites de la figure 104 doivent être nuancées. En effet, il existe des solvants qui conduisent à une rupture des éprouvettes lors des tests de rupture en milieu humide, mais qui ne décapent pas les deux peintures appliquées sur le support. Il s'agit

de la γ -butyrolactone, du DMSO, de certains alcools (méthanol, éthanol, 1-pentanol et 1-octanol) et des alcanes linéaires. D'une part, les temps de rupture relatifs à ces composés sont tous très importants ($> 10^4$ s). D'autre part, ils provoquent tous des gonflement relativement peu élevés sur les films de peinture externe ($G(\infty) < 150$ %). Nous pensons que le faible gonflement de la couche de peinture externe agit dans ces cas là comme un facteur limitant : les contraintes induites sur la couche de peinture primaire ne sont plus suffisantes pour provoquer sa rupture cohésive. Par conséquent, il ne peut y avoir ouverture des cloques et décapage du support. Ceci explique notamment pourquoi les seuls alcools qui décaper la peinture sont ceux qui provoquent un gonflement important du feuil de peinture externe : le 1-propanol, l'isopropanol, le 1-butanol et l'alcool benzylique.

Au regard de cette dernière remarque, nous avons cherché à prendre en compte le phénomène de gonflement de la couche de peinture externe, pour affiner notre compréhension de la figure 104.

Si on considère que la droite tracée sur cette figure traduit l'évolution moyenne de $\log(t_{\text{décap}})$ en fonction de $\log(t_{\text{rup}})$, nous pouvons distinguer trois catégories de solvants :

- ceux situés au-dessus de la droite, et pour lesquels le temps de décapage est supérieur à la valeur prédite à partir d'un test de rupture;
- ceux situés en-dessous de la droite et qui décaper la peinture plus rapidement que ne le prévoient les tests de rupture;
- et enfin ceux situés sur la droite et qui correspondent au cas idéal où le temps de décapage peut être prévu avec une très grande exactitude à partir d'un test de rupture.

En d'autres termes, nous pouvons considérer que pour un solvant donné, "l'écart de comportement" par rapport au comportement idéal, est mesuré sur la figure 104 par la distance d entre le point représentatif du solvant et la droite de régression. Cette notion est illustrée sur la figure dans le cas d'un solvant S, pour lequel on a tracé la distance d . De façon générale, cette distance est positive pour un solvant situé au dessus de la droite de régression, et négative pour un solvant situé en dessous.

Pour chaque solvant, la distance d peut être calculée à partir des coordonnées du point représentatif du solvant, et de l'équation de la droite de régression. Elle est égale à :

$$d = \log(t_{\text{décap}}) - [1,58 + 0,79 \log(t_{\text{rup}})] \quad (95)$$

Sur la figure 105, nous avons représenté le gonflement à l'équilibre mesuré sur les films libres de peinture externe, $G(\infty)$, en fonction de la distance d entre chaque solvant et la droite de régression. Ce graphique permet de dégager une tendance très nette : le gonflement diminue au fur et à mesure qu'augmente la distance des solvants par rapport à la droite de régression de la figure 104.

Sur la figure 105, nous avons tracé la droite de régression qui permet de rendre compte de cette tendance de manière satisfaisante. Son équation est :

$$G(\infty) = 381 - 487 d \quad (96)$$

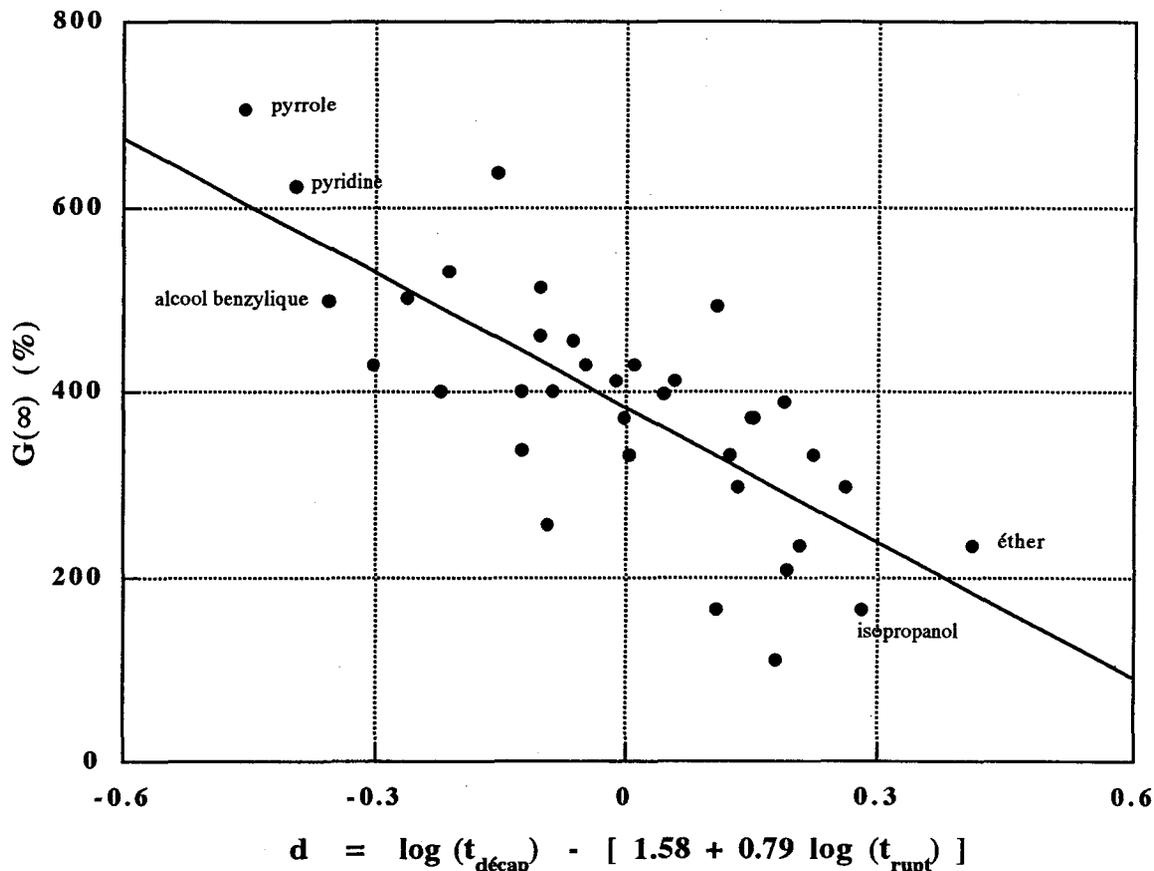


Figure 105 Comparaison entre le gonflement volumique à l'équilibre de la couche de peinture externe mesuré par gravimétrie, $G(\infty)$, et la distance d entre chaque solvant et la droite de régression tracée sur la figure 104 ($d = \log (t_{\text{décap}}) - [1,58 + 0,79 \log (t_{\text{rupt}})]$)

En d'autres termes, pour des solvants possédant des temps de décapage comparables, ceux qui présentent les plus larges écarts au comportement prédit par les tests de rupture, sont ceux qui provoquent les gonflements les plus importants. Cette observation permet donc d'affiner notre compréhension du mécanisme de décapage : *si c'est avant tout l'étape de dissolution de la couche de peinture primaire qui gouverne le processus de décapage, ce dernier est néanmoins facilité lorsque le film de peinture externe gonfle fortement, et inversement, il est ralenti lorsque le feuil de peinture externe gonfle peu.* Ceci s'explique par le fait que le gonflement de la couche de peinture externe induit des contraintes mécaniques au niveau du primaire d'adhésion, qui tendent à faciliter la rupture de ce dernier.

On parvient ainsi à expliquer pourquoi le pyrrole, la pyridine ou l'alcool benzylique

possèdent des temps de décapage plus faibles que ceux prévus par les tests de rupture. Ces composés sont en effet situés très en dessous de la droite de régression sur la figure 104. Par conséquent, leur distance d à cette droite est très largement négative comme le montre la figure 105. Or, cette dernière figure montre également que ces solvants sont caractérisés par des valeurs de $G(\infty)$ très élevées : pour ces composés, leur aptitude à gonfler fortement le film de peinture externe facilite le processus de décapage.

A l'inverse, l'éther décape la peinture beaucoup moins rapidement que ne le présage son test de rupture : il est situé bien au dessus de la droite de régression sur la figure 104. Sa distance d est donc largement positive (figure 105). Or, cette dernière figure montre aussi que la valeur de $G(\infty)$ associée à l'éther est relativement faible : pour ce solvant, sa capacité médiocre à gonfler le feuillet de peinture externe ralentit sa vitesse de décapage.

1.2.5. Calcul du temps de décapage d'un solvant quelconque : équation prédictive

Nous pouvons maintenant affiner notre calcul du temps de décapage d'un solvant, qui était donné jusqu'alors par la relation 90, ne faisant intervenir que le temps de rupture. La nouvelle équation permettant de calculer le temps de décapage d'un solvant est donnée par la relation 96, dans laquelle on a développé l'expression de d :

$$G(\infty) = 381 - 487 \left[\log(t_{\text{décap}}) - [1,58 + 0,79 \log(t_{\text{rupt}})] \right] \quad (97)$$

Et on a donc :

$$\log(t_{\text{décap}}) = 1,58 + 0,79 \log(t_{\text{rupt}}) + \frac{381 - G(\infty)}{487} \quad (98)$$

Cette équation constitue un modèle semi-empirique, permettant de calculer la valeur théorique du temps de décapage pour un solvant quelconque, sur la base du temps de rupture mesuré sur une éprouvette de peinture primaire, et du gonflement à l'équilibre mesuré sur un film libre de peinture externe.

Nous avons comparé ce modèle théorique (relation 98) au précédent (relation 90). Sur les figures 107 et 108, on a représenté le logarithme du temps de décapage expérimental, en fonction du logarithme du temps de décapage théorique, calculé à partir de l'une ou l'autre des deux équations.

On observe une plus grande dispersion des points sur la figure 106. Cette remarque est renforcée par l'examen de quelques solvants particuliers : en effet, il apparaît très clairement que l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'éther, la pyridine et le pyrrole sont beaucoup plus proches de la bissectrice du diagramme, sur la figure 107 que sur la figure 106.

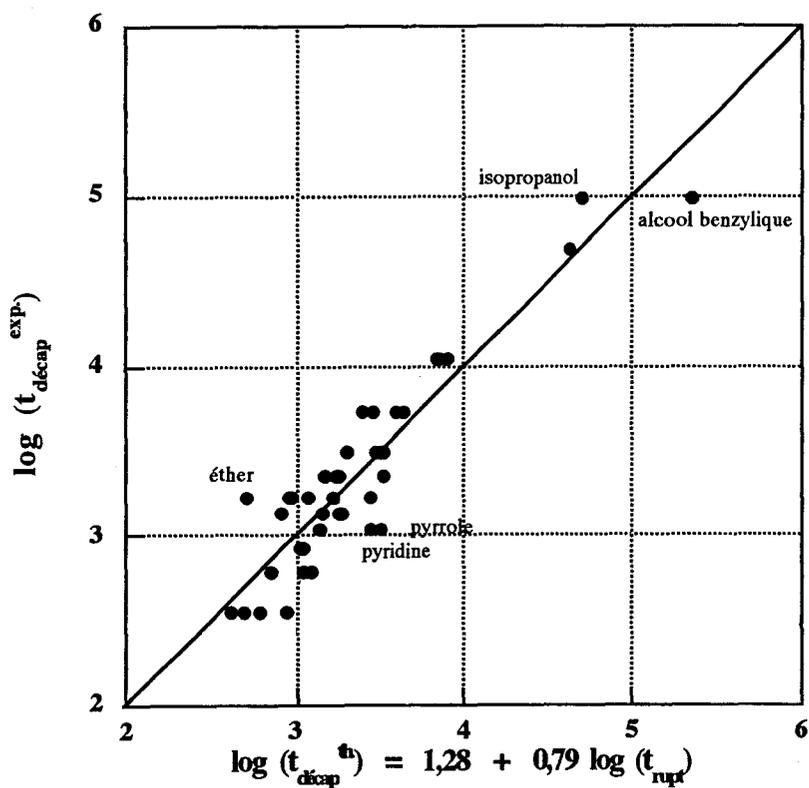


Figure 106

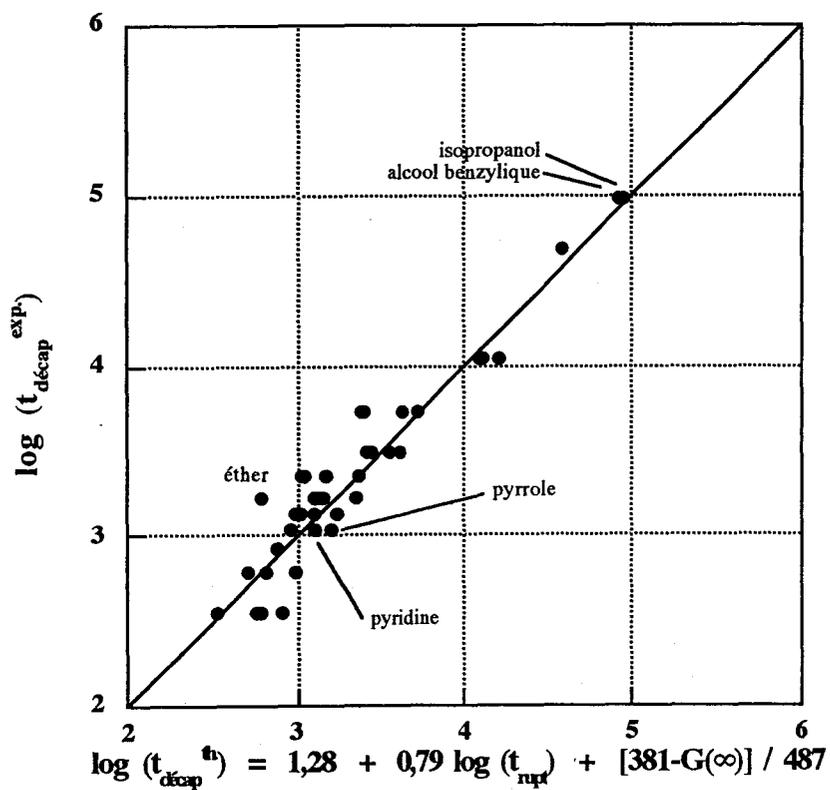


Figure 107

Figures 106 et 107 Comparaison entre le temps de décapage expérimental et le temps de décapage théorique calculé à partir des relations 90 (figure 106) et 98 (figure 107)

Ces différences qui peuvent sembler minimales en échelle logarithmique, doivent être chiffrées. Nous avons choisi de traiter le cas de l'alcool benzylique.

Sur la figure 106, on obtient pour l'alcool benzylique :

$$\log (t_{\text{décap}}^{\text{th}}) = 5,35 \text{ soit } t_{\text{décap}}^{\text{th}} \approx 220000 \text{ secondes}$$

Sur la figure 107, on obtient :

$$\log (t_{\text{décap}}^{\text{th}}) = 4,93 \text{ soit } t_{\text{décap}}^{\text{th}} \approx 85000 \text{ secondes}$$

Or, le temps de décapage expérimental est de :

$$t_{\text{décap}}^{\text{exp.}} = 86400$$

Par conséquent, si on utilise la figure 106 (c'est-à-dire si on ne tient pas compte de l'effet correctif du gonflement), on obtient un temps de décapage théorique trois fois supérieur à la valeur réelle !

En résumé, le modèle semi-empirique que nous avons mis au point, à travers l'équation 96, présente de nombreux avantages pour le formulateur de décapants :

- Il tient compte des deux processus physico-chimiques qui interviennent pendant le décapage des peintures : la dissolution du primaire et, à un degré moindre, le gonflement de la couche externe.
- De plus, l'équation utilisée permet de calculer le temps de décapage d'un solvant quelconque, avec un pouvoir prédictif très satisfaisant.
- Enfin, les seules données nécessaires à ce calcul sont la valeur du temps de rupture d'une éprouvette de peinture primaire, lestée et immergée dans le solvant, et celle du gonflement à l'équilibre d'un film libre de peinture externe, déterminée par la méthode gravimétrique. Ces données sont facilement accessibles, à partir de tests rapides qui consomment peu de peinture.

I.3. Mécanismes de décapage :

interprétation à partir de différents paramètres physico-chimiques

1.3.1. Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand

Dans la mesure où le paramètre de solubilité de Hildebrand rend compte de manière satisfaisante du comportement des solvants au niveau des étapes de gonflement de la couche de peinture externe d'une part, et de dissolution du primaire d'adhésion d'autre part, il doit également expliquer l'efficacité des solvants au niveau du processus global de décapage qui est gouverné par ces deux mécanismes.

Pour chaque solvant testé, nous avons représenté sur la figure 108 son pouvoir décapant moyen, PD_m , en fonction de son paramètre de solubilité de Hildebrand, δ_H . On montre ainsi que les solvants les plus efficaces au niveau du décapage ($PD_m > 4,5$) possèdent un paramètre δ_H compris entre 18 et 20 $MPa^{1/2}$. Or, cet intervalle correspond à la zone gris sombre sur la figure, qui représente le domaine de solubilité optimal de la peinture primaire, tel qu'il a été déterminé à partir des tests de rupture développés précédemment (chapitre II - figure 17). On vérifie ainsi que le mécanisme qui gouverne le décapage est bien la dissolution et la rupture cohésive du film de peinture primaire.

Néanmoins, il existe aussi des solvants dont le paramètre δ_H est compris entre 20 et 22 $MPa^{1/2}$, et qui présentent une efficacité prononcée en terme de décapage (pyridine, 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane). De tels solvants provoquent un gonflement important du feuil de peinture externe : les contraintes induites par le gonflement facilitent alors la rupture de la couche de peinture primaire. Ces composés appartiennent en fait au domaine de solubilité optimal de la peinture utilisée comme couche de finition. Cette région a été représentée en gris clair, et correspond à celle déterminée au chapitre II à partir des mesures de gonflement sur des films libres (chapitre II - figure 22).

Afin de mettre en avant l'étape de dissolution de la peinture primaire en tant que mécanisme principal du décapage, nous avons interpolé l'ensemble des points au moyen d'une courbe de Gauss. On montre ainsi que le maximum de la courbe est obtenu pour une valeur de δ_H égale à 19,2 $MPa^{1/2}$. Cette valeur est très proche de celle obtenue au moyen d'une approche similaire (18,5 $MPa^{1/2}$), que nous avons adoptée dans le cas des tests de rupture des films libres de peinture primaire (chapitre II - figure 17). Elle lui est néanmoins supérieure, puisque l'affinité des solvants pour le liant polymère de la couche de peinture externe intervient également, à travers le phénomène de gonflement. En effet, la valeur optimal du paramètre δ_H , correspondant au maximum de gonflement observé sur des films libres de la peinture utilisée comme couche de finition, est de 20,5 $MPa^{1/2}$ (chapitre II - figure 24).

Nous avons par la suite affiné notre interprétation de cette figure, en nous intéressant à la répartition des solvants qui se situent à l'intérieur de chacun des domaines de solubilité optimaux des deux peintures. Ces solvants devraient normalement tous conduire à des pouvoirs décapants relativement élevés, compte tenu de leur bonne affinité pour au moins une des deux peintures. Or, certains d'entre eux ne possèdent qu'une efficacité très modérée.

C'est notamment le cas du 1-pentanol et du 1-octanol, qui s'avèrent inefficaces quant à décaper les peintures, alors que leur paramètre δ_H les situe à proximité de la zone de solubilité de la peinture primaire, mais surtout au centre du domaine de solubilité de la peinture externe. Cette localisation est en réalité "trompeuse", car nous avons vu dans le chapitre II que la famille des alcools primaires décrit, dans un diagramme $[\delta_H, G(\infty)]$, une courbe de Gauss dont le maximum est décalé vers la droite, par rapport à celui de la gaussienne qui décrit le comportement moyen des solvants (chapitre II - figure 24). Par conséquent, le 1-pentanol et le 1-octanol présentent

très peu d'affinité pour le liant polymère de la peinture externe, et ne gonflent que très faiblement la couche de finition. Ce gonflement s'avère insuffisant pour provoquer la rupture cohésive du film de peinture primaire, et le décapage n'a donc pas lieu.

Afin d'expliquer la position des autres points appartenant à la zone de solubilité de l'une des deux peintures, nous avons ensuite fait intervenir le volume molaire des solvants correspondant.

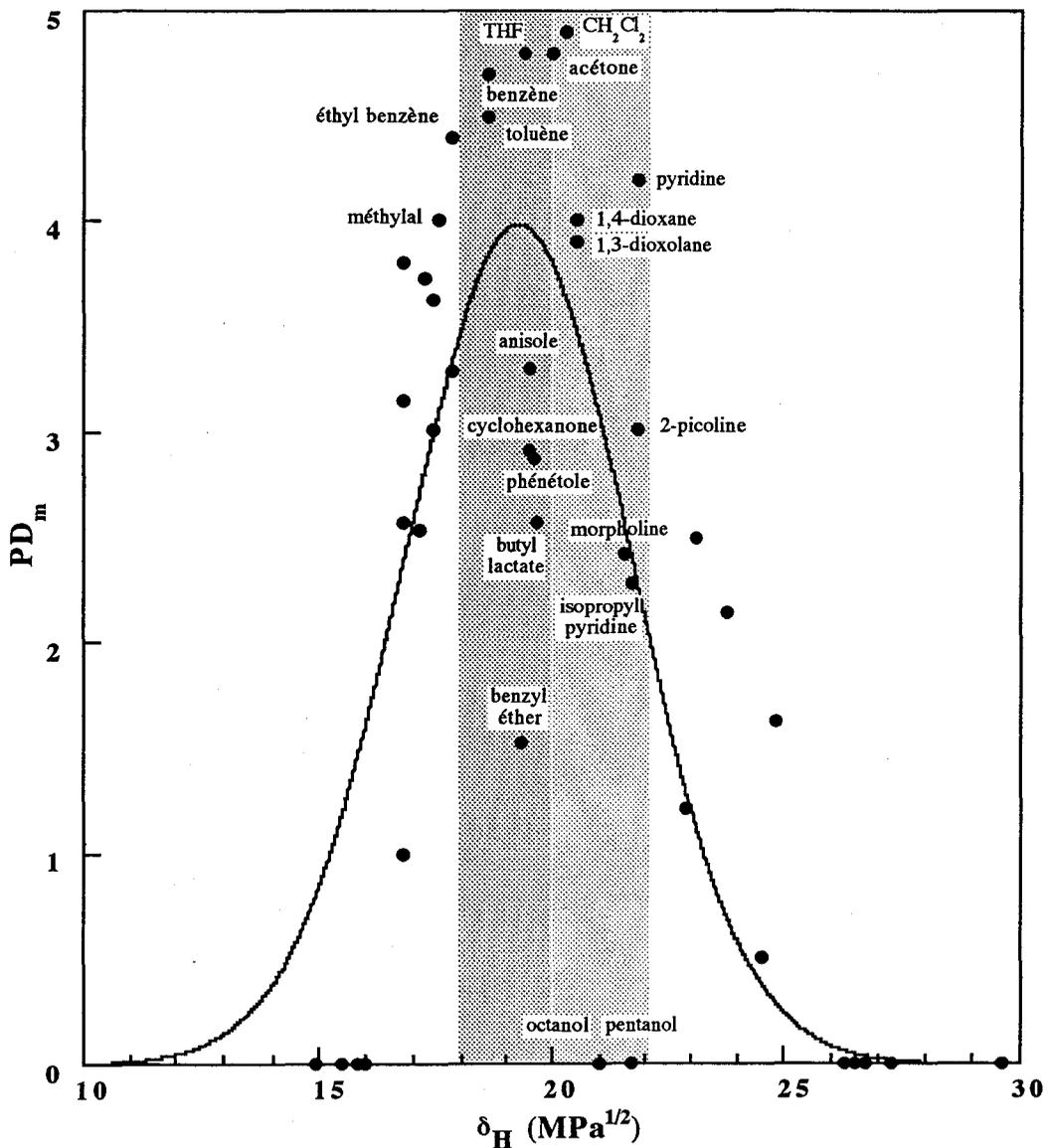


Figure 108 Influence du paramètre de solubilité de Hildebrand, δ_H , sur le pouvoir décapant moyen, PD_m , mesuré sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) :

- interpolation des points par une gaussienne (-)
- représentation des domaines de solubilité de la peinture primaire (hachuré) et de la peinture de finition (pointillés), déterminés grâce aux tests de rupture et aux mesures de gonflement

1.3.2. Influence du volume molaire

Lorsqu'on examine le volume molaire des solvants dont le paramètre δ_H est compris entre 18 et 22 MPa^{1/2}, on constate que les plus efficaces d'entre eux sont des composés de taille modeste dont le THF, l'acétone et le dichlorométhane ($V_M = 82, 74$ et $55 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) alors que les moins efficaces sont des molécules relativement volumineuses telles que l'isopropyl pyridine, le lactate de butyle et le benzyl éther ($V_M = 129, 149$ et $190 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

De façon générale, pour des solvants appartenant à une même famille de composés chimiques et situés dans le domaine étudié, plus le volume molaire augmente, plus le pouvoir décapant moyen diminue. On vérifie cet effet dans le cas des composés aromatiques (benzène, toluène et éthyl benzène), de deux éthers (anisole et phénétole) et des molécules azotées (pyridine, 2-picoline, et isopropyl pyridine). Ce résultat est illustré dans le tableau 33 qui rappelle les valeurs du volume molaire et du pouvoir décapant moyen des solvants étudiés.

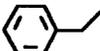
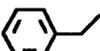
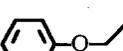
Solvants	Molécules	V_M ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PD_m
Benzène		100	4,7
Toluène		107	4,5
Ethyl benzène		122	4,4
Anisole		119	3,3
Phénétole		126	2,9
Pyridine		81	4,2
2-Picoline		99	3,0
1,3,5-Isopropyl pyridine		129	2,3

Tableau 33 Influence du volume molaire, V_M , sur le pouvoir décapant moyen, PD_m : cas de quelques solvants appartenant à différentes familles chimiques et au domaine de solubilité de l'une des deux peintures (figure 108)

Nous avons déjà montré au cours du chapitre II, que l'encombrement moléculaire nuit à la pénétration des molécules de solvant au sein des feuillets de peinture, tant au niveau des tests de rupture des éprouvettes de peinture primaire, que des mesures de gonflement sur les films libres

de peinture externe. Plus le volume molaire est important, plus il limite ces deux phénomènes et par voie de conséquence, plus il réduit le pouvoir décapant des solvants.

1.3.3. Influence des paramètres de solubilité de Hansen

Nous avons ensuite cherché à préciser la nature de la zone favorable au décapage, en terme de paramètres de Hansen. La composante dispersive δ_d est peu discriminante (tout comme elle l'était pour l'étude des phénomènes de dissolution et de gonflement), puisqu'elle varie entre 12 et 20 $\text{MPa}^{1/2}$ en ce qui concerne les solvants les plus efficaces ($PD_m > 3,5$). Sur la figure 109, nous avons placé dans un diagramme $[\delta_h, \delta_p]$ les points correspondant aux solvants testés.

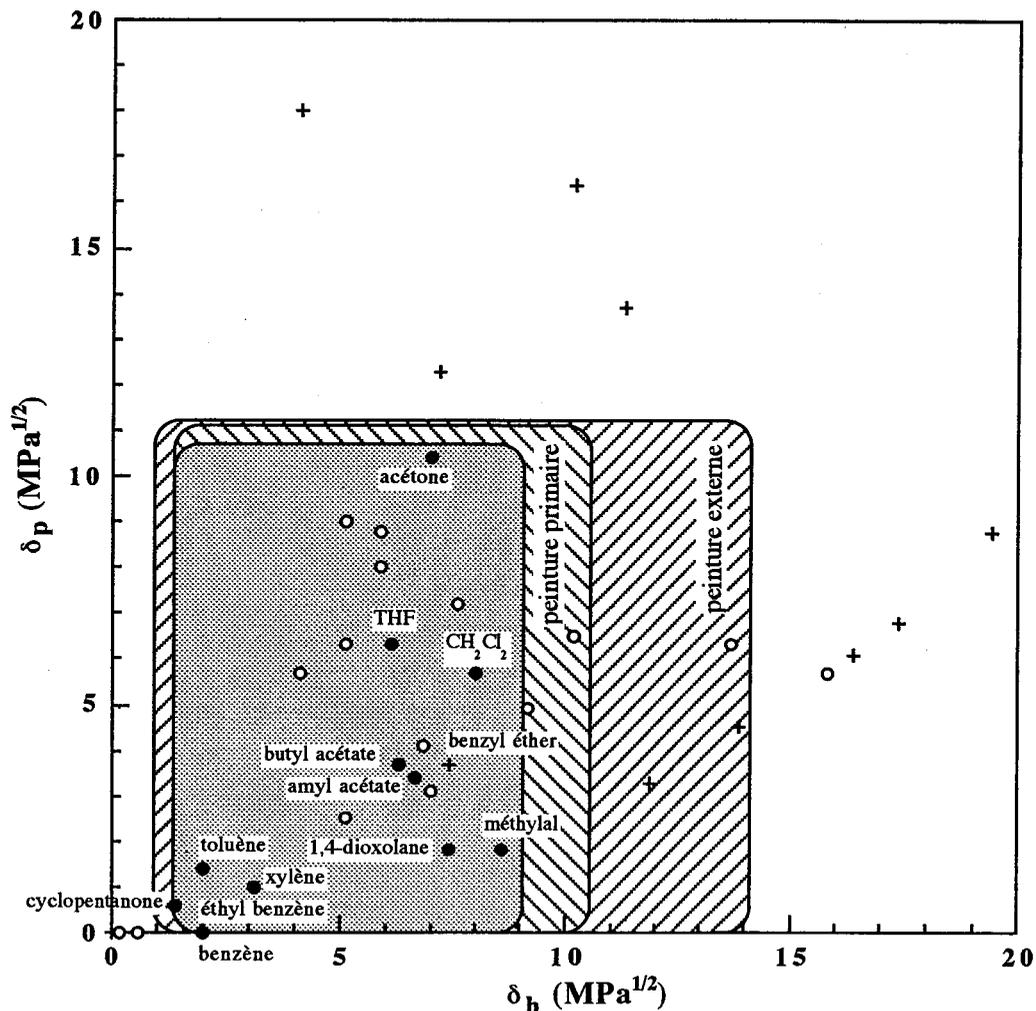


Figure 109 Localisation dans le plan de Hansen $[\delta_h, \delta_p]$

des solvants au pouvoir décapant moyen :

élevé (● : $PD_m > 3,5$), modéré (○ : $3,5 \geq PD_m > 2$) et faible (+ : $2 \geq PD_m$)

des domaines correspondant aux solvants qui s'avèrent efficaces pour :

la rupture des films libres de peinture primaire (\\\\)

le gonflement des films libres de peinture externe (///)

le décapage des deux peintures appliquées sur support (pointillés)

Nous avons également distingué les composés très efficaces ($PD_m > 3,5$), les composés efficaces ($3,5 \geq PD_m > 2$) et les composés peu efficaces ($2 \geq PD_m$). On montre ainsi qu'il existe une zone optimale dans laquelle sont localisés les solvants les plus efficaces. Cette zone correspond aux intervalles de valeurs suivants : $2 < \delta_h < 8 \text{ MPa}^{1/2}$ et $0 < \delta_p < 11 \text{ MPa}^{1/2}$.

De plus, cette région est incluse dans les domaines de solubilité des deux peintures, tels que nous les avons déterminés au chapitre II (figures 18 et 26). Elle est plus proche de la zone de solubilité de la peinture primaire que de celle de la peinture externe, ce qui est conforme au fait que le phénomène de dissolution du feuil de peinture primaire constitue l'étape fondamentale du processus de décapage.

Au sein de cette zone optimale, la position légèrement excentrée (par rapport à la majorité des autres solvants très efficaces) du dichlorométhane, du THF et surtout de l'acétone, s'explique avant tout par leur faible volume molaire. Inversement, la présence dans ce domaine du benzyl éther au faible pouvoir décapant, s'explique par le volume molaire important de ce solvant.

II. SOLVANTS VERTS ET SOLVANTS EFFICACES :

IDENTIFICATION PAR LA METHODE DU "SOLVENT DESIGN"

A partir des connaissances acquises au travers des chapitres précédents, nous sommes en mesure de préciser les caractéristiques physico-chimiques requises pour un solvant, afin qu'il constitue un décapant efficace. Dans un premier temps, ces propriétés ont été énumérées, tout en précisant quelle étape unitaire du processus global de décapage elles peuvent favoriser.

Outre une exigence d'efficacité, le formulateur de décapants doit également intégrer dans sa démarche des critères de coût, de toxicité, et d'inflammabilité. Dans cette optique, nous avons identifié quelques molécules simples qui présentent une efficacité élevée en décapage : les "têtes de série". Du point de vue de la toxicité et de l'inflammabilité, ces solvants présentent souvent de nombreux risques. Nous avons recherché des composés dont la structure chimique est proche de celle des "têtes de série", mais possèdent toutefois une toxicité et un risque au feu beaucoup moins importants : les "solvants verts".

Cette méthode est inspirée du "drug design" que les pharmaciens pratiquent pour modifier la structure chimique de certaines molécules, efficaces, mais qui provoquent des effets secondaires rédhibitoires pour tolérer leur utilisation dans un médicament. Nous avons donc baptisé notre démarche : "solvent design". Nous avons montré comment cette méthode, utilisée en tant qu'outil de recherche systématique, permet d'identifier aisément les solvants verts pour une famille de composés chimiques donnée : nous avons entrepris cette démarche dans le cas des esters.

II.1. Choix d'un solvant efficace en décapage : propriétés physico-chimiques requises

Sur le plan de l'efficacité, les solvants utilisés dans les formulations décapantes doivent réunir les propriétés suivantes :

- Ils doivent posséder une *bonne affinité à l'égard des liants polymériques* des peintures. Du point de vue applicatif, cette affinité est un facteur favorable à la *dissolution* des films de peinture, qui possèdent un liant polymère dont la cohésion n'est assurée que par simple interpénétration des chaînes macromoléculaires. Les solvants peuvent entraîner la dissolution totale du feuil de peinture, ce qui génère des problèmes liés au traitement des effluents et à la redéposition de la peinture ⁽⁹⁾. Néanmoins, comme nous l'avons vu dans le cas de deux peintures acryliques utilisées dans le secteur du bâtiment, ce phénomène peut provoquer une *rupture cohésive* au sein du primaire d'adhésion non réticulé, et faciliter ainsi l'élimination de la couche de peinture externe.

Dans le cas des peintures disposant d'un liant polymère réticulé, les solvants qui manifestent une bonne affinité vis-à-vis de celui-ci facilitent le *gonflement* du feuil. Ce gonflement est à l'origine de contraintes mécaniques internes au film, qui facilitent sa rupture ou son décollement. De plus, un solvant provoquant un gonflement élevé peut jouer le rôle de *vecteur* vis-à-vis d'autres molécules, qui migrent ainsi plus vite au sein du film gonflé. Un tel effet est bénéfique, si on cherche à faire diffuser rapidement des activateurs (tels que des composés acides), à travers un film de peinture dont l'adhésion avec le subjectile est d'origine chimique. Arrivées au contact du support, ces molécules sont à-même de faciliter la rupture des liaisons adhésives, provoquant le décapage par décollement du feuil : c'est notamment le cas pour des peintures époxy issues du secteur aéronautique, et appliquées sur des supports en aluminium.

D'un point de vue moléculaire, un solvant dont la structure est proche de celle du liant polymère de la peinture, manifeste une bonne affinité pour celle-ci. Sur le plan physico-chimique, *les paramètres de solubilité de Hildebrand, δ_H , et de Hansen, δ_p , δ_h , δ_d* , rendent compte de manière satisfaisante de cette affinité : ces paramètres doivent être proches de ceux des liants qui assurent la cohésion des films de peinture.

- Les solvants utilisés en décapage doivent également disposer d'un *volume molaire réduit* (idéalement, $V_M < 80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Plus une molécule possède une faible taille, plus elle pénètre facilement dans le réseau macromoléculaire du liant d'une peinture. Cet effet accélère les processus de *gonflement*, de *dissolution*, et plus généralement, la *diffusion* des solvants.

De plus, pour un gonflement donné, le volume molaire détermine la concentration molaire d'un solvant au sein d'un film de peinture, à l'équilibre thermodynamique de

gonflement. Or, la concentration de solvant à l'interface entre le feuil de peinture et le support doit être la plus importante possible dans le cas des solvants *actifs*, dont le rôle est de provoquer la rupture des liaisons adhésives interfaciales.

- Le caractère *cyclique* des molécules est également un facteur favorable au décapage. En ce qui concerne le décapage des peintures bâtiment, nous avons noté l'efficacité particulière de tels composés (figure 99 de ce chapitre). Elles incluent des composés aromatiques tels que le benzène, le toluène ou l'éthyl benzène, des hétérocycles azotés comme la pyridine et le pyrrole, ou encore des éthers tels que le THF, le 2-méthyl et le 2,5-diméthyl THF, le 1,4-dioxane et le 1,3-dioxolane. Les résultats les plus surprenants ont été obtenus pour les cycloalcanes qui décapent tous la peinture, alors que les alcanes linéaires n'ont aucune action sur cette dernière.
- Enfin, la *polarité* d'un solvant (telle qu'elle peut être exprimée à travers la composante polaire de Hansen, δ_p , ou grâce au paramètre de Dimroth, ET_{30}) ou son caractère *acide* ou *basique* prononcé, peuvent faciliter l'étape de rupture adhésive entre un feuil de peinture et le support sur lequel il est appliqué. Ces propriétés sont indispensables au choix d'un bon activateur.

II.2. Choix de solvants verts et efficaces : "solvent design"

II.2.1. Méthode ponctuelle :

recherche des solvants verts à partir des "têtes de série"

En accord avec les critères définis précédemment, nous avons sélectionné quelques molécules qui présentent un pouvoir décapant élevé sur les systèmes bâtiment étudiés auparavant. Pour quelques familles de composés chimiques, nous avons sélectionné un solvant présentant un pouvoir décapant élevé : la "tête de série". Comme le montre le tableau 34 de la page suivante, ces composés présentent souvent des risques au niveau de leur toxicité ou de leur inflammabilité. Leur étiquetage permet de rendre compte de ces dangers, selon une échelle de risque croissante :

en ce qui concerne la *toxicité* :

non étiqueté, irritant (Xi), nocif (Xn), toxique (T) et très toxique (T+).

en ce qui concerne la *risque au feu* :

non étiqueté, inflammable (R10 : $21\text{ °C} < P_E < 55\text{ °C}$), facilement inflammable (F : $0\text{ °C} < P_E < 21\text{ °C}$), et extrêmement inflammable (F+ : $P_E < 0\text{ °C}$ et $T_{eb} < 35\text{ °C}$).

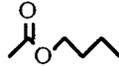
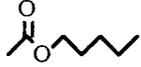
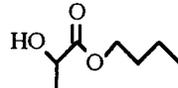
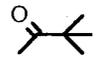
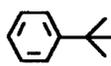
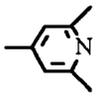
Désignation				Inflammabilité			Toxicité	Efficacité
Famille	Classe	Nom	Formule	Teb (°C)	PE (°C)	Etiquetage	Etiquetage	PD _m
Ethers	<i>Tête de série</i>	THF		66	- 21	F	Xi	4,8
	<i>Solvant vert</i>	2,5-Diméthyl THF		91	80	R 10	-	4,8
Esters	<i>Tête de série</i>	Méthyl acétate		57,5	- 9	F	-	2,9
	<i>Solvant vert</i>	Amyl acétate	 et 	-	36	R 10	Xi	3,7
	<i>Solvant vert</i>	Butyl lactate		186	69	-	Xi	2,6
Cétones	<i>Tête de série</i>	Acétone		56	- 18	F	-	4,8
	<i>Solvant vert</i>	Pinacolone		106	75	-	-	3,2
	<i>Solvant vert</i>	Cyclopentanone		130	56	R 10	Xi	3,8
Aromatiques	<i>Tête de série</i>	Benzène		80	11	R 10	T (cancérogène)	4,7
	<i>Solvant vert</i>	Cumène		152	44	R 10	Xi	4,1
	<i>Solvant vert</i>	Mésitylène		165	47	R 10	Xi	3,9
Azotés	<i>Tête de série</i>	Pyridine		115	20	R 10	T	4,2
	<i>Solvant vert</i>	1,3,5-Isopropyl pyridine		173	66	R 10	-	2,3

Tableau 34 Recherche de solvants verts à partir des têtes de série de quelques familles chimiques :

- désignation (nom, formule, famille chimique, tête de série ou solvant vert)
- inflammabilité (R 10 : inflammable, F : très inflammable, F+ : extrêmement inflammable)
- toxicité (Xi : irritant, Xn : nocif, T : toxique, T+ : très toxique)
- efficacité sur les systèmes bâtiment (pouvoir décapant moyen PD_m)

Nous avons choisi de classer sous l'appellation "solvants verts" des composés étiquetés au plus inflammables (R10) et irritants (Xi). Partant de cette définition, nous avons "modifié" la structure chimique des têtes de série, pour aboutir à des solvants dont l'étiquetage est satisfaisant, tout en conservant un pouvoir décapant important.

En ce qui concerne les éthers, nous avons sélectionné le 2,5-diméthyl THF, dont la structure chimique est déduite de celle du THF, par ajout de deux groupements méthyl sur le cycle. En augmentant la masse molaire du composé de départ, considéré comme facilement inflammable (F), on réduit sa volatilité pour obtenir un composé étiqueté inflammable (R 10). De plus, du point de vue de l'application, le 2,5-diméthyl THF demeure aussi efficace que le THF, c'est-à-dire d'une efficacité comparable à celle du dichlorométhane : ce composé constitue donc un solvant de substitution intéressant au chlorure de méthylène.

Pour la famille des esters, nous avons retenu en tant que tête de série l'acétate de méthyle, qui présente néanmoins l'inconvénient d'être facilement inflammable. Ce solvant n'a pas été retenu pour son efficacité qui reste modérée sur les peintures bâtiment étudiées ($PD_m = 2,9$), mais parce qu'il constitue un solvant de référence dans de nombreux décapants ⁽⁹⁾. Nous avons alors cherché à modifier sa formule en choisissant un ester qui dispose d'une chaîne carbonée plus longue. C'est finalement l'acétate d'amyle que nous avons retenu, car outre l'avantage de n'être considéré qu'inflammable (R10), ce solvant n'est autre qu'un mélange d'acétate de butyle et de pentyle. Or, les formules chimiques de ces composés sont proches de celle des liants polymères des deux peintures bâtiment (poly(métacrylate de butyle) pour le primaire et copolymère du poly(acrylate de butyle) et du poly(acrylate de pentyle) pour la couche de finition). Par conséquent, ce solvant présente une très bonne affinité vis-à-vis des peintures à décapier, et son efficacité est élevée. Nous avons également sélectionné le lactate de butyle, qui présente l'avantage de ne pas être étiqueté. Néanmoins, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, ce solvant au volume molaire élevé ($V_M = 149 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ne conduit pas aux meilleurs résultats au niveau du gonflement du feuil de peinture externe et de sa capacité à dissoudre le film primaire. Par conséquent, son pouvoir décapant reste modéré.

Comme pour les esters, la tête de série représentative de la famille des cétones a été choisie car elle constitue un solvant de référence dans les décapants peintures : il s'agit de l'acétone ⁽⁹⁾. A ce titre, elle manifeste une efficacité prononcée sur les peintures bâtiment, mais présente l'inconvénient d'être un solvant facilement inflammable. En sélectionnant des cétones dont la chaîne principale comporte plus d'atomes de carbone, on obtient des molécules moins volatiles, avec un étiquetage conforme à nos exigences : c'est le cas de la méthyl isoamyl cétone (R10) et de la pinacolone (non étiquetée). L'efficacité de ces solvants n'étant pas très marquée, nous nous sommes orientés vers des molécules cycliques. La cyclopentanone nous est alors apparue comme un composé alliant un étiquetage convenable et une efficacité importante.

Enfin, nous avons sélectionné la pyridine et le benzène, en tant que têtes de série respectives pour la famille des hétérocycles azotés et des composés aromatiques. Ces solvants présentent un danger important pour l'utilisateur, puisqu'ils sont considérés comme toxiques (T). Nous avons montré qu'il existe néanmoins des composés dont la structure chimique est proche de celle de la pyridine ou du benzène, et dont la toxicité est modérée : il s'agit respectivement de l'isopropyl pyridine, ou du cumène et du mésitylène. Cependant, l'odeur caractéristique et très désagréable des composés azotés est un facteur qui limite leur utilisation. D'autre part, les formulateurs sont généralement réticents quant à utiliser des composés aromatiques, notamment pour les formulations destinées au secteur grand public. En effet, l'analogie qui peut être faite entre ces composés et le solvant de base dont ils dérivent (le benzène), n'est pas un argument qui plaide en faveur de la non toxicité de ces solvants, dans l'esprit de l'utilisateur grand public.

II.2.2. *Méthode systématique :*

recherche de solvants verts dans la famille des esters

Le solvant design peut également faire l'objet d'une démarche systématique, pour identifier les solvants verts appartenant à une famille de composés chimiques analogues. Nous avons illustré cette approche dans le cas des esters.

Nous avons limité notre ensemble de départ aux composés dont la formule chimique contient au plus 8 carbones, et ne fait intervenir que la fonction ester (ce qui exclut, par exemple, les lactates). Pour chacun d'eux, nous avons recensé plusieurs informations (l'ensemble de ces données figure dans la partie expérimentale de ce chapitre) :

en ce qui concerne leur *identification* :

le nom, la formule chimique et le volume molaire;

en ce qui concerne leur *inflammabilité* :

l'étiquetage et le point éclair;

en ce qui concerne leur *toxicité* :

l'étiquetage;

en ce qui concerne leur *coût* :

le prix au litre, tel qu'il est donné dans le catalogue Aldrich 98-99 ⁽¹⁰⁹⁾ (ce prix, même s'il est inférieur au prix de vente pratiqué par les grands producteurs de solvants, constitue néanmoins une indication ainsi qu'un élément de comparaison).

Sur la figure 110, nous avons représenté le point éclair de chaque ester, en fonction de son volume molaire. Nous nous sommes limités aux molécules cycliques et aux composés linéaires non ramifiés. Divers symboles permettent de repérer les solvants les plus intéressants, en fonction de leur toxicité, de leur inflammabilité et de leur prix.

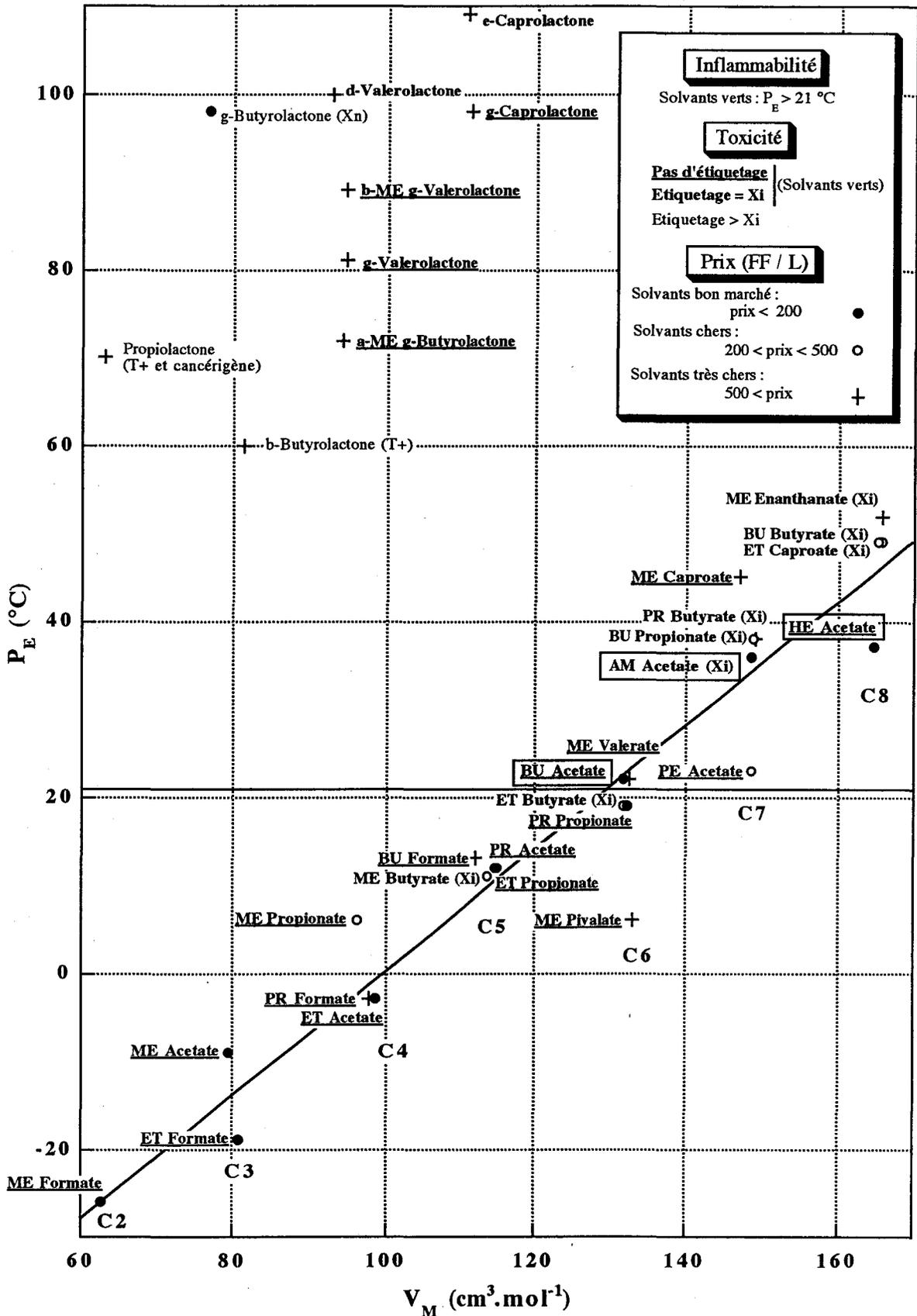


Figure 110 Représentation de quelques esters dans le plan $[V_M, P_E]$: symboles de toxicité, d'inflammabilité et de prix (ME : méthyl, ET : éthyl, PR : propyl, BU : butyl, AM : amyl)

Nous allons maintenant expliquer comment cette figure permet au formulateur de repérer facilement les solvants verts qu'il souhaite utiliser.

L'intérêt de représenter le point éclair en fonction du volume molaire, est de faire apparaître la corrélation entre ces deux paramètres : plus le volume molaire est élevé, plus le point éclair a tendance à augmenter. Cette tendance est bien vérifiée dans le cas des esters linéaires, ce qui nous permet de placer ceux-ci sur la droite de régression correspondante. Ainsi, le formulateur identifie facilement les solvants par nombre d'atomes de carbone croissant. En revanche, la corrélation est moins bonne pour les esters cycliques. Le résultat le plus surprenant en ce qui concerne ces derniers, est que leur point éclair est largement supérieur à celui des molécules linéaires. Nous pensons que cette différence peut s'expliquer par la dissymétrie importante des molécules d'ester cycliques (voir la formule des composés en annexe), ce qui accroît leur polarité. L'existence d'interactions dipolaires entre les molécules augmente alors leur stabilité vis-à-vis de la température.

C'est la valeur du point éclair qui permet de déterminer les solvants acceptables en ce qui concerne le risque au feu. Nous avons choisi de nous limiter aux composés considérés au plus comme *inflammables*, c'est-à-dire dont le point éclair est supérieur à 21 °C. En traçant la droite horizontale correspondant à cette valeur, on sépare la figure en deux régions : en dessous figurent les solvants jugés trop inflammables, et au dessus apparaissent ceux qui restent utilisables par le formulateur. Parmi ces derniers, on trouve d'une part l'ensemble des molécules cycliques et d'autre part, les molécules linéaires possédant au moins 6 atomes de carbone (à l'exception du méthyl pivalate, du propyl propionate et de l'éthyl butyrate).

En ce qui concerne la toxicité, nous avons restreint l'ensemble des solvants verts aux composés étiquetés au plus *irritants*. La figure montre que la plupart des esters sont acceptables de ce point de vue (solvants dont le nom apparaît en gras). Leur nombre est tellement important, que nous avons choisi de distinguer parmi eux les composés qui ne souffrent d'aucun étiquetage en matière de toxicité (solvants dont le nom est souligné). Le nombre de ceux-ci demeure élevé. Par conséquent, le choix d'un ester est relativement peu limitatif du point de vue de la toxicité. De plus, les esters possèdent une odeur généralement douce et fruitée qui les rend agréables à manipuler.

Enfin, le formulateur doit également tenir compte du coût des solvants. A cet effet, nous avons utilisé différents symboles pour représenter les composés en fonction de leur prix. Les solvants les plus économiques (dont le prix est inférieur à 200 FF / L) ont été représentés par un rond noir, ce qui facilite leur identification. Ils sont peu nombreux mais c'est avant tout sur eux que le formulateur doit s'appuyer pour diminuer le coût du décapant.

Si on veut intégrer l'ensemble de ces exigences (faible coût, étiquetage au plus inflammable et irritant), la figure montre que seuls trois composés demeurent à notre

disposition : les acétates de butyle, d'amyle et d'hexyle. Or, du point de vue des performances, nous avons déjà montré que l'acétate d'amyle est un solvant particulièrement efficace pour décaper les peintures acryliques que nous avons étudiées. Pour le décapage de ces peintures, l'ensemble de ces propriétés en font un solvant de substitution idéal au dichlorométhane.

En résumé, la figure obtenue constitue, pour le formulateur de décapants, un outil d'aide à la recherche de solvants verts et ce, pour plusieurs raisons :

- Elle a été obtenue en procédant à la recherche systématique de tous les composés appartenant à une même famille de composés chimiques : de cette façon, on dispose du plus large ensemble de départ qui soit.
- La représentation des solvants en coordonnées $[V_M, P_E]$ permet de distinguer facilement les composés, par volume ou nombre d'atomes de carbone croissants.
- La figure rassemble de nombreuses informations, qui peuvent être facilement lues de manière indépendante grâce à des méthodes de repérage distinctes :
 - l'inflammabilité est fixée par la valeur du point éclair, lue sur l'axe des ordonnées
 - la toxicité est indiquée à travers le format des noms des solvants
 - le prix est traduit par des symboles qui représentent la position des solvants
- Le formulateur peut donc facilement identifier les solvants qui répondent à son cahier des charges en matière de toxicité, d'inflammabilité et de prix. En couplant ces données aux performances applicatives des solvants, il obtient donc les composés qui présentent le meilleur rapport efficacité / prix / sécurité.

III. VECTORISATION D'UN SOLVANT ACTIF :

APPLICATION AU CAS DE MELANGES DMSO / COSOLVANT

Dans la dernière partie de ce mémoire, nous avons cherché à mettre à profit les outils prédictifs développés précédemment, en vue d'optimiser des mélanges de solvants. Nous avons développé les deux concepts présentés dans le chapitre sur la diffusion des solvants : les solvants vecteurs et les solvants actifs.

Les premiers d'entre eux peuvent être définis comme des composés susceptibles de gonfler fortement la matrice polymérique du liant d'une peinture, favorisant ainsi la diffusion d'autres molécules à travers le réseau distendu des chaînes macromoléculaires. Les seconds correspondent aux solvants présentant des propriétés physico-chimiques favorables à la rupture d'éventuelles liaisons adhésives (telle qu'une polarité élevée ou un caractère acido-basique marqué).

Nous avons montré dans le chapitre IV que le DMSO peut être considéré comme un activateur du décapage, au sens où il favorise la rupture de liaisons adhésives entre une peinture époxy et un support en aluminium. Ce composé ne présente pas de risque sur le plan de

l'inflammabilité, et n'est considéré que comme irritant (Xi) : à ce titre, il s'agit d'un solvant "vert". L'objectif du formulateur consiste à l'associer à un cosolvant approprié, de manière à accélérer la vitesse de diffusion du DMSO, pour que celui-ci arrive le plus rapidement possible au niveau du projectile. Aussi, nous sommes-nous posés la question suivante : existe-t-il des solvants capables de vectoriser le DMSO, c'est-à-dire d'augmenter sa vitesse de diffusion ? Pour y répondre, nous avons réalisé deux sortes de tests sur des mélanges DMSO / cosolvant :

- Des mesures de sorption suivies par gravimétrie, pour quantifier le gonflement à l'équilibre de films libres.
- Des expériences de diffusion suivies par IRTF-ATR, pour déterminer le temps de latence du DMSO et du cosolvant à travers des films libres.

Nous avons entrepris cette étude sur des films de peinture acrylique, utilisée en tant que couche de finition dans le secteur bâtiment : le Texoderme HP (cette peinture nous a servi à étudier le phénomène de diffusion dans le chapitre II). Ces films libres se prêtent bien aux expériences de diffusion suivies par IRTF-ATR, car ils sont relativement souples et adhèrent bien au cristal de détection, ce qui n'est pas le cas des peintures époxy et polyuréthane. Nous tenons cependant à préciser que la vectorisation du DMSO à travers ce feuil de peinture acrylique ne présente pas d'intérêt majeur sur le plan du décapage. En effet, le DMSO manifeste peu d'affinité pour le primaire d'adhésion associé à la couche de finition, et même s'il traversait plus rapidement le film de peinture externe grâce à un solvant vecteur, il ne dissoudrait pas la couche de peinture primaire, comme nous l'avons montré au chapitre II. En revanche, cette étude revêt une grande importance sur le plan fondamental, puisqu'elle nous impose de mettre au point une méthode générale de recherche de solvants vecteurs, applicable par la suite à d'autres peintures.

III.1. Solvants vecteurs : critères de choix

Il existe plusieurs paramètres qui permettent de rendre compte du pouvoir de vectorisation d'un solvant.

Un bon vecteur, tel que nous l'avons défini au chapitre III, est un solvant qui provoque rapidement un gonflement interfacial élevé. A ce titre, le gonflement global à l'équilibre (paramètre thermodynamique) et le temps de latence (paramètre cinétique) peuvent constituer une première information. Plus le temps de latence est faible, plus le solvant gagne rapidement l'interface; plus le gonflement global à l'équilibre est élevé, plus le gonflement interfacial à l'équilibre est élevé.

Néanmoins, cette approche utilise le gonflement total du film, mesuré à l'équilibre. Or, pour un effet de vectorisation, il est souhaitable de connaître le gonflement à l'interface, à un temps donné. Dans cette optique, on peut avoir recours au graphique 51 (page 138) qui place les solvants dans le plan de coordonnées $[\delta t, G(\infty)]$. Cette figure fait apparaître les courbes

correspondant à un gonflement interfacial donné, calculé après 30 minutes de diffusion. La position des solvants par rapport à ces courbes nous renseigne sur leur pouvoir de vectorisation.

Cependant, le paramètre pertinent qui permettrait de rendre compte du pouvoir de vectorisation d'un solvant donné, serait le temps à partir duquel on obtient un gonflement interfacial fixé. Or, il est difficile de calculer ce paramètre à partir de l'expression qui relie le gonflement interfacial au temps (relation 58 page 137). Il est en revanche plus facile de calculer le temps à partir duquel on obtient une valeur donnée de la concentration et non pas du gonflement interfacial. La relation 47 (page 122) décrit l'évolution de la concentration interfaciale en fonction du temps, telle qu'elle est mesurée par IRTF-ATR. Pour simplifier les calculs, nous avons négligé le temps de latence et nous n'avons pris en compte que le premier terme de la série entière. Cette relation s'écrit alors :

$$c_i(t) / c_\infty(t) = 1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4h^2}\right) \quad (99)$$

Le temps t_0 à partir duquel on atteint une concentration interfaciale en solvant égale à $c_i(t_0)$ est donc égal à :

$$t_0 = \frac{1}{D} \frac{4h^2}{\pi^2} \ln \left[\left(\frac{c_i(t_0)}{c(\infty)} - 1 \right) \frac{\pi}{4} \right] \quad (100)$$

Nous pouvons maintenant comparer le pouvoir de vectorisation de deux solvants, A et B, à partir du rapport t_0^A / t_0^B , déterminé pour une valeur de $c_i(t_0)$ fixée. Or, si on fixe la valeur de $c_i(t_0)$ comme étant égale à un certain pourcentage de la concentration en solvant à l'équilibre ($c_i(t_0) = k c(\infty)$), la quantité t_0^A / t_0^B s'exprime de manière très simple :

$$\frac{t_0^A}{t_0^B} = \frac{D^B}{D^A} \quad (101)$$

Cette relation montre que le paramètre qui permet de rendre compte du temps à partir duquel on atteint une concentration interfaciale, dont la valeur est égale à x pour-cent de la concentration finale en solvant dans le film, est le coefficient de diffusion. En première approximation, nous avons choisi d'utiliser la valeur de D telle qu'elle est mesurée par gravimétrie.

Les composés retenus afin d'être testés en association avec le DMSO figurent dans le tableau 35. Ils ont été choisis, dans la mesure du possible, parmi les solvants verts, et à raison de un pour chaque famille de composés chimiques. Pour chacun d'eux, nous avons indiqué tous les paramètres qui rendent compte de leur pouvoir de vectorisation.

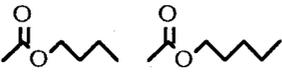
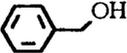
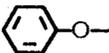
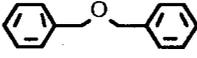
Nom	Famille	Formule	Etiqu.	$G(\infty)$ (%)	δt (s)	$G_i(30)$ (%)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
DMSO	Soufrés		Xi	40	1730	$0 \approx G_i$	19
Acétate d'amyle (acétates de butyle et de pentyle)	Esters		Xi R 10	530	160	$400 < G_i$	88
Mésitylène	Aromatiques		Xi R 10	400	220	$200 < G_i < 400$	100
Cyclopentanone	Cétones		Xi R 10	370	250	$200 < G_i < 400$	153
Alcool benzylique	Alcools		Xn	500	1700	$G_i < 200$	13
Anisole	Ethers		Xi R 10	480	200	$400 \approx G_i$	104
Benzyl éther			Xi	210	2100	$G_i \ll 200$	8

Tableau 35 DMSO et cosolvants sélectionnés : désignation, étiquetage, et caractéristiques diffusionnelles à travers les films libres de peinture acrylique Texoderme (gonflement volumique à l'équilibre $G(\infty)$, temps de latence δt , gonflement interfacial après 30 minutes $G_i(30)$, et coefficient de diffusion mesuré par gravimétrie D

Ce tableau montre que les meilleurs vecteurs potentiels pour le DMSO sont, a priori, l'acétate d'amyle, le mésitylène, la cyclopentanone et l'anisole. Tous possèdent un gonflement à l'équilibre et un gonflement interfacial à 30 minutes élevés, un temps de latence relativement faible, et un coefficient de diffusion important.

L'alcool benzylique, même s'il possède une valeur de $G(\infty)$ élevée (500 %), diffuse en revanche lentement ($\delta t = 1700$ s). Par conséquent, il provoque un gonflement interfacial modéré au bout de 30 minutes (< 200 %). Ceci se traduit par un coefficient de diffusion très faible ($D = 13 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Son pouvoir de vectorisation est donc moins important. Cette tendance est encore plus marquée pour le benzyl éther. Néanmoins, nous avons sélectionné ces deux composés, car ils sont fréquemment utilisés dans les formulations décapantes, en association avec le DMSO ⁽⁴⁷⁾.

III.2. Mesures de gonflement : effets de synergie

III.2.1. Gonflement des mélanges DMSO / cosolvant : résultats

Pour chaque cosolvant testé, nous avons réalisé 5 mélanges de composition volumique en DMSO égale à : 0, 25, 50, 75 et 100 %. Nous avons ensuite mesuré le gonflement volumique à l'équilibre $G(\infty)$ de films libres de peinture Texoderme, à partir de la méthode décrite dans le chapitre II pour les solvants purs. La formule utilisée pour le calcul de $G(\infty)$ est la suivante :

$$G(\infty) = \frac{V(\infty) - V(0)}{V(0)} 100 = \frac{m(\infty) - m(0)}{d V(0)} 100 (\%) \quad (102)$$

$V(0)$ et $V(\infty)$: volumes initial et final du film de peinture

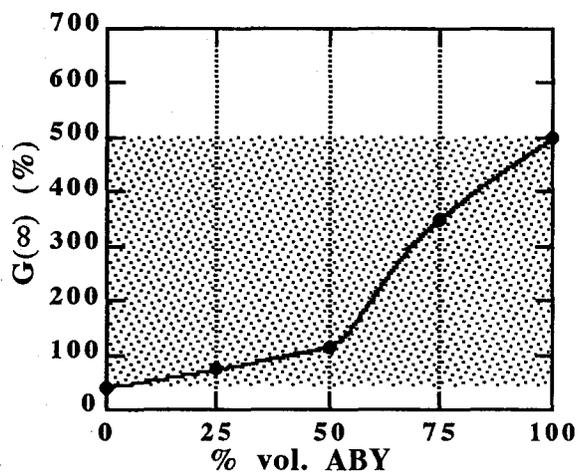
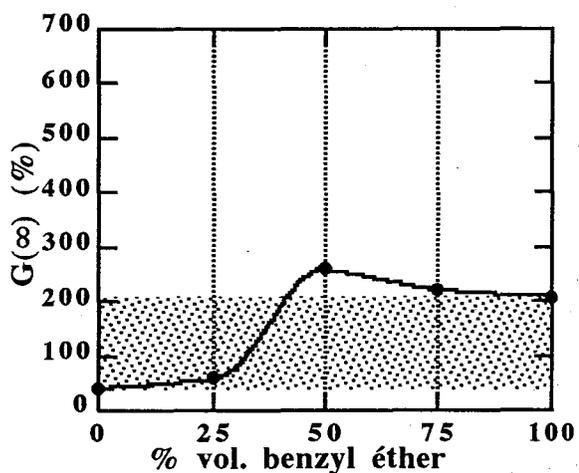
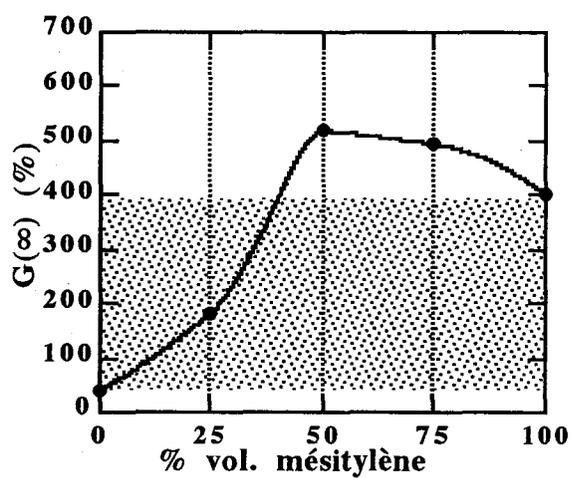
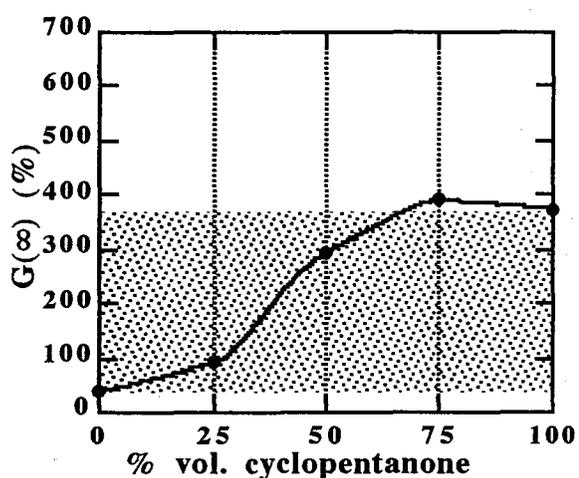
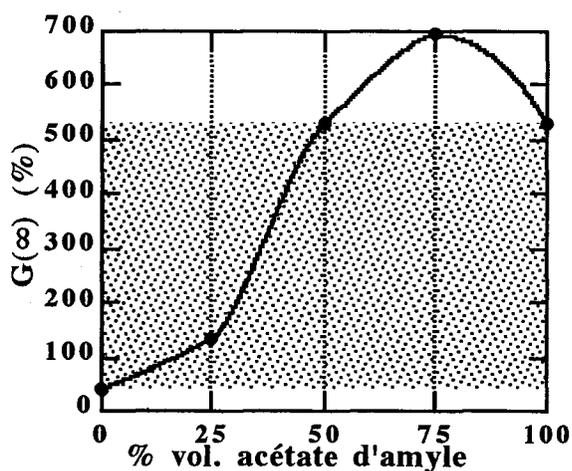
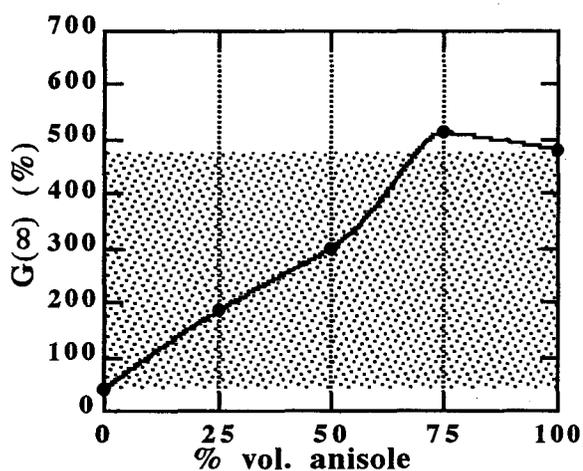
$m(0)$ et $m(\infty)$: masses initiale et finale du film de peinture

d : densité du mélange diffusant

La densité du mélange diffusant a été prise égale, dans tous les cas, à la densité moyenne des deux solvants. En toute rigueur, elle est égale à la densité du mélange ayant diffusé (comme nous le verrons par la suite, la composition du mélange absorbé par le film n'est pas la même que celle du mélange initial). Néanmoins, compte tenu des faibles différences entre les valeurs de densité des solvants ($d \approx 1 \text{ g.cm}^{-3}$), notre simplification n'induit qu'une légère erreur sur la valeur de $G(\infty)$.

Sur les figures de la page suivante, on a représenté le gonflement volumique à l'équilibre mesuré pour chaque mélange, en fonction de sa composition initiale.

Nous avons choisi de définir sous le terme d'association synergique, un mélange provoquant un gonflement supérieur au gonflement le plus élevé de ses deux constituants purs. Partant de ce principe, nous pouvons regrouper l'anisole, l'acétate d'amyle, la cyclopentanone, le mésitylène et le benzyl éther dans le même ensemble : ces cinq solvants conduisent tous à au moins une association synergique avec le DMSO. La synergie est systématique lorsque le cosolvant est présent dans la solution à raison de 75 % en volume. Elle intervient également dans le cas du mélange équivolumique pour le mésitylène et le benzyl éther. En revanche, quel que soit le mélange envisagé, il n'existe aucune synergie entre le DMSO et l'alcool benzylique. Néanmoins, nous n'observons pas d'effet "antisynergique" ou "antagoniste" puisque le gonflement des mélanges reste toujours supérieur à celui du constituant pur le moins efficace.



Figures 111 Diffusion de mélanges DMSO / cosolvant à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme : gonflement volumique à l'équilibre (\bullet), $G(\infty)$, mesuré en fonction du pourcentage volumique de cosolvant dans le mélange, et intervalle de valeurs attendu (shaded area)

III.2.2. Gonflement des mélanges DMSO / cosolvant : interprétation

Pour expliquer ces résultats, nous avons tout d'abord représenté la valeur de $G(\infty)$ obtenue pour chaque mélange, en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand correspondant δ_H (figure 112). Le paramètre de Hildebrand du mélange a été pris égal à la somme des paramètres de Hildebrand de chaque constituant, affectés d'un coefficient égal à la fraction volumique des solvants dans le mélange. Cette approche est fréquemment utilisée dans le cas des systèmes binaires, comme le relate Barton ⁽⁴⁹⁾.

Mis à part l'alcool benzylique, on montre que pour chaque cosolvant associé au DMSO, le mélange conduisant à la valeur de gonflement la plus élevée, possède un paramètre de solubilité de Hildebrand compris entre 20 et 22 $\text{MPa}^{1/2}$. Cet intervalle est celui qui correspond aux solvants purs provoquant les gonflements les plus élevés (chapitre II). Pour mémoire, on a représenté la courbe de Gauss qui décrit l'évolution de $G(\infty)$ en fonction de δ_H , telle qu'elle a été établie pour les solvants purs.

Quant à l'alcool benzylique, dans la mesure où il est situé du même côté que le DMSO par rapport au maximum de la gaussienne, il ne peut donner lieu à des mélanges synergiques. La figure explique pourquoi, dans ce cas, le gonflement maximal est obtenu avec l'alcool benzylique pur. Par conséquent, le paramètre de solubilité de Hildebrand rend compte de manière satisfaisante des effets de synergie observés.

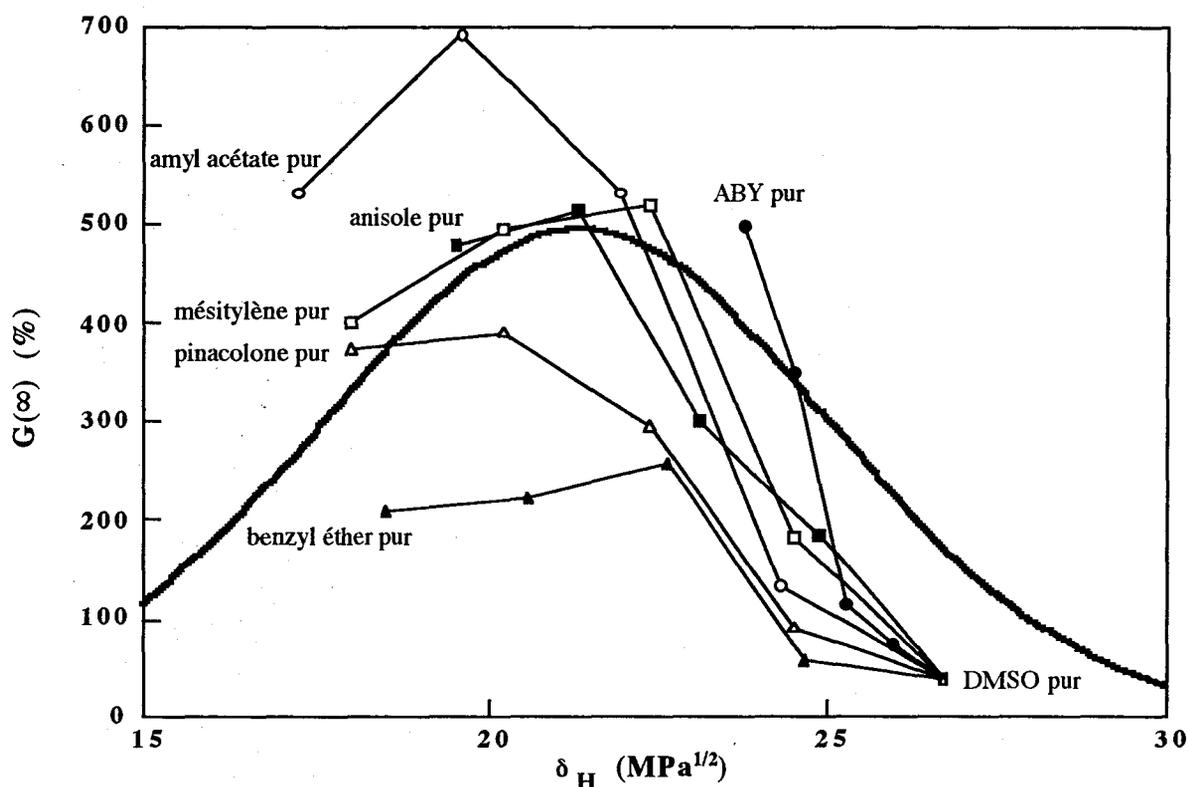


Figure 112 Diffusion de mélanges DMSO / cosolvant : gonflement volumique à l'équilibre, $G(\infty)$, représenté en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand des mélanges, δ_H , et gaussienne décrivant l'évolution moyenne du gonflement mesurée pour 50 solvants purs

Nous avons ensuite représenté les différents mélanges dans le plan de Hansen [δ_h , δ_p], tout en indiquant pour chaque association DMSO / cosolvant, celle qui conduit au meilleur résultat (figure 113). Nous avons aussi fait apparaître la zone qui regroupe les solvants purs conduisant aux valeurs de $G(\infty)$ les plus élevées, telle qu'elle a été déterminée au chapitre II (figure 11). Tous les points correspondant aux gonflements les plus importants (l'alcool benzylique mis à part) sont situés dans ce domaine. Néanmoins, le point correspondant au mélange équivolumique de DMSO et de benzyl éther apparaît en dehors, et "anormalement" proche du DMSO. Dans ce cas précis, les paramètres de solubilité ne permettent pas d'expliquer à eux seuls les effets de synergie observés. Nous donnerons une explication à ce phénomène dans le paragraphe suivant.

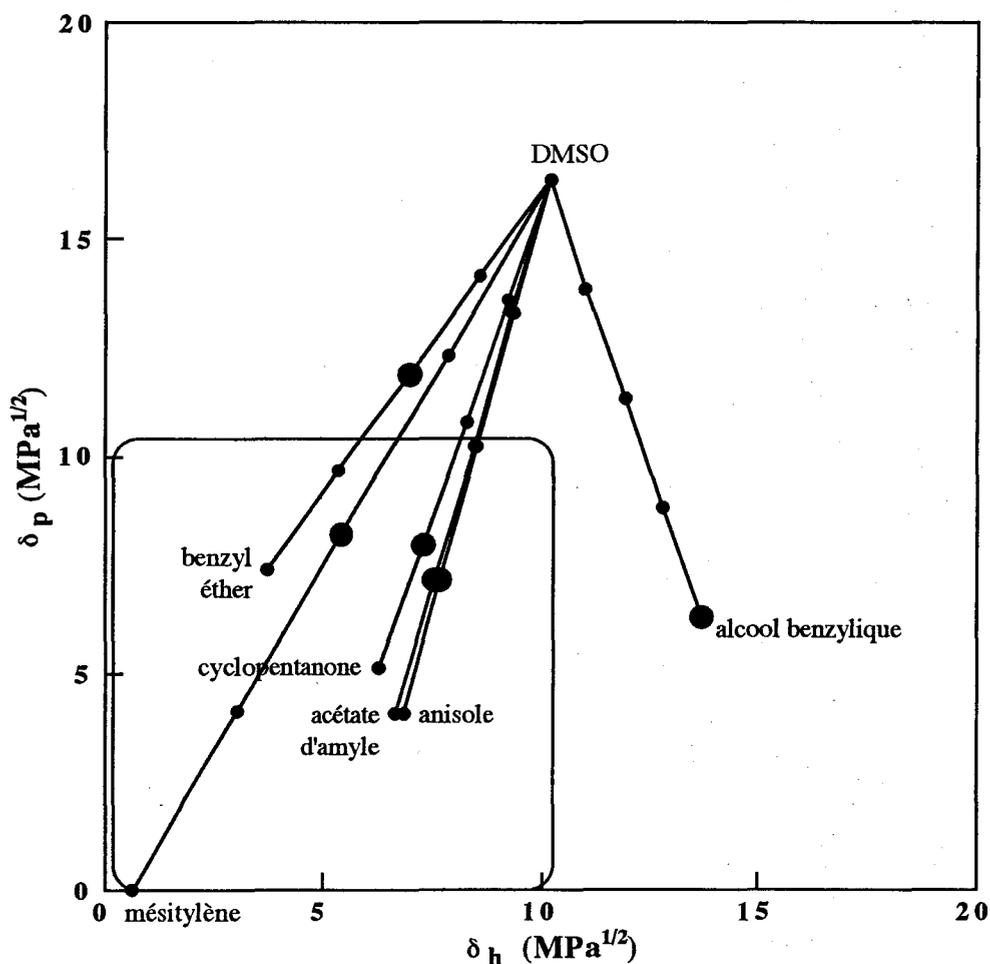


Figure 113 Diffusion de mélanges DMSO / cosolvant à travers des films libres de peinture acrylique utilisée comme couche de finition dans les systèmes bâtiment : localisation dans le plan de Hansen [δ_h , δ_p] :

- des différents mélanges (●) et du mélange conduisant à la valeur de $G(\infty)$ la plus élevée pour chaque association DMSO / cosolvant (●)
- de la zone de solubilité de la peinture, déterminée à partir des mesures de sorption par gravimétrie du chapitre II (○)

III.3. Mesure de temps de latence : effets de vectorisation, de synergie et de ségrégation

III.3.1. Effet de vectorisation : corrélation gonflement / temps de latence

Nous avons suivi par IRTF-ATR la diffusion des mélanges testés précédemment, en mesurant le temps de latence du DMSO et du cosolvant qui lui est associé. Les résultats sont représentés sur les figures de la page suivante.

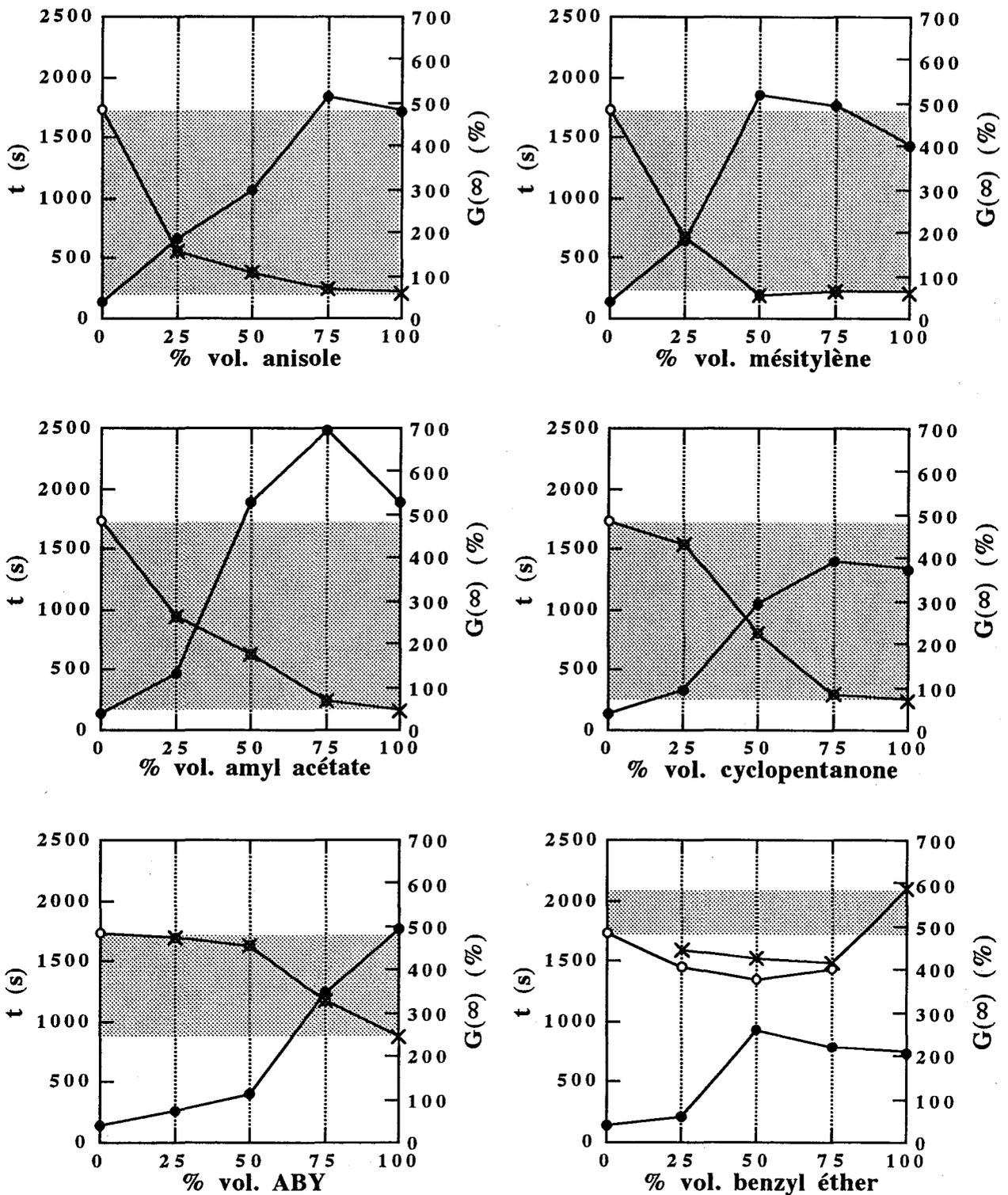
Nous avons choisi de discuter ces résultats en regroupant dans un premier temps ceux relatifs à cinq solvants : l'anisole, le mésitylène, l'acétate d'amyle, la pinacolone et l'alcool benzylique (figure 114 page suivante). En effet, pour ces solvants, quelle que soit leur proportion dans les mélanges testés, leur temps de latence est toujours identique à celui du DMSO. En d'autres termes, le DMSO et le cosolvant arrivent en même temps au niveau du dispositif d'ATR où ils sont détectés. De plus, quel que soit le mélange envisagé, le temps de latence du DMSO est toujours inférieur au temps de latence du DMSO pur. Par conséquent, nous pouvons affirmer que dans tous les cas, le cosolvant a vectorisé le DMSO à travers le film de peinture.

Par analogie avec le chapitre précédent, nous avons défini par mélange synergique, un mélange où le temps de latence des deux solvants est inférieur au temps de latence du constituant pur le plus rapide. En ce sens, seul le mélange équivolumique de DMSO et de mésitylène fait état d'une très faible synergie.

De plus, pour tous les mélanges DMSO / cosolvant (25 / 75), le temps de latence des deux constituants est très proche de celui du solvant pur le plus rapide : le DMSO traverse alors le film de peinture 10 fois plus rapidement que lorsqu'il est pur !

Ces résultats peuvent être interprétés en accord avec les valeurs mesurées pour le gonflement volumique à l'équilibre. Comme le montrent les figures de la page suivante, les temps de latence les plus faibles sont obtenus pour les mélanges qui provoquent les gonflements les plus importants. Nous pensons donc que le gonflement élevé du feuil est bien à l'origine de l'effet de vectorisation du DMSO : le liquide provoque un gonflement important de la matrice polymérique, ce qui tend à écarter les chaînes macromoléculaires, et favorise la diffusion du DMSO.

Enfin, ces résultats correspondent qualitativement à ceux que nous attendions, sur la base du pouvoir de vectorisation des cosolvants (en référence aux données du tableau 35) : les meilleurs résultats sont obtenus avec l'anisole, le mésitylène, l'amyl acétate et la cyclopentanone, alors que l'alcool benzylique n'accélère que faiblement la diffusion du DMSO.



Figures 114 Diffusion de mélanges DMSO / cosolvant à travers des films libres de peinture acrylique utilisée comme couche de finition dans les systèmes bâtiment : représentation en fonction du pourcentage volumique de cosolvant dans chaque mélange :

- du gonflement volumique l'équilibre, $G(\infty)$, déterminé par gravimétrie (●)
- du temps de latence du DMSO (○) et de chaque cosolvant (×), δt , mesuré par IRTF-ATR
- de l'intervalle de valeurs attendu pour le temps de latence (shaded area)

Mais les résultats les plus intéressants sont obtenus avec le benzyl éther. On observe non seulement une synergie pour chaque mélange testé (les temps de latence sont inférieurs au temps de latence du constituant pur le plus rapide), mais également une ségrégation entre les deux constituants : le DMSO diffuse systématiquement plus vite que le benzyl éther !

Nous proposons d'expliquer ce phénomène, en attribuant un double rôle au benzyl éther. Celui ci agit en tant que vecteur, provoquant un gonflement important du film de peinture : il accélère ainsi la diffusion du DMSO. Néanmoins, le pouvoir de vectorisation de ce cosolvant (relativement faible au regard de son coefficient de diffusion) ne peut expliquer à lui seul ces résultats.

Nous pensons que la synergie et le phénomène de ségrégation s'expliquent avant tout par un mécanisme de dissociation intermoléculaire du DMSO. Le DMSO est en effet un solvant d'énergie cohésive importante ($\epsilon = 48,9$) qui, lorsqu'il est pur, ne peut diffuser que sous formes d'agrégats moléculaires de volume apparent élevé. En revanche, certains solvants peuvent dissoudre le DMSO, provoquant la rupture des liaisons intermoléculaires entre les agrégats. Ce mécanisme a été mis en évidence par Lallier à partir de la technique d'IRTF-ATR ⁽⁴⁷⁾. Le spectre du DMSO présente vers 1045 cm^{-1} une bande d'absorption du rayonnement infrarouge, caractéristique de la vibration de valence du groupe sulfoxyde S=O. Cette bande présente deux épaulements vers 1050 et 1010 cm^{-1} . Lorsqu'on augmente la température, ou quand on ajoute un cosolvant, l'intensité diminue et l'épaulement le plus important se déplace de 1050 à 1060 cm^{-1} (figure 115). Ce phénomène a été attribué par Huvenne et Dupuy à l'existence d'espèces libres de DMSO ⁽¹¹⁰⁾.

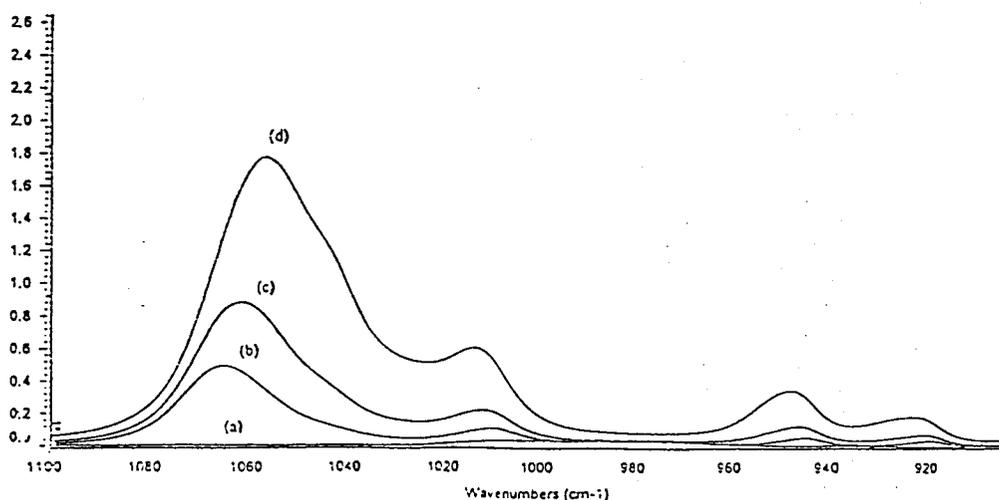
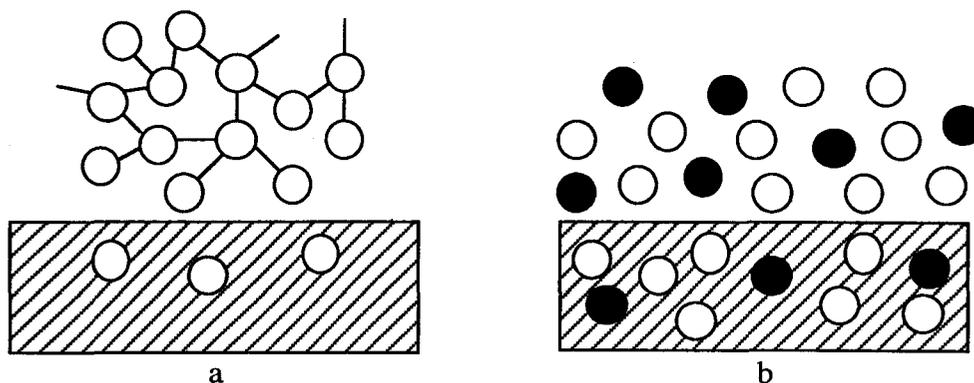


Figure 115 Spectre infrarouge du mélange DMSO / CCl_4 : influence de la concentration en CCl_4 sur l'épaulement à 1060 cm^{-1} (100 % CCl_4 : a, 95 : b, 90 : c, 75 : a), d'après Lallier ⁽⁴⁷⁾

La différence de taille entre les molécules de benzyl éther ($V_M = 190 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et les molécules de DMSO dissociées ($V_M = 71 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est alors considérable. De ce fait, les molécules de DMSO diffusent plus rapidement que celles d'éther : ceci expliquerait le phénomène de ségrégation, et la diminution du temps de latence du DMSO (figure 116). Enfin,

traversant plus vite le feuil de peinture, les molécules de DMSO solvatent celui-ci, favorisant en retour la diffusion du benzyl éther (comme on l'a vu dans le chapitre III, la diffusion est plus lente lorsque la matrice polymérique est sèche, que lorsqu'elle a déjà été solvatée). Ce phénomène serait à l'origine de la diminution du temps de latence observée pour le benzyl éther.



Figures 116 a et b Effet de dilution du benzyl éther (●) sur le DMSO (○) : diffusion lente du DMSO pur sous forme d'agregats de volume apparent élevé (a) et diffusion rapide du DMSO sous forme de molécules individuelles en présence de benzyl éther (b)

Cet effet de dilution, induit par l'utilisation d'un cosolvant, pourrait expliquer la position des mélanges conduisant au gonflement maximal, sur le graphique de coordonnées $[\delta_h, \delta_p]$ (figure 113). Ces points sont en effet relativement excentrés par rapport à la zone de solubilité de la peinture, et décalés en direction du DMSO.

III.3.2. Vectorisation et efficacité maximales : optimisation du mélange DMSO / benzyl éther

Dans un dernier temps, nous avons voulu exploiter les résultats obtenus avec l'association DMSO / benzyl éther, en vue d'optimiser ce mélange selon deux critères :

- la recherche d'un effet de vectorisation maximal, lorsque le temps de latence du DMSO est le plus faible possible;
- la recherche d'un effet d'activité maximal, lorsque la concentration de DMSO dans le film de peinture est la plus élevée possible.

Nous avons commencé par affiner nos mesures de temps de latence, en étudiant la diffusion d'autres mélanges DMSO / benzyl éther. L'ensemble des résultats apparaît sur la figure 117 de la page suivante, où on a représenté les temps de latence de ces deux solvants, en fonction de la proportion de benzyl éther dans le mélange initial. On confirme ainsi que l'effet de vectorisation maximal est obtenu pour le mélange équivolumentique.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à mesurer la concentration des deux solvants, présents dans le mélange absorbé par le film de peinture. En utilisant notre dispositif ATR en diamant, nous avons réalisé le spectre infrarouge des films libres, gonflés à l'équilibre

thermodynamique par chaque mélange. Ce spectre est représentatif de l'absorption de rayonnement, par le film de peinture et par les deux solvants ayant diffusé au sein de l'échantillon. L'analyse quantitative des spectres permet de calculer la concentration de chaque solvant, au sein du mélange absorbé par le film. La figure 118 représente l'évolution de la concentration en DMSO et en benzyl éther, dans le film de peinture, en fonction de la proportion volumique de benzyl éther dans le mélange de départ.

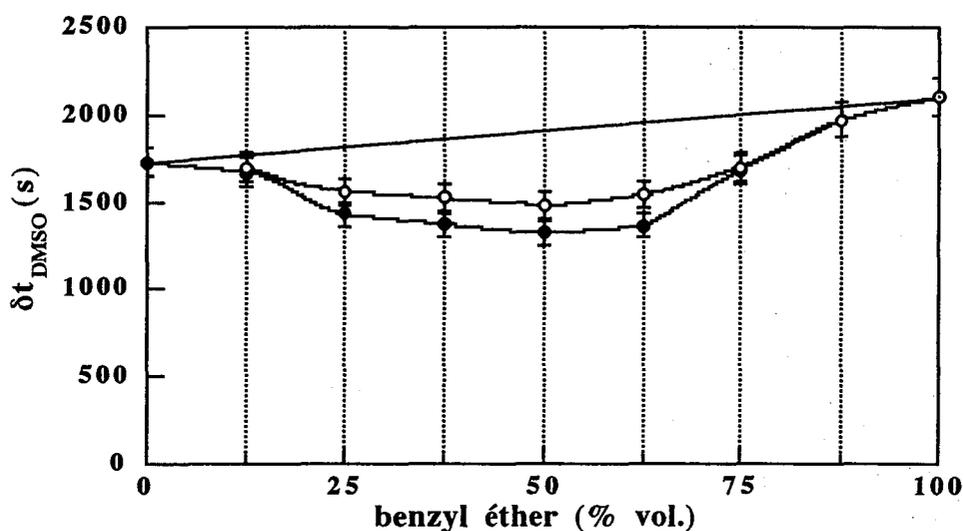


Figure 117 Diffusion de mélanges DMSO / benzyl éther à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme suivie par IRTF-ATR : mesure des temps de latence du DMSO (●) et du benzyl éther (○)

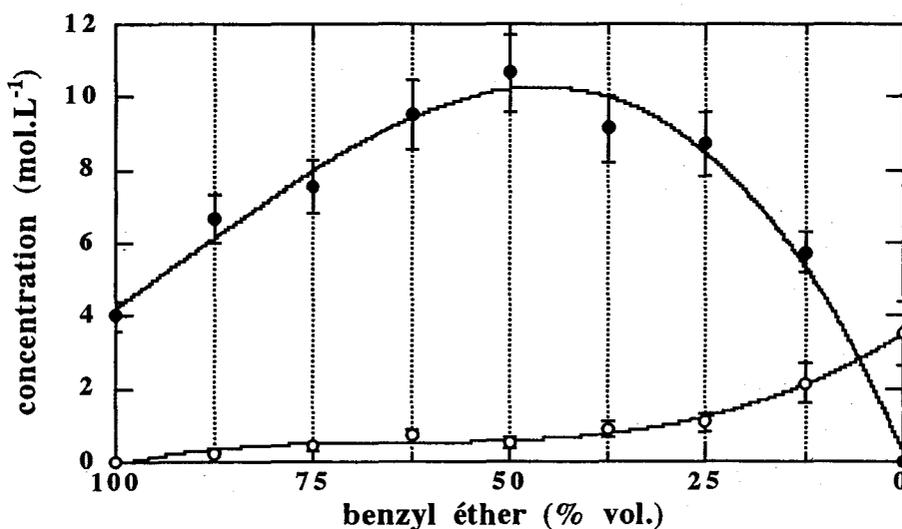


Figure 118 Diffusion de mélanges DMSO / benzyl éther à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme : mesure de la concentration en DMSO (●) et en benzyl éther (○), au sein du film de peinture gonflé à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la proportion de DMSO dans le mélange initial

Cette dernière figure peut être interprétée sur la base des affinités que les solvants manifestent pour le film de peinture.

Le benzyl éther qui présente une bonne affinité pour le liant polymère de la peinture va faire gonfler celle-ci. Ce gonflement se traduit par un écartement des chaînes macromoléculaires, ce qui facilite le passage des molécules de DMSO. Par conséquent, celles-ci diffusent plus rapidement dans le film et en quantité plus importante que ne le laisse supposer la faible affinité de ce solvant pour le liant polymère. La concentration en DMSO dans le film, lorsqu'il est associé au benzyl éther, est supérieure à sa concentration quand il est utilisé seul : c'est un effet de synergie. Barrière a obtenu des résultats identiques, en étudiant la perméation de mélanges toluène / hexane à travers des membranes de chloroprène ⁽⁷¹⁾. Comme le montre la figure 119, lorsque les deux solvants sont associés, le flux d'hexane à travers la membrane passe par un maximum qui est largement supérieur à la valeur du flux d'hexane, lorsque celui-ci est utilisé seul. Il existe donc un couplage diffusionnel entre les flux des deux solvants : le toluène gonfle fortement la membrane et facilite le passage de l'hexane.

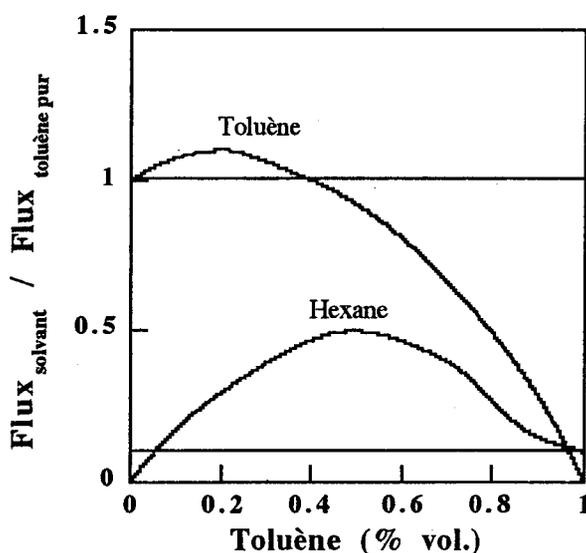


Figure 119 Flux de perméation d'un mélange hexane / toluène à travers une membrane de chloroprène : illustration du phénomène de couplage diffusionnel, d'après Barrière ⁽⁷¹⁾

Au regard des exigences que nous nous étions fixées, nous pouvons maintenant identifier sans équivoque le mélange qui présente le meilleur rapport entre une vectorisation élevée du DMSO et une concentration maximale de ce solvant dans le film : il s'agit du mélange équivolumique, qui s'affirme comme le plus efficace au niveau de ces deux critères. On a ainsi réduit le temps de latence du DMSO d'environ un quart, et surtout, on a multiplié sa concentration dans le film à l'équilibre par un facteur 2,5.

En définitive, nous avons mis au point un protocole qui permet d'optimiser des mélanges de solvants selon une double exigence : accélérer le passage d'une molécule donnée à travers un

feuil de peinture, tout en recherchant sa présence en quantité maximale dans le film, à l'équilibre de gonflement.

La méthode d'IRTF-ATR s'avère donc particulièrement bien adaptée à cette démarche : elle permet de mesurer les temps de latence des solvants, ainsi que leur concentration à l'équilibre dans les films gonflés. De simples mesures de sorption suivies par gravimétrie permettent quant à elles de calculer le gonflement maximal du feuil de peinture.

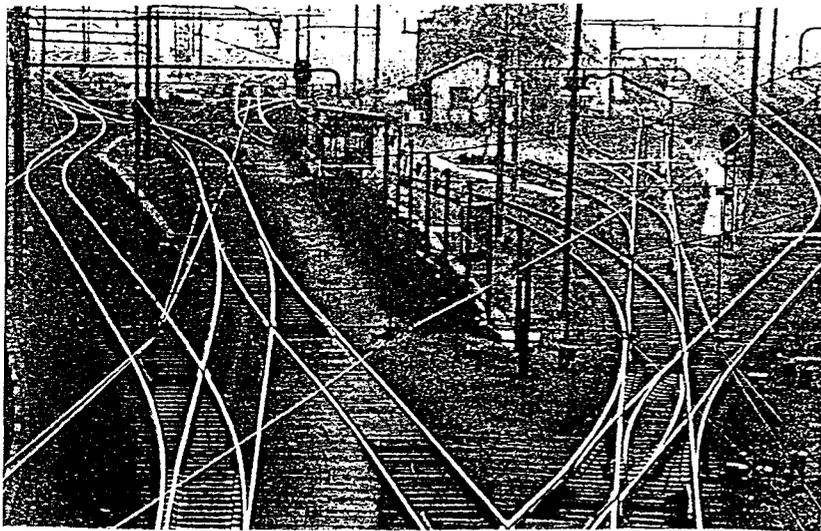
Les conséquences pratiques de ce type de démarche sont d'un grand intérêt pour le formateur. Dans le cas des peintures aéronautiques dont l'adhésion avec le substrat est d'origine chimique (cas des systèmes époxy / aluminium), on cherche à véhiculer le plus rapidement possible un solvant actif à l'interface : notre approche est parfaitement adaptée à ce type de problème. De plus, ces activateurs sont parfois toxiques et corrosifs : c'est notamment le cas des acides. Ils ne peuvent donc être utilisés en quantité importante dans les formulations décapantes. A cet effet, notre étude démontre qu'un solvant vecteur approprié, permet à la molécule active de diffuser en concentration élevée à travers le feuil de peinture : cette concentration est même plus importante que celle obtenue si on utilise la molécule active seule ! En d'autres termes, en ajoutant un cosolvant judicieusement choisi, on diminue la quantité de solvant actif dans la formulation (ce qui la rend moins toxique), tout en augmentant son efficacité, puisque le solvant actif diffuse en plus grande quantité. Cette démarche pourrait être mise en oeuvre, par exemple, pour optimiser des formulations décapantes à base d'acide formique (solvant étiqueté corrosif et irritant), utilisées dans le secteur aéronautique.

IV. CONCLUSION

Notre objectif initial consistait à étudier les mécanismes de décapage d'un système réel issu du secteur bâtiment. A partir de tests à haut débit, nous avons d'abord quantifié le pouvoir décapants des solvants. Nous avons ensuite identifié le processus physico-chimique qui gouverne le décapage : il s'agit de la solubilisation de la couche de peinture primaire, qui conduit à sa rupture cohésive. Le gonflement de la couche de peinture externe ne joue qu'un rôle secondaire : lorsqu'il est important il facilite le décapage, et inversement, annihilant cependant l'action de certains solvants qui ne gonflent pas suffisamment le film externe. Nous avons ensuite élaboré un modèle semi-empirique, qui permet de calculer avec une précision satisfaisante le temps de décapage d'un solvant quelconque.

Nous avons ensuite résumé les propriétés physico-chimiques requises, pour qu'un solvant constitue un décapant efficace. Néanmoins, le formateur doit également rester sensible à des critères de toxicité, d'inflammabilité et de coût. A cet effet, la technique du solvant design que nous avons développée, facilite le choix des composés qui offrent le meilleur rapport entre un étiquetage minimal, un prix réduit et des performances optimales.

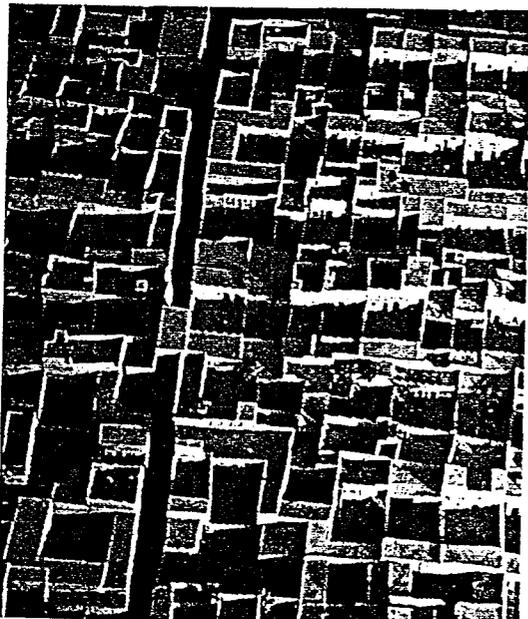
Enfin, nous avons montré comment la technique d'IRTF-ATR permet d'optimiser des mélanges DMSO / cosolvant, de manière à faire diffuser le DMSO le plus rapidement possible, et en concentration maximale dans le film. Cette étude vaut avant tout pour sa démarche, qui peut dorénavant être adoptée par le formulateur : elle permet d'optimiser, par exemple, des formulations à base d'acides utilisées dans le secteur aéronautique, pour obtenir une efficacité maximale.



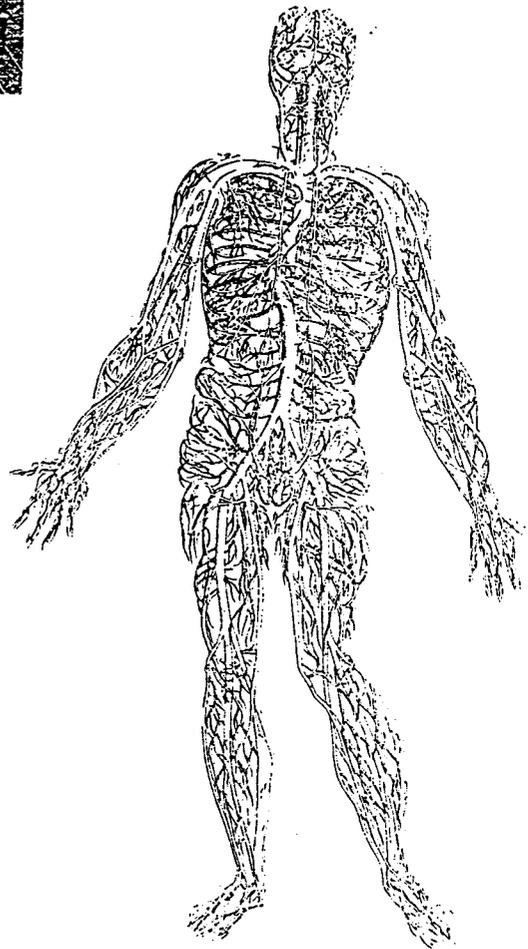
Voies ferrées



Empreinte digitale



Village du Sud marocain



Représentation du système circulatoire

V. PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Réalisation des films sur support

Les films sur support sont identiques à ceux utilisés lors des tests de pelage par voie humide. On pourra se reporter à la partie expérimentale du chapitre IV pour plus de détails quant à leur réalisation.

Nous rappelons néanmoins la valeur des épaisseurs de peinture : environ 200 μm pour le primaire et entre 300 et 500 μm pour la couche de finition.

V.2. Tests de décapage

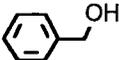
Deux disques de coton Demak Up sont imbibés de 5 ml de solvant. Ils sont placés dans une boîte de Pétri ($\Phi = 2.4$ cm) et l'ensemble est retourné sur la surface à décaper. On suit la cinétique de décapage en quantifiant l'action du solvant à partir d'un système de notes allant de 0 à 5 (figure 97 page 208). Les mesures sont réalisées aux instants suivants :

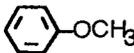
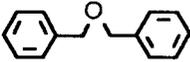
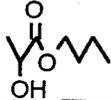
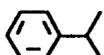
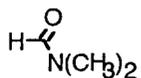
4, 8, 12, 16, 20, 25, 30, 45 minutes, 1, 2, 8, 24 heures.

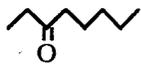
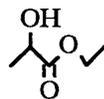
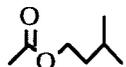
Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus à partir de ces tests.

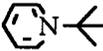
Tableau 36 Tests de décapage sur les systèmes bâtiment (support inorganique / primaire acrylique / couche de finition acrylique) :

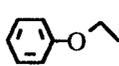
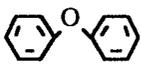
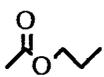
- pouvoir décapant initial : PD_i
- pouvoir décapant final : PD_f
- pouvoir décapant moyen : PD_m
- temps moyen de décapage : $t_{décap}$

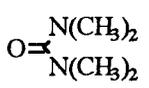
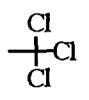
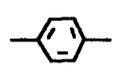
Solvant	Formule	PD_i	PD_f	PD_m	$t_{décap}$ (s)
Acétone	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	4,60	5,00	4,80	600
Acétonitrile	$\text{CH}_3\text{-CN}$				
Acide acétique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$				
Acide formique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$				
Alcool benzylique		0,00	0,71	2,14	96400

Solvant	Formule	PD ₁	PD ₂	PD _m	t _{decap} (s)
Amyl acétate		2,65	4,9	3,7	1650
Anisole		1,65	5,00	3,3	1650
Benzène		4,40	5,00	4,7	600
Benzyl éther		0,20	2,86	1,53	10800
Butanol-1		0,00	0,71	0,35	10800
Butyl acétate		2,40	4,86	3,63	1650
Butyl éther					
Butyl lactate		1,00	4,14	2,57	5400
γ-Butyrolactone		0,00	0,00	0,00	-
Chlorobenzène					
Chloroforme	CHCl ₃				
Cumène		2,00	4,57	3,29	1080
Cyclohexane		0,00	0,00	0,00	5400
Cyclohexanone		1,60	4,14	2,87	3150
Cyclooctane		0,00	2,00	1,00	10800
Cyclopentane		2,00	4,29	3,14	3150
Cyclopentanone		2,60	5,00	3,80	1350
Décane		0,00	0,00	0,00	-
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	4,80	5,00	4,90	360
Diméthyl formamide (DMF)		0,00	2,43	1,22	5400

Solvant	Formule	PD ₁	PD ₂	PD ₃	t _{atrap} (s)
Diméthyl sulfoxyde (DMSO)		0,00	0,00	0,00	-
2,5-Diméthyl tétrahydrofurane		4,60	5,00	4,80	360
1,4-Dioxane		3,00	5,00	4,00	1350
1,3-Dioxolane		2,80	5,00	3,90	1350
Dodécane		0,00	0,00	0,00	-
eau	H ₂ O	0,00	0,00	0,00	-
Ethanol	C ₂ H ₅ -OH	0,00	0,00	0,00	-
Ethyl acétate					
Ethyl amyl cétone (EAK)					
Ethyl benzène		4,40	5,00	4,70	600
Ethylène glycol	HO-CH ₂ -OH	0,00	0,00	0,00	-
Ethyl éther (éther)		1,60	4,57	3,09	1650
Ethyl lactate					
2-Heptanone					
Hexane		0,00	0,00	0,00	-
Isoamyl acétate		1,20	3,86	2,53	3150
Isopropanol		0,00	0,71	0,35	96400

Solvant	Formule	PD _i	PD _r	PD _m	t _{atcap} (s)
Isopropyl pyridine		1,00	3,57	2,28	3150
Mésitylène		2,00	4,57	3,29	2250
Méthanol	-OH	0,00	0,00	0,00	-
Méthyl acétate					
Méthylal		3,00	5,00	4,00	1350
Méthyl éthyl cétone (MEK)		2,00	4,71	3,36	1650
Méthyl isoamyl cétone (MIC)		1,60	4,43	3,01	2250
Méthyl morpholine					
4-Méthyl 2-pentanone					
N-Méthyl pyrrole					
2-Méthyl tétrahydrofurane		4,60	5,00	4,80	360
Morpholine					
Nitrométhane	CH ₃ NO ₂				
N-Méthyl pyrrolidone (NMP)		0,00	2,43	1,22	5400
Octane		0,00	0,00	0,00	-
Octanol-1		0,00	0,00	0,00	-
Pentane		0,00	0,00	0,00	-
Pentanol-1		0,00	0,00	0,00	-

Solvant	Formule	PD ₁	PD ₂	PD _m	t _{décap} (s)
2-Pentanone					
Phénétole		1,40	4,43	2,91	3150
Phényl éther					
2-Picoline		1,60	4,43	3,01	2250
3-Picoline		1,60	4,43	3,01	2250
Pinacolone					
Propanol-1		0,00	1,00	0,50	48200
Propyl acétate					
Propylène carbonate		0,00	0,00	0,00	-
Propylène glycol		0,00	0,00	0,00	-
Propyl éther					
Pyridine		3,40	5,00	4,20	1080
Pyrrole		3,40	5,00	4,20	1080
Quinoléine					
Tert butyl méthyl éther (MIBE)		4,00	5,00	4,50	840

Solvant	Formule	PD _i	PD _r	PD _m	t _{acc} (s)
Tétrachlorométhane	CCl ₄				
Tétraméthyl urée					
Tétrahydrofurane (THF)		4,60	5,00	4,80	360
Toluène		4,00	5,00	4,50	840
Trichloroéthane					
Triéthyl amine	N-(C ₂ H ₅) ₃				
1,2,5-Triméthyl benzène					
Xylène		2,40	4,86	3,63	1650

Tableaux 37 Diffusion de mélanges DMSO / cosolvant à travers des films libres de peinture acrylique Texoderme HP :

- temps de latence des deux constituants du mélange : δt

- gonflement volumique à l'équilibre du mélange : $G(\infty)$

Mélanges DMSO / anisole

Composition (% / % vol.)	100 / 0		75 / 25		50 / 50		25 / 75		0 / 100	
Solvants	DMSO	anisole								
δt (s)	1726	-	554	554	379	379	251	251	-	202
$G(\infty)$ (%)	40		185		300		513		480	

Mélanges DMSO / cyclopentanone (Cpone)

Composition (% / % vol.)	100 / 0		75 / 25		50 / 50		25 / 75		0 / 100	
Solvants	DMSO	Cpone								
δt (s)	1726	-	1535	1535	802	802	290	290	-	251
$G(\infty)$ (%)	40		92		294		391		373	

Mélanges DMSO / amyl acétate (AAmyl)

Composition (% / % vol.)	100 / 0		75 / 25		50 / 50		25 / 75		0 / 100	
Solvants	DMSO	AAmyl								
δt (s)	1726	-	945	945	630	630	250	250	-	163
$G(\infty)$ (%)	40		134		530		693		530	

Mélanges DMSO / mésitylène (Méty)

Composition (% / % vol.)	100 / 0		75 / 25		50 / 50		25 / 75		0 / 100	
Solvants	DMSO	Méty								
δt (s)	1726	-	675	675	200	200	222	222	-	216
$G(\infty)$ (%)	40		181		518		494		400	
$G(\infty)$ (%)	40		134		530		693		530	

Mélanges DMSO / alcool benzylique (ABY)

Composition (% / % vol.)	100 / 0		75 / 25		50 / 50		25 / 75		0 / 100	
Solvants	DMSO	ABY	DMSO	ABY	DMSO	ABY	DMSO	ABY	DMSO	ABY
δt (s)	1726	-	1697	1697	1618	1618	1178	1178	-	880
$G(\infty)$ (%)	40		72		115		349		497	

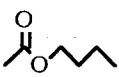
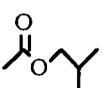
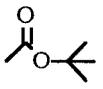
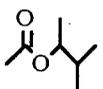
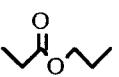
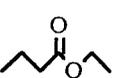
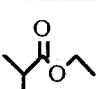
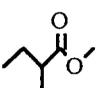
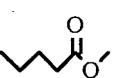
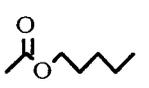
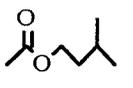
Mélanges DMSO / benzyl éther (BE)

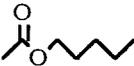
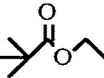
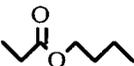
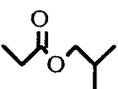
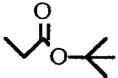
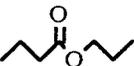
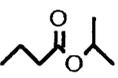
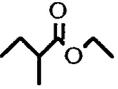
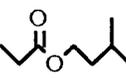
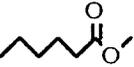
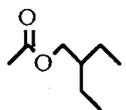
Composition (% / % vol.)	100 / 0		87,5 / 12,5		75 / 25		62,5 / 37,5		50 / 50	
Solvants	DMSO	BE	DMSO	BE	DMSO	BE	DMSO	BE	DMSO	BE
δt (s)	1726	-	1670	1700	1430	1560	1370	1520	1320	1480
$G(\infty)$ (%)	40		44		58		174		258	

Composition (% / % vol.)	37,5 / 62,5		25 / 75		12,5 / 87,5		0 / 100	
Solvants	DMSO	BE	DMSO	BE	DMSO	BE	DMSO	BE
δt (s)	1360	1540	1680	1700	1970	1970	-	2100
$G(\infty)$ (%)	234		221		212		202	

Tableau 38 Esters linéaires comportant de 2 à 8 atomes de carbones : prix, toxicité, inflammabilité, point éclair (PE) et volume molaire (catalogue Aldrich 97-98)

Nom	Formule	PE (°C)	Etiquetage		Prix (FF/L)	V _M (cm ³ .mol ⁻¹)
			Feu	Tox.		
C=2 Methyl formate		-26	F+	-	71	63
C=3 Ethyl formate		-19	F	-	125	81
Methyl acetate		-9	F	-	68	80
C=4 Propyl formate		-3	F	-	764	98
Ethyl acetate		-3	F	-	84	99
Methyl propionate		6	F	-	370	96
C=5 Isobutyl formate		10	F	-	576	115
Tert butyl formate		-9	F	-	17200	117
Propyl acetate		12	F	-	92	115
Isopropyl acetate		16	F	-	72	117
Ethyl propionate		12	F	-	119	114
Methyl butyrate		11	F	Xi	348	113

Nom	Formule	Fp (°C)	Etiquetage		Prix (FF/L)	V _M (cm ³ .mol ⁻¹)
			Feu	Tox.		
Methyl isobutyrate		3	F	-	660	114
C=6 Butyl acetate		22	F	-	72	131
Isobutyl acetate		21	F	-	111	134
Tert butyl acetate		15	F	-	652	135
Methyl trimethyl acetate		6	F	-	722	132
Propyl propionate		19	F	-	203	132
Ethyl butyrate		19	F	Xi	155	134
Ethyl isobutyrate		13	F	-Xi	388	131
Methyl 2-methyl butyrate		32	R 10	-	3200	133
Methyl valerate		22	R 10	-	720	133
C=7 Amyl acetate	 et 	36	R 10	Xi	180	149
Isoamyl acetate		25	R 10	Xi	212	149

Nom	Formule	Fp (°C)	Etiquetage		Prix (FF/L)	V _M (cm ³ .mol ⁻¹)
			Feu	Tox.		
Pentyl acetate		23	R 10	-	395	149
Ethyl trimethyl acetate		26	R 10	Xi	574	149
Butyl propionate		38	R 10	Xi	478	151
Isobutyl propionate		26	R 10	-	460	149
Tert butyl propionate		20	R 10	-	6860	150
Propyl butyrate		38	R 10	Xi	1372	149
Isopropyl butyrate		30	R 10	Xi	574	150
Ethyl 2-methyl butyrate		26	R 10	-	2400	150
Ethyl valerate		38	R 10	Xi	424	152
Ethyl isovalerate		26	R 10	-	632	152
Methyl caproate		45	R 10	-	648	147
C=8 Hexyl acetate		37	-	Xi	161	165
2-Ethyl butyl acetate		52	R 10	Xi	5590	165

Nom	Formule	PE (°C)	Etiquetage		Prix (FF/L)	V _M (cm ³ .mol ⁻¹)
			Feu	Tox.		
Butyl butyrate		49	R 10	-	434	166
Isobutyl isobutyrate		37	R 10	Xi	463	169
Ethyl caproate		49	R 10	Xi	444	165
Methyl enanthate		52	R 10	Xi	1386	165

Tableau 39 Esters cycliques comportant de 3 à 6 atomes de carbones : prix, toxicité, inflammabilité, point éclair (PE) et volume molaire (catalogue Aldrich 97-98)

Nom	Formule	PE (°C)	Etiquetage		Prix (FF/L)	V _M (cm ³ .mol ⁻¹)
			Feu	Tox.		
C=3 β-Propiolactone		70	-	T+	87000	63
C=4 β-Butyrolactone		60	-	T+ cance- rigène	604	82
γ-Butyrolactone		98	-	Xn	100	77
C=5 α-Methyl γ-butyrolactone		72	-	-	25240	94
β-Methyl γ-butyrolactone		89	-	-	1620	95
δ-Valerolactone		100	-	-	5890	93
γ-Valerolactone		81	-	-	1548	95
C=6 ε-Caprolactone		109	-	-	2680	111
γ-Caprolactone		98	-	-	5590	111

Après avoir tué le Minotaure, Thésée ressortit du Labyrinthe en suivant le fil d'Ariane qu'il avait déroulé derrière lui...

A. T. White, "Mythes et Légendes"

CONCLUSION GENERALE

Partant du processus complexe de décapage des peintures, nous nous étions fixés pour objectif d'identifier puis d'étudier les principaux phénomènes physico-chimiques mis en jeu, de manière à expliquer les performances d'un solvant pur ou d'un mélange vis-à-vis d'une peinture donnée. En nous appuyant sur cette compréhension des mécanismes de décapage, nous souhaitons développer un certain nombre d'outils, permettant au formateur de concevoir plus rapidement des décapants efficaces et plus respectueux de l'homme et de l'environnement.

Dans une *première partie*, nous avons rappelé le rôle du décapage, les secteurs utilisateurs et les procédés mis en oeuvre. Nous avons ensuite axé notre exposé sur le décapage par voie chimique, en retraçant l'évolution des formulations décapantes au cours du vingtième siècle. L'originalité de notre démarche repose sur une *étude bibliométrique*, réalisée à partir de 350 brevets qui couvrent ces 80 dernières années. Nous avons montré que "l'histoire" des formulations décapantes est étroitement liée aux progrès réalisés dans le secteur des peintures, ainsi qu'aux législations de plus en plus strictes en matière de protection des utilisateurs et de respect de l'environnement. Cette approche chronologique nous a permis d'identifier les défis que doivent actuellement relever les formateurs industriels : rechercher des solvants de substitution au dichlorométhane, interdit dans le secteur grand public mais encore utilisé dans le bâtiment, ou aux décapants à base d'acides jugés trop corrosifs, mis en oeuvre dans le domaine aéronautique. Nous avons conclu cette partie en introduisant notre stratégie de recherche : elle consiste à étudier le décapage à travers une analyse séquencée des différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

Au cours de la *deuxième partie*, nous avons appréhendé *les mécanismes d'interaction entre les solvants et les liants polymères* de deux peintures acryliques utilisées dans le secteur bâtiment.

Pour la peinture primaire dont la cohésion est assurée par simple interpénétration des chaînes macromoléculaires, nous avons étudié l'effet de *dissolution* par des mesures de solubilité réalisées sur le liant polymère, et grâce à des tests originaux de rupture de films libres, lestés et immergés dans un solvant. Pour la peinture réticulée par exposition au rayonnement solaire et utilisée comme couche de finition, nous avons étudié le *gonflement* de films libres par la technique gravimétrique.

Dans les deux cas, nous avons montré que le paramètre de solubilité de Hildebrand, δ_H , rend compte de manière satisfaisante de l'affinité des solvants pour le liant polymère. Les paramètres de solubilité de Hansen, δ_p , δ_h , δ_d , permettent, quant à eux, d'affiner cette interprétation, en différenciant des composés dont les valeurs de δ_H sont proches. A un degré moindre, le volume molaire des solvants influe sur la dissolution et le gonflement des films, en facilitant la pénétration des molécules de faible taille au sein du réseau macromoléculaire.

Soucieux de faciliter le travail du formateur, nous avons établi des graphiques qui représentent chaque grandeur expérimentale (pouvoir solubilisant, temps de rupture ou gonflement à l'équilibre) en fonction des paramètres de solubilité des solvants : ces diagrammes sont autant d'outils qui permettent d'identifier aisément les composés les plus efficaces. Enfin, nous avons identifié quelques composés cumulant des performances élevées et une toxicité modérée : il s'agit de l'anisole, du 2,5-diméthyl THF, tous deux étiquetés irritants, et de l'acétate d'amyle qui ne souffre d'aucun étiquetage.

La *troisième partie* a été consacrée à l'étude de *la diffusion des solvants*, à travers le réseau tridimensionnel d'une peinture acrylique utilisée dans le secteur bâtiment.

Nous avons mis en oeuvre deux techniques expérimentales pour étudier ce phénomène : *la gravimétrie*, qui permet de suivre la quantité totale de solvant diffusant par les deux faces d'un film, et *l'IRTF-ATR*, dont le principe consiste à mesurer la concentration en solvant au niveau d'une des faces du film, le solvant diffusant par l'autre face.

Nous avons montré que le régime de migration des solvants est intermédiaire entre le processus fickéen, et celui de la diffusion dite "cas-II". Les solvants diffusent initialement sous forme d'un front de concentration se déplaçant à vitesse constante (cas-II), qui marque la limite entre une zone sèche et non déformée, et une région humide et fortement gonflée. Une fois les chaînes macromoléculaires solvatées, le processus de transport devient fickéen. Les écarts à la diffusion fickéenne sont d'autant plus importants que le solvant fait gonfler le feuil de manière prononcée. Néanmoins, les équations de Fick permettent de modéliser de manière satisfaisante le processus de migration des solvants. Cette approche nous a amenés à calculer un coefficient de diffusion apparent, D , et le temps mis par les premières molécules de solvant pour traverser le feuil de peinture : le temps de latence δt .

Du point de vue du formateur, ces grandeurs constituent des informations précieuses, puisqu'elles rendent compte de la capacité d'un solvant à diffuser rapidement. Cherchant à valoriser ces résultats, nous avons introduit deux nouveaux concepts : celui des *solvants vecteurs*, composés susceptibles de faciliter le passage d'autres solvants en écartant les chaînes macromoléculaires via un gonflement élevé, et celui des *solvants actifs*, composés pouvant faciliter la séparation des assemblages peinture / subjectile. Nous avons développé des outils qui permettent d'identifier facilement ces molécules. L'intérêt des solvants vecteurs réside dans leur capacité à véhiculer rapidement jusqu'à l'interface entre le film et le support, des composés diffusant mal lorsqu'ils sont seuls, mais pouvant faciliter la rupture de liaisons adhésives. A ce titre, ils peuvent être utilisés pour vectoriser des acides dans les formulations décapantes destinées au secteur aéronautique. Quant aux seconds, ils peuvent être employés dans les décapants pour peintures bâtiment, identiques à celles que nous avons étudiées : en diffusant en concentration élevée à l'interface entre les deux couches de peinture, ils vont accélérer la dissolution du primaire d'adhésion.

Parmi ces deux ensembles de composés, nous avons relevé la présence de molécules présentant un étiquetage tout à fait acceptable : le cumène, le mésitylène, l'anisole (étiquetés Xi) et l'acétate d'amyle (sans étiquetage) en ce qui concerne les solvants vecteurs, le 2,5-diméthyl THF (Xi) et la cyclopentanone (Xi), pour ce qui est des molécules dont la concentration interfaciale est élevée.

Dans la *quatrième partie* de ce mémoire, nous avons tenté d'appréhender les mécanismes intervenant lors de la rupture de deux assemblages peinture / subjectile.

Dans le cas de peintures acryliques bâtiment appliquées sur un support inorganique, la fracture est de nature *cohésive* : elle intervient au sein de la couche primaire faiblement réticulée. Dans le cas de peintures aéronautiques, un primaire époxy et une couche de finition polyuréthane appliquées sur un support en aluminium, la rupture est *adhésive* : elle intervient à l'interface entre la couche primaire et le subjectile.

Sur le plan expérimental, nous avons développé des expériences de *pelage par voie humide*, permettant de quantifier le pouvoir pelant des solvants, c'est-à-dire leur aptitude à favoriser la séparation des assemblages.

Pour les systèmes bâtiment, l'efficacité des solvants est bien corrélée à leur paramètre de solubilité de Hildebrand : plus il est proche de celui du liant polymérique du film primaire, plus le pouvoir pelant du solvant est élevé. Pour les systèmes aéronautiques, nos résultats ont été interprétés à partir de la théorie thermodynamique sur l'adhésion, et du modèle rhéologique développé par Schultz pour les tests de pelage. L'efficacité des solvants a été reliée à leur polarité, telle qu'elle peut être exprimée par le paramètre de Hansen δ_p ou par le paramètre de Dimroth ET_{30} , ainsi qu'à leur caractère acide prononcé. A ce titre, les composés acides utilisés classiquement dans les décapants aéronautiques s'avèrent les plus efficaces. Mais les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec le DMSO. Ce solvant s'avère beaucoup plus performant que le dichlorométhane, mais aussi que l'un de ses principaux concurrents : la NMP. A cette efficacité prononcée, il allie l'avantage de ne pas être étiqueté : il constitue donc un activateur privilégié pour les décapants du secteur aéronautique.

Enfin, dans une *cinquième partie*, nous avons développé des *outils prédictifs*, permettant d'optimiser des formulations décapantes toujours plus efficaces et plus respectueuses de l'environnement.

En ce qui concerne des peintures bâtiment appliquées sur des supports inorganiques dans des conditions très proches de la réalité, nous avons tout d'abord quantifié les performances en décapage d'une cinquantaine de solvants. Nous avons ensuite identifié sans équivoque le phénomène physico-chimique qui préside au décapage : il s'agit de la dissolution de la couche de peinture primaire, qui conduit à sa rupture cohésive. Le gonflement de la couche de finition n'exerce qu'une action modulatrice sur ce phénomène. Nous avons ensuite élaboré un modèle semi-empirique prévoyant, avec une précision satisfaisante et un nombre limité d'expériences,

le temps de décapage d'un solvant quelconque. Sur le plan pratique, la relation obtenue peut être directement utilisée par le formateur pour estimer le temps de décapage d'un solvant. Sur le plan théorique, cette approche lui montre la marche à suivre pour développer de nouveaux modèles prédictifs, appliqués au décapage d'autres peintures.

Conscients que le formateur industriel est aussi soumis à des exigences en matière de coût, de toxicité et d'inflammabilité, nous avons mis au point une méthode de recherche des solvants verts : le "*solvent design*". Cette stratégie s'apparente au "*drug design*", employé par les pharmaciens pour modifier la structure chimique d'un composé actif, mais jugé trop dangereux pour être utilisé dans un médicament. Mise en oeuvre en tant qu'outil de recherche ponctuel, cette méthode nous a permis d'identifier des composés alliant une efficacité élevée à un étiquetage acceptable : le cumène et le mésitylène (Xi), l'isopropyl pyridine (Xi), l'anisole et le 2,5-diméthyl THF (Xi), la pinacolone, l'acétate d'amyle (Xi) et le lactate de butyle. Utilisée comme outil de recherche systématique, elle s'avère très performante pour identifier tous les solvants verts appartenant à une famille de composés chimiques analogues. Dans le cas des esters, nous avons montré comment le formateur peut rapidement identifier les solvants qui présentent le meilleur compromis entre un prix réduit, une performance maximale, et des risques au feu et toxicologique minimaux.

Enfin, nous avons appliqué le concept de *vectorisation* à la recherche de cosolvants, susceptibles d'accélérer la diffusion du DMSO à travers un feuil de peinture acrylique. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus en présence de benzyl éther, avec lequel on observe une migration préférentielle du DMSO. Ce phénomène a été interprété sur la base d'un mécanisme de dissociation intermoléculaire des agrégats de DMSO. Les meilleures performances ont été obtenues pour le mélange équivolumique : la concentration en DMSO à l'équilibre dans le film, est 2,5 fois supérieure à celle mesurée lorsque le DMSO est utilisé seul. Ces résultats sont d'un grand intérêt sur le plan pratique, puisque le DMSO est un activateur intéressant, de part sa polarité élevée et son innocuité.

Ce travail nous a permis de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques de décapage des peintures, et de développer des outils d'aide à la formulation de décapants. Il pourrait néanmoins être approfondi sur plusieurs points.

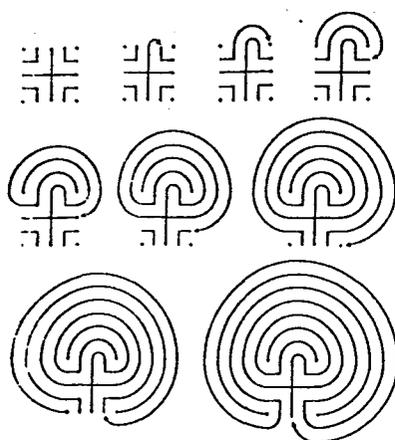
En effet, les peintures aéronautiques ont été peu abordées au regard de leurs homologues bâtiment. Or, ce secteur d'activité fait encore appel à des décapants acides, qui sont de plus en plus menacés par les nouvelles législations en matière de toxicité et de respect de l'environnement : il représente donc un axe de recherche privilégié, en vue de mettre au point de nouvelles formulations, tout aussi efficaces que les précédentes mais moins dangereuses.

Dans cette optique, nous avons vu que les films de peinture époxy et polyuréthane se prêtent encore mal aux expériences de diffusion suivies par IRTF-ATR, car ces feuil sont

relativement rigides et adhèrent mal au cristal de détection. Il serait donc souhaitable de réaliser un dispositif permettant d'assurer une parfaite adhésion entre les films et la cellule d'ATR. Cette technique pourrait alors être utilisée de façon à optimiser la composition de décapants, sur le principe d'un solvant actif, présentant des caractéristiques favorables à la rupture de liaisons adhésives, associé à un solvant vecteur, provoquant un gonflement élevé qui facilite le passage de la molécule active.

En ce qui concerne la séparation des assemblages peinture / subjectile, les tests de pelage par voie humide -dont on maîtrise désormais le principe et pour lesquels on dispose d'un cadre de description théorique- devraient être utilisés de manière systématique, de façon à balayer rapidement un vaste ensemble de solvants. En effet, le pouvoir pelant n'a été déterminé que pour quelques composés, alors que l'éventail des activateurs potentiels du décapage reste très large. Il serait notamment très intéressant de tester de nombreux acides, et de comparer leur pouvoir pelant à la valeur de leur pK_a .

Enfin, la proportion des décapants aqueux augmentant régulièrement au détriment des décapants solvantés, il est clair que ces produits à la fois bon marché, peu toxiques et non inflammables représentent les décapants de demain. Ces formulations sont des systèmes complexes, plus ou moins stables et dispersés. Néanmoins, nous pensons que les outils théoriques et expérimentaux dont nous disposons, doivent permettre d'étudier en détail leurs mécanismes d'action, de façon à relier leurs performances en application à leur structure microscopique.



Comment dessiner un labyrinthe

BIBLIOGRAPHIE

1. Paint, paint and finish removers
R. S. Downing, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Ed. Kirk-Othmer, **17**, 1049 (1994)
2. Travaux de peinture
R. Cresson, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **C3 (II)**, C 1-3690 (1997)
3. Nouvelles techniques de décapage des avions
P. Laperrousaz, *L'Usine Nouvelle*, **575**, 27 (1991)
4. Etude comparative de différents procédés de décapage pour peintures aéronautiques
P. Gauthier, *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, **673**, 109 (1997)
5. Le ravalement
R. Cresson, *Encyclopédie du bâtiment*, Ed. Weka, **3B**, 3110 (1998)
6. Le décapage des balancelles se met au lit fluidisé
O. Lauvige, *L'Usine Nouvelle*, 2367, **63** (1992)
7. Le décapage cryogénique cryolin
A. Manificat, C. Chambon, D. Perraud, *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, **664**, 211 (1996)
8. Le décapage à sec avec média-plastique gagne du terrain
BIP Ltd, *Galvano-Organo-Traitements de surface*, **673**, 111 (1997)
9. Paint and varnish removers
A. Williams, Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey (1972)
10. Patent US 1185641
C. Ellis, Chadeloid Chemical (1916)
11. Patent US 1884770
B. N. Lougovoy, Chadeloid Chemical (1932)
12. The mechanism of paint stripping
S. Spring, *Metal Finishing*, **57 (4)**, 63 (1959)
13. Résines époxydes : composants et propriétés
P. Bardonnat, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **A3**, A 3465-1 (1996)
14. Polyuréthanes
D. Hatat, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **A3**, A 3425-1 (1996)
15. Relative efficiencies of chlorinated solvents and primary solutions
B. Berkeley, D. Schoenholz, J. P. Sheely, *Soap and Chemical Specialities*, **31 (9)**, 166 (1955)
16. Non-flammable paint strippers
B. Berkeley, D. Schoenholz, J. Adams, *Soap and Chemical Specialities*, **32 (5)**, 175 (1956)
17. Non-flammable paint strippers Part II
B. Berkeley, D. Schoenholz, J. Adams, *Soap and Chemical Specialities*, **32 (6)**, 175 (1956)
18. Non-flammable paint strippers Part III
B. Berkeley, D. Schoenholz, M. S kyrpa, *Soap and Chemical Specialities*, **32 (11)**, 152 (1956)
19. Modern paint removers
L. E. Kuentzel, A. W. Lieger, *The Iron Age*, 78 (janvier 1947)

20. A spectroscopic study of a paint-stripper mixture
M. F. Fox, I. D. Robinson, *Chemistry and Industry*, 337 (mars 1970)
21. Biocompatible paint strippers and aircraft cleaners
K. Baburao, W. M. Linfield, IIT Research Institute, report IITRI-C6134-6 for Naval Air Systems Command (30 décembre 1968)
22. Principe d'évaluation des risques pour l'homme et pour l'environnement des substances notifiées conformément à la directive 67/548/CEE
Directive 93/72/CEE du 20 juillet 1993, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, L 227, 9 (8 octobre 1993)
23. Critères de classification et conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses
Décret 88-1231 du 29 décembre 1988, *Journal Officiel de la République Française*, 3620 (1988)
24. La réglementation des COV et ses impacts industriels
R. Bouscaren, *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, 651, 957 (1994)
25. What you should know about paint strippers
E. R. Jorczyk, *Industrial Finishing*, 45 (10), 28 (1969)
26. Evaluation de la résistance à l'encrassement des revêtements de façades
A. Goens, J. Ouvrier-Buffet, F. Lebre, *Double Liaison*, 476-477, 30 (1995)
27. Etude du mécanisme d'action des décapants solvantés pour peintures
V. del Nero, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995)
28. Fiche toxicologique du dichlorométhane
Fiche toxicologique N°34, INRS (1992)
29. Décapage de peintures sur structures composites : expérience acquise et problèmes à résoudre
M. J. Frustie, *Double Liaison*, 365-366, 13 (1986)
30. Le décapage et la préparation de surface par laser
F. Rigolet, *Galvano-Organo-Traitements de surface*, 664, 215 (1996)
31. Des microbilles pour décaper les avions
M. M. Sev, *L'Usine Nouvelle*, 2248, 95 (1991)
32. Paint stripping updated
R. Sizelove, *Industrial Finishing*, 48, 44 (1972)
33. Les risques liés aux produits de substitution du trichloroéthane
J. C. Gendre, *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, 659, 803 (1995)
34. Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses
Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), cahier de notes documentaires, 155 ND 1961, 195 (1994)
35. Patent US 2584031
A. M. Lander, Lawndale Enameling Co. (1952)
36. Patent US 2962395
L. J. Brown, Pennsalt Chemical Corporation (1960)
37. Patent US 1714530
A. Tremain, D. Tremain (1929)

38. Patent US 3553144
D. Murphy, Hooker Chemical Corporation (1971)
39. Patent US 2127469
C. H. Hempel, Heresite and Chemical Company (1938)
40. Patent US 3261710
E. E. Waldmann, U. S. Secretary of the Navy (1966)
41. Traitement et recyclage des eaux de décapage des peintures
Galvano-Organo (1995)
42. Patent US 3538007
J. Cooper, W. J. Corbett, W. R. Grace and Co. (1970)
43. Patent US 5015410
C. J. Sullivan, Arco Chemical (1991)
44. Patent UK 2299812
P. G. Barney, B. Hexted, W. Heller, B. Schottmer, Henkel Ltd. (1996)
45. Introduction to paint chemistry
G. P. A. Turner, 3rd Ed., Ed. Chapman and Hall, Londres (1991)
46. Considerations in the selection and use of paint strippers
G. Handley, *Product Finishing*, **28** (12), 9 (1975)
47. Nouveaux décapants à base de DMSO
J. P. Lallier, *Double Liaison*, **467-468**, 25 (1995)
48. FTIR reflectance spectroscopic analysis in actions of alkaline coating remover
N. Ikuta, T. Monde, T. Satonaga, I. Abe, T. Hirashama, *Chemistry Express*, **2** (4), 237 (1987)
49. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters
A. F. M. Barton, 2nd Ed., Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, (1992)
50. Solubility of polymers
M. Thakur, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., **15**, **380** (1992)
51. Solubility parameters
C. Hansen, A. Beerbower, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Ed. Kirk-Othmer, **16**, 889 (1992)
52. Solubility parameters and coatings
Euro Coatings Journal, **5**, 315 (1994)
53. The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means correlations with other physical quantities
D. M. Koenhen, C. A. Smolders, *Journal of Applied Polymer Science*, **19**, 1163 (1975)
54. Polymérisation
M. Fontanille, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **AM 1**, A 3040-1 (1994)
55. Données thermodynamiques des fluides
J. Gose, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **K 3**, K 540-1 (1990)
56. Polymères en solution
P. Perrin, D. Hourdet, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **AM 1**, A 3050-1 (1997)
57. Structures macromoléculaires
J. M. Verdu, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **AM 1**, A 3045-1 (1993)

58. Thermodynamique des paramètres de solubilité
A. Toussaint, *Les cahiers "Formulation et Formation"*, Ed. Société Française de Chimie, **5**, 72 (1994)
59. Limitations in the applicability of the concept of "solubility parameters"
P. Huyskens, L. Brandts-Buys, *Progress in Organic Coating*, **20**, 191 (1992)
60. Dissolving power of solvents and solvent blends for polymers
P. L. Huyskens, M. C. Haulait-Pirson, L. D. Brandt-Buys, X. M. Van der Borght, *Journal of Coating Technology*, **57** (724), 57 (1985)
61. Solubility of epoxy resins
N. Defrecheux, M. C. Haulait-Pirson, V. Rasneur, A. Toussaint, *Progress in Organic Coating*, **15**, 83 (1987)
62. Les traitements de surface des polymères
G. Legeay, P. Benoist, F. Poncin-Epaillard, *Double Liaison*, **447-448**, 17 (1993)
63. Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes.
I. Polyurethane versus n-alkanes
R. S. Khinnavar, T. M. Aminabhavi, *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 2231 (1991)
64. Solvent diffusivity through polyurethane membrane from swelling experiments
U. S. Aithal, T. M. Aminabhavi, *Indian Journal of Chemistry*, **20 A**, 867 (1990)
65. Demonstration of solvent differences by visible polymer swelling
J. H. Ross, *Journal of Chemical Education*, **60** (2), 169 (1983)
66. The interaction between rubber and liquids
III. The swelling of vulcanised rubber in various liquids
G. Gee, *Trans. Faraday Society*, **38**, 418 (1942)
67. Mesure des coefficients de diffusion
P. Turq, J. P. Simonin, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **P 2**, P 1515-1 (1990)
68. Phénomènes de transport
M. Gerl, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **AF 3**, A 247-1 (1976)
69. Mathematics of Diffusion
J. Crank, Ed. Oxford University Press, Oxford (1975)
70. Introduction à la Chimie Macromoléculaire
G. Champetier, L. Monnerie, Ed. Masson, Paris VI (1969)
71. Diffusion et perméation des solvants à travers des systèmes polymères
B. Barrière, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université Paris VI (1997)
72. Diffusion mechanics of the system PMMA-méthanol
N. L. Thomas, A. H. Windle, *Polymer*, **22** (5), 327 (1980)
73. A theory of case II diffusion
N. L. Thomas, A. H. Windle, *Polymer*, **23** (4), 529 (1982)
74. The initial stage of case II diffusion at low penetrant activities
R. C. Lasky, E. J. Kramer, C. Y. Hui, *Polymer*, **29** (4), 673 (1988)
75. Temperature dependence of case II diffusion
R. C. Lasky, E. J. Kramer, *Polymer*, **29** (6), 1131 (1988)
76. Case II diffusion : effect of solvent molecule size
T. P. Gall, R. C. Lasky, E. J. Kramer, *Polymer*, **31** (8), 1491 (1990)

77. Aqueous solutions in surface cleaning processes : removal of lacquer-dye coatings by using solutions of organic components
V. N. Chernin, O. M. Lazebnaya, V. P. Ignatyuk, P. A. Kudryashov, *Kolloid. Zh.*, **55** (1), (1993)
78. Laser interferometry : a measurement technique for diffusion studies in thin polymer films
H. M. Tong, K. L. Saenger, *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physic.*, **27**, 689 (1989)
79. Gas-sweeping pervaporation : a method for studying the transport of solvent mixtures in polymers : application to the methanol-propan-1-ol-cellulose triacetate system
X. Q. Nguyen, Q. T. Nguyen, R. Clement, P. Uchytel, *Journal of Applied Polymer Science*, **54** (13), 2023 (1994)
80. Spatially resolved NMR study of polymer chains mobility during the swelling process
F. Tabak, M. Corti, *Journal of Chemical Physics*, **92** (4), 2673 (1990)
81. Apparatus for infrared measurement of sorption / desorption in strained polymeric films
J. C. Phillips, A. Petterlin, *Journal of Polymer Science*, **19**, 429 (1981)
82. Détermination par spectroscopie IR-ATR des coefficients de diffusion et des comportements de sorption pour différents systèmes polyéthylène / solvants
H. Brandt, *Experimentale Technische der Physic*, **33** (5), 423 (1985)
83. Simultaneous measurement of water diffusion, swelling, and calcium carbonate removal in a latex paint using FTIR-ATR
C. M. Balik, J. R. Xu, *Journal of Applied Polymer Science*, **52** (7), 975 (1994)
84. Small molecule diffusion in polyolefins monitored using the infrared evanescent field
N. E. Schlotter, P. Y. Furlan, *Vibrational Spectroscopy*, **3**, 147 (1992)
85. Simulation and modelling of transient permeation of organic solvents through polymer films in the case of a concentration dependent diffusion coefficient
R. Clément, Q. T. Nguyen, J. M. Grosse, *Macromolecules Theory Simulation*, **4**, 921 (1995)
86. Adhésion : théories et mesures expérimentales
A. A. Roche, M. J. Romand, *Double Liaison*, **349**, 47 (1984)
87. Théories et mécanismes de l'adhésion des polymères
J. Schultz, *Double Liaison*, **301**, 25 (1980)
88. 2nd Rep. Adh. Research Committee HMSO
J. W. Mac Bain, D. G. Hopkins, London (1926)
89. Colles et adhésifs
P. Cognard, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **AM 3**, A 9825-1 (1994)
90. Assemblages par collage
H. Simon, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **A2**, A 3758-1 (1990)
91. S. M. Skinner, R. L. Savage, I. E. Rutzler, *Journal of Applied Physic*, **24**, 438 (1953)
92. S. S. Voyutskii, *Rubber Chemical Technology*, **30**, 531 (1957)
93. The science of adhesive joints
J. J. Bickerman, Academic Press, New York (1961)
94. Détermination de l'énergie de surface de polymères par mouillabilité
J. Schultz, A. Carre, H. Simon, *Double Liaison*, **322**, 9 (1982)

95. Assemblages collés
H. Ancenay, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **B**, B 5540-1 (1994)
96. Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic materials
A. N. Gent, J. Schultz, *Journal of Adhesion*, **3**, 281 (1972)
97. L'adhésion de matériaux viscoélastiques : aspects thermodynamique et rhéologique
J. Schultz, *Journal de Chimie Physique*, **70** (5), 708 (1973)
98. Surface properties of high-energy solids
I. Determination of the dispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and n-alkanes
J. Schultz, K. Tsutsumi, J. B. Donnet, *Journal of Colloid and Interface Science*, **59** (2), 272 (1977)
99. Polymer-aluminium adhesion
I. The surface energy of aluminium in relation to its surface treatment
A. Carre, J. Schultz, *Journal of Adhesion*, **15**, 151 (1983)
100. Polymer-aluminium adhesion
II. Role of the adhesive and cohesive properties of the polymer
A. Carre, J. Schultz, *Journal of Adhesion*, **17**, 135 (1984)
101. Polymer-aluminium adhesion
III. Effect of a liquid environment
A. Carre, J. Schultz, *Journal of Adhesion*, **18**, 171 (1983)
102. Polymer-aluminium adhesion
IV. Kinetic aspect of the effect of a liquid environment
A. Carre, J. Schultz, *Journal of Adhesion*, **18**, 207 (1985)
103. A review of adhesion mechanism using the peel test in air and liquid media
M. F. Vallat, M. Nardin, *Journal of Adhesion*, **57**, 115 (1996)
104. Peel Mechanics for an elastic-plastic adhered
A. N. Gent, G. R. Hamed, *Journal of Applied Polymer Science*, **21**, 2817 (1977)
105. Essais de pelage selon un angle de 90°
Normes AFNOR NF T 76-126 (1987)
106. Introduction to Paint Chemistry
G. P. A. Turner, Ed. Chapman & Hall, 3rd Ed., London (1984)
107. Handbook of Chemistry and Physics
D. R. Lide, 76th Ed., Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, (1995-1996)
108. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry
C. Reichardt, 2nd Ed., Ed. VCH, Weinheim (1990)
109. Chimie Fine Réactifs de Laboratoire
Aldrich, St Quentin Fallavier (1997)
110. Studio del meccanismo d'azione dei decapanti per p.v.
V. del Nero, M. J. Martí, J. M. Aubry, N. Dupuy, J. P. Huvenne, *Pitture e Vernici*, **6**, 7 (1996)

