

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
Institut de Technologie



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أولحاج
- البويرة -
معهد التكنولوجيا

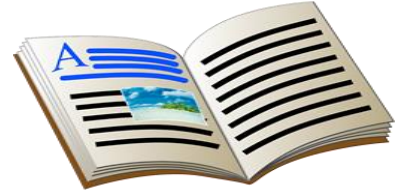
Département de Technologie Chimique Industrielle

Polycopié de cours

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de la formulation

Niveau : Licence



Tensioactifs, Polymères, Détergents

**Par : IGGUI Kahina
Grade : MCA**

Année : 2024-2025

Avant-propos

Le domaine de la formulation est un aspect de la chimie organique qui couvre l'ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa valeur d'usage et répondant à un cahier des charges préétabli. La formulation trouve des applications dans de nombreux domaines est utilisée dans la production de détergents, de peintures, médicaments et produits cosmétiques et plastiques. Lors de la formulation d'un produit fini diverses matières premières d'origines synthétiques ou naturelles sont mélangées. Les tensioactifs connus sous le nom d'agents de surface sont souvent utilisés en formulation grâce à leur structure amphiphiles, cette propriété explique les nombreuses fonctions de ces derniers. De plus, les polymères souvent utilisés dans la composition des peintures, sont des macromolécules organiques peuvent être synthétisés par des réactions de polymérisations. Pour cela l'étude des propriétés de ces composés et la maîtrise de voies de synthèse est d'un intérêt primordial.

Ce support de cours a pour vocation d'initier les étudiants aux notions de base de la formulation, il offre aux étudiants des connaissances sur les propriétés, la synthèse des tensioactifs et polymères, la composition et les propriétés physico-chimiques des peintures. Ce document est conforme au programme d'enseignement des étudiants de LMD préparant une Licence professionnalisante et/ou Master en Génie de la Formulation à l'Institut de Technologie, Université de Bouira. Il peut aussi être d'une certaine utilité pour les étudiants inscrits en 3^{ème} année Licence en Génie des Matériaux ou en Master Chimie des Matériaux.

Ce polycopié est divisé en cinq chapitres :

- Chapitre I : Les tensioactifs et la formulation;
- Chapitre II : Synthèse des tensioactifs;
- Chapitre III : Les polymères ;
- Chapitre IV : Synthèse des polymères ;
- Chapitre V : Les peintures

Table de Matière

Avant -Propos	
Table de Matière	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Chapitre I : Les tensioactifs et la formulation	
I.1. Introduction.....	01
I.2. Définition et structure.....	01
I.3. Pouvoirs des tensio-actifs.....	02
I.4. Classification des tensioactifs.....	05
I.4.1. Les tensioactifs ioniques	05
I.4.2. Les tensioactifs non ioniques.....	06
I.4.3. Les tensioactifs d'origine naturelle.....	06
I.5. Propriétés des tensioactifs.....	07
I.6. Les tensioactifs et la formulation.....	11
Chapitre II : Synthèse des tensioactifs	
II.1. Synthèse des tensioactifs.....	13
II.2. Synthèse des tensioactifs ioniques.....	13
II.2.1. Les tensioactifs anioniques.....	13
II.2.1.1. Les savons.....	13
II.2.1.2. Les alkylsulfates.....	15
II.2.1.3. Les alkylsulfonates.....	17
II.2.2. Les tensioactifs cationiques.....	18
II.2.2.1. Sels d'alcanamine.....	18
II.2.2.2. Sels d'ammonium quaternaires.....	18
II.2.2.3. Dérivés de pyridinium (Hétérocyclique).....	19
II.2.3. Les tensioactifs amphotères (zwitterioniques).....	20
II.2.3.1. Les aminoacides	20
II.2.3.2. Les bétaines.....	20
II.3. Les tensioactifs non ioniques.....	21
II.4. Synthèse de tensioactifs dérivés des sucres.....	22
Chapitre III : Les polymères	
III.1. Définition.....	23
III.2. Classification des polymères	23
III.2.1. Origine des polymères.....	23
III.2.2. La nature chimique.....	25
III.2.3. La structure chimique des chaînes.....	27
III.2.4. Les propriétés thermiques.....	30
III.3 La masse molaire d'un polymère.....	30
III.3 .1. Masse molaire moyenne en nombre.....	31
III.3.2. Masse molaire moyenne en masse	31
III.3.3. Les différents degrés moyens de polymérisation.....	31
III.3.3.1. Degré moyen de polymérisation en nombre.....	31
III.3.3.2. Degré moyen de polymérisation en masse.....	31

III.3.3.3. Indice de polymolécularité (polydispersité).....	32
III.4. Caractérisation des polymères.....	32
III.4. 1. Caractérisation thermique.....	32
III.4. 1. 1. Les températures caractéristiques d'un polymère.....	33
III.4. 1. 2. Techniques d'analyses thermiques.....	33
III.4. 2. Caractérisation Mécanique.....	35
III.4. 3. Caractéristique mécanique dynamique.....	47

Chapitre IV : Synthèse des polymères

IV.1. Introduction.....	38
IV.2. Réaction de polymérisation par étape (polycondensation).....	38
IV.2.1. Définition.....	38
IV.2.2. Exemples de synthèse de polymère par polymérisation par étape	38
IV.3. La fonctionnalité.....	42
IV.4. Degré d'avancement de la réaction et équation de Carothers.....	42
IV.5. Cinétique de polymérisation par étape (polycondensation).....	44
IV.6. Réaction de polymérisation en chaîne (polyaddition).....	46
IV.6.1. Définition.....	46
IV.6.2. Polymérisation radicalaire.....	46
IV.6.2.1. Exemple de synthèse de polymère par polymérisation radicalaire.....	49
IV.6.2.2. Cinétique de la polymérisation radicalaire.....	50
IV.6.3. Polymérisation ionique.....	52
IV.6.3.1. Classification des monomères.....	52
IV.6.3.2. Classification des amorceurs.....	53

Chapitre V : Les peintures

V.1. Origines et évolution chronologique.....	54
V.2. Le marché des peintures et secteurs d'activité.....	54
V.3. Définition de peinture.....	55
V.4. Les systèmes de peinture.....	55
V.4.1. Une couche primaire.....	55
V.4.2. Une ou plusieurs couches intermédiaires.....	55
V.4.3. Une ou plusieurs couches de finition.....	55
V.5. Physico-chimie des peintures.....	56
V.5.1. Concentration pigmentaire volumique (CPV).....	56
V.5.2. Concentration pigmentaire volumique critique (CPVC).....	57
V.5.2.1. Détermination de la CPVC.....	57
V.5.3. Concentration pigmentaire volumique réduite (Λ).....	59
V.5.4. Propriétés rhéologiques.....	59
V.5.5. Propriétés optiques.....	59
V.5.5.1. Réflexion et réfraction.....	59
V.5.5.2. Couleur et lumière.....	60
V.6. Composition des peintures.....	60
V.6.1. Liant et/ou mélange de liants.....	60
V.6.1.1. Liants à base d'huiles et résines naturelles.....	60
V.6.1.2. Liants à base de dérivés cellulosiques.....	60
V.6.1.3. Liants à base de dérivés du caoutchouc.....	60
V.6.1.4. Liants à base de résines polyesters et polyéthers.....	61

V.6.2. Pigments (matières pulvérulentes).....	64
V.6.2.2. Pigments minéraux.....	64
V.6.2.3. Pigments anticorrosion.....	64
V.6.2.4. Pigments métalliques.....	65
V.6.2.5. Pigments nacrés	65
V.6.2.5. Pigments organiques.....	67
V.6.2.6. Comparaison pigments organiques / pigments minéraux.....	68
V.6.3. Matières de charge.....	68
V.6.4. Solvant	69
V.6.5. Diluant.....	69
V.6.6. Colorants.....	69
V.6.7. Additifs.....	69
V.7. Classification des peintures.....	71
V.7.1. Les peintures en phase solvant.....	71
V.7.2. Les peintures en phase aqueuse.....	71
V.7.3. Les peintures qui durcissent sous rayonnement UV en présence de photo- initiateurs.....	71
V.7.4. Les peintures en poudre thermodurcissables.....	71
V.8. Formulation des peintures.....	72
Références bibliographiques	74

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire

Tableau I.2 : Illustration des différentes valeurs HLB pour divers groupements hydrophiles et lipophiles

Tableau I.3 : Rôle des tensioactifs en fonction du HLB

Tableau I.4 : Quelques exemples de tensioactifs utilisés dans l'industrie

Tableau II.1 : Exemple d'acide gras saturé.

Tableau II.2 : Exemples des acides gras insaturés ((mono insaturé et polyinsaturé)

Tableau III.1 : Exemples de polymères d'origine animale

Tableau III.2 : Exemples de polymères d'origine végétale

Tableau III.3 : Exemples de polymères de nature organique

Tableau V.1 : Les principaux secteurs d'activité des peintures

Tableau V.2 : Valeur de CPV et domaines d'utilisation.

Tableau V.3 : Indices de réfraction n_D de quelques matières pulvérulentes

Tableau V.4 : Principaux pigments minéraux et leurs utilisations dans les peintures

Tableau V.5 : Principaux pigments anticorrosion et leurs utilisations dans les peintures

Tableau V.6 : Principaux pigments métalliques et leurs utilisations dans les peintures

Tableau V.7 : Principaux pigments nacrés et leurs utilisations dans les peintures

Tableau V.8 : Principaux pigments organiques et leurs utilisations dans les peintures

Tableau V.10 : Performances comparées des deux familles de pigments organiques et minéraux

Liste des figures

- Figure I.1 :** Marché des différents types de tensioactifs
- Figure I.2 :** Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif
- Figure I.3 :** Type de mouillage en fonction de l'angle de contact
- Figure I.4 :** Illustration des étapes de la détergence
- Figure I.5 :** Schéma d'illustration de formation de mousse
- Figure I.6 :** Schéma de l'orientation des tensioactifs dans deux types d'émulsion
- Figure I.7 :** Représentation d'une émulsion avec émulsifiant
- Figure I.8 :** Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle.
- Figure I.9 :** Encapsulation d'un substrat hydrophile.
- Figure I.10 :** Schéma simplifié d'une micelle dans l'eau
- Figure I.11 :** Courbes expérimentales de mesure de la CMC
- Figure I.12 :** Interactions subies par des molécules d'eau dans une solution
- Figures I.13 :** Représentation du point(a) de Krafft (b) de trouble d'un tensioactif
- Figure I.14 :** Graphique des différents tests à réaliser
- Figure II.1 :** Voie de synthèse des tensio-actifs synthétiques
- Figure II.2 :** Mécanisme de synthèse du dodécylsulfate de sodium.
- Figure II.3 :** Mécanisme de synthèse de chlorure de triéthylbenzylammonium
- Figure II.4 :** Synthèse du dodécylbetaine.
- Figure III.1 :** Distribution des masses molaires (Gaussienne)
- Figure III.2 :** Température de transition vitreuse
- Figure III.3 :** Température de cristallisation
- Figure III.4 :** Température de fusion
- Figure III.5 :** Thermogrammes ATG de polyéthylène sous azote et sous air
- Figure III.6 :** Thermogrammes ATG-DTG de l'acide acétylsalicylique
- Figure III.7 :** Courbes schématiques de traction.
- Figure III.8 :** Courbe de traction classique d'un matériau thermoplastique aux alentours de sa Tg.
- Figure III.9 :** Représentation de diverses propriétés mécaniques dynamiques dans le plan complexe
- Figure III.10 :** propriétés mécaniques dynamiques au voisinage de la Tg.
- Figure IV.1:** Réaction de synthèse de polyamide

Figure IV.2: Réaction de synthèse de Nylon6, 6

Figure IV.3: Réaction de synthèse de polyamide 6,10

Figure IV.4: Réaction globale de synthèse de polyester

Figure IV.5: Réaction de synthèse de polyéthylène téréphtalate (PET)

Figure IV.6: Réaction de synthèse de polyuréthane

Figure IV.7: Réaction de synthèse de polycarbonate (PC)

Figure V.1 : Illustration de la concentration pigmentaire volumique dans un feuil sec de peinture

Figure V.2 : Détermination de la CPVC par la mesure du pouvoir opacifiant

Figure V.3 : Comportement rhéologique des peintures ($\eta = f(D)$)

Figure V.4 : Résine époxyde

Figure V.5 : Représentation des résines alkydes

Figure V.6 : Résine formophénolique

Figure 7 : Schéma des différentes étapes de fabrication de peinture en phase solvant

Figure 8 : Schéma des différentes étapes de fabrication de peinture en phase aqueuse

Figure 9 : Processus de fabrication des peintures

Chapitre I

Les tensioactifs et la formulation

I.1. Introduction

Les tensioactifs (TA) trouvent des applications dans plusieurs secteurs industriels et rentrent dans la composition des produits textiles, cosmétiques, agroalimentaires, détergents, les médicaments et certaines préparations pharmaceutiques. La capacité de production des (TA) estimée une production d'environ 18,82 millions de tonnes en 2023 et devrait atteindre 21,35 millions de tonnes d'ici 2028 avec une croissance annuelle de 2,55%. Les tensioactifs anioniques représentent environ la moitié de la part totale du marché des tensioactifs (Figure I.1).

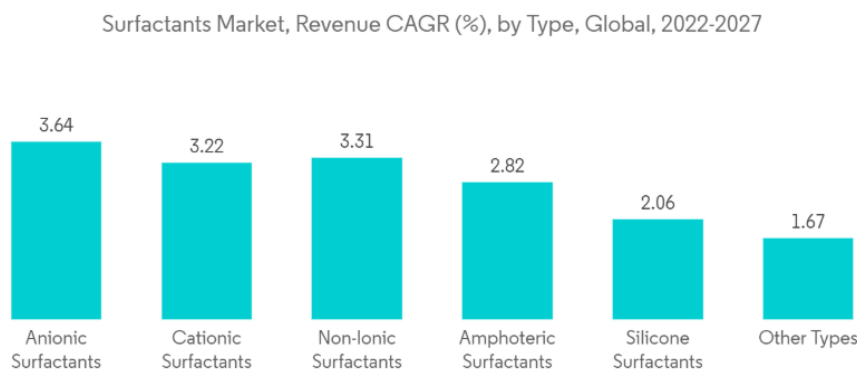


Figure I.1 : Marché des différents types de tensioactifs

I.2. Définition

Les tensioactifs, appelés en anglais surfactants, sont des molécules de structure amphiphile capable de s'adsorber aux interfaces deux phases non miscibles afin de les rendre compatibles. Une molécule de (TA) possède une partie (tête) hydrophile, lipophile, polaire, qui a une affinité avec le milieu aqueux (eau) et une autre partie (queue, chaînes hydrocarbonée) hydrophobe, lipophile, apolaire, qui présente une affinité pour les phases huileuse. Cette particularité leur confère le rôle de diminuer la tension interfaciale du milieu dans lesquels ils sont introduits. Un agent tensioactif se présente de la manière suivante (Figure I.2) :

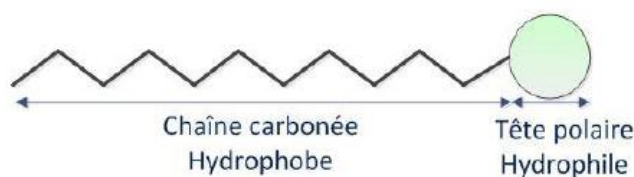


Figure I.2 : Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif

I.3. Pouvoirs des tensio-actifs

Les (TA) sont dénommés selon la fonction qu'ils remplissent, c'est-à-dire les tendances qu'ils ont au : mouillage, à la détergence, au moussage, à la dispersion et à l'émulsion.

a) Pouvoir mouillant : Correspond à l'étalement du liquide sur le solide (le liquide ne glisse pas sur le solide). La mouillabilité peut être quantifiée par la mesure de l'angle de contact du liquide sur ce solide (Figure I.3).

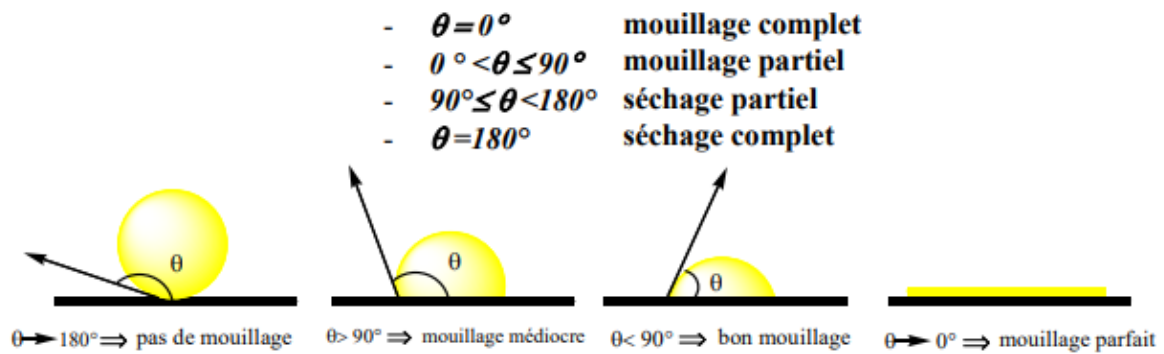


Figure I.3 : Type de mouillage en fonction de l'angle de contact

b) Pouvoir détergent :

Détergent : adjectif et nom masculin (du latin detergere, nettoyer). Ils sont des produits permettant d'éliminer les salissures et servant au nettoyage des sols, des murs et de la vaisselle, du linge. La principale fonction d'un détergent est le dégraissage. Le mécanisme de la détergence est réalisé selon étapes illustrées en Figure I.4.

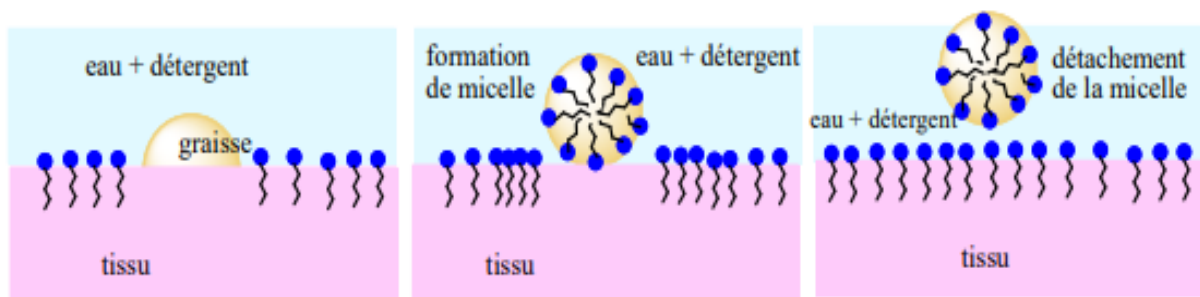


Figure I.4 : Illustration des étapes de la détergence

c) **Pouvoir moussant** : Une mousse est formée par la dispersion d'un gaz dans un liquide ou un solide, par exemple les mousses savonneuses (Figure I.5).

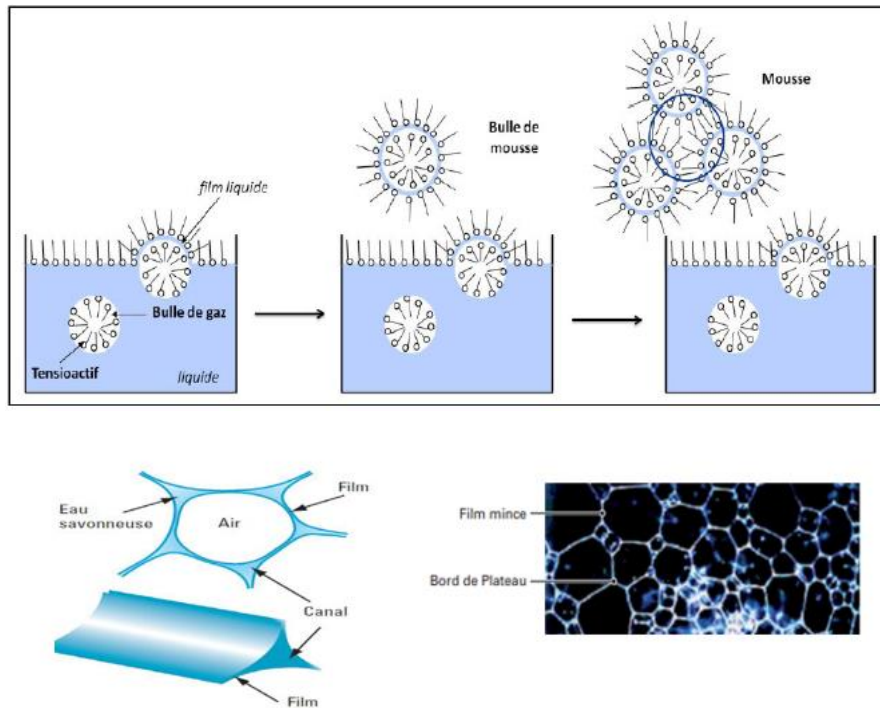


Figure I.5 : Schéma d'illustration de formation de mousse

d) **Pouvoir dispersant ou dispersif** : La dispersion est définie comme la capacité de maintenir les particules solides en suspension dans un liquide. Les tensio-actifs améliorent le pouvoir dispersif dans une suspension.

e) **Pouvoir émulsifiant** : Une émulsion est constituée de deux liquides non miscibles dont l'un est la phase dispersante et l'autre la phase dispersée (phases aqueuse et organique). L'ajout d'un émulsifiant (TA) facilite la formation de émulsion et sa stabilité.

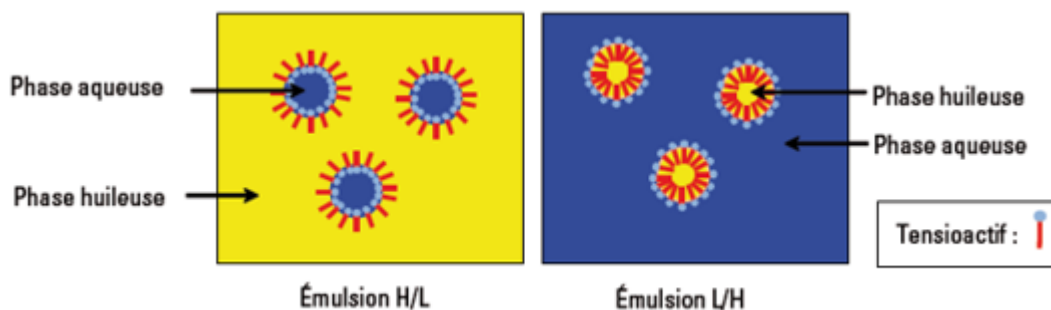


Figure I.6 : Schéma de l'orientation d'un émulsifiant

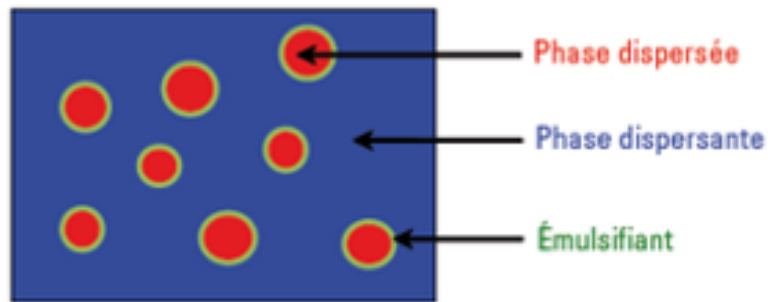
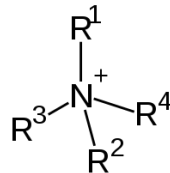


Figure I.7 : Représentation d'une émulsion avec émulsifiant

f) Pouvoir antiseptique : Les (TA) présentant des sels d'ammonium quaternaire sont utilisés en cosmétiques et en préparations pharmaceutiques grâce à leur caractère bactériostatique ou bactéricide.



e) Pouvoir solubilisant : Certains tensioactifs ont la capacité de solubiliser certaines matières organiques non solubles dans l'eau, qui peuvent s'incorporer sous forme d'agrégats dans le cœur des micelles de tensioactif (Figure I.8).

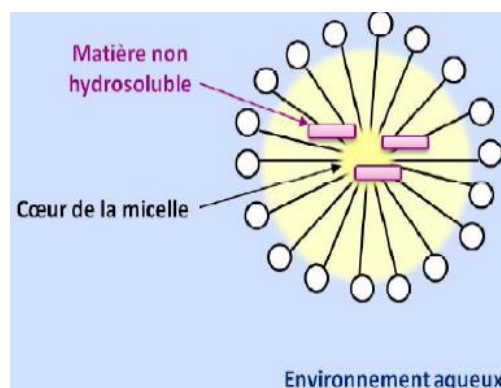


Figure I.8 : Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle.

f) Pouvoir encapsulant : les molécules tensioactives sont capables de former des vésicules à l'intérieur desquels peuvent être encapsulés des substrats hydrophiles ou lipophiles (Figure I.9).

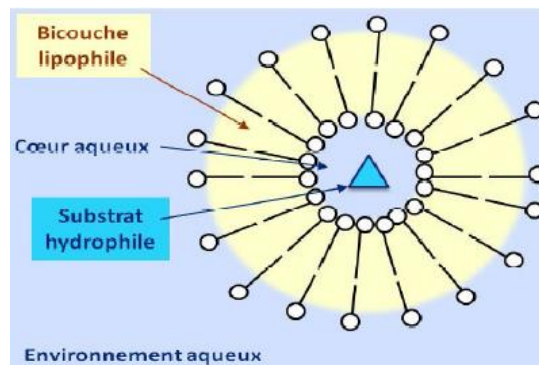


Figure I.9 : Encapsulation d'un substrat hydrophile.

I.4. Classification des tensioactifs

Il existe de différentes classifications possibles des tensioactifs ; ils peuvent être classés en fonction de :

- De leur origine : naturelle ou synthétique
- La longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10) ; détergents (C12-C16) ; émulsionnants ou adoucissants (C18-C22).
- La nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés (tableau 1). On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non ioniques.

I.4.1. Les tensioactifs ioniques : Ils sont ionisés en solution aqueuse et sont donc très hydrophiles. Ils regroupent :

- Les tensioactifs anioniques : La tête polaire est chargée négativement. Par exemple, les ions carboxylates ou sulfonates.
- Les tensioactifs cationiques : La tête polaire est chargée positivement. Par exemple, les amines protonées ou encore les ammoniums quaternaires.
- Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : La tête hydrophile porte à la fois une fonction acide et basique. En fonction du pH du milieu, le tensioactif ne libère pas le même ion. En milieu basique, ce tensioactif se comporte comme un anion et en milieu acide comme un cation. C'est le cas des phospholipides (comme les lécithines) mais aussi des bétaines.

I.4.2. Les tensioactifs non ioniques : La tête polaire n'est pas chargée mais elle possède des groupements polaires susceptibles de créer des liaisons hydrogènes. Par exemple, les esters de glycol ou encore des éthers d'alcool gras.


En Tableau I.1 ci-dessous la classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire

I.4.3. Les tensioactifs d'origine naturelle : Des molécules présentent chez les organismes vivants de règne animal ou végétale comme la lécithine et les saponines.

La lécithine : il s'agit des lipides complexes que l'on trouve dans l'œuf ou le soja

Les saponines : ce sont des substances moussantes qui sont extraites de plantes, telles que le lierre, la saponaire ou le bois de panama.

Tableau I.1 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire

Classe de tensioactifs	
	
Partie lipophile	Tête hydrophile
apolaire Chaîne hydrocarbonée C ₄ - C ₃₀	Polaire ionique ou non ionique
Aliphatique : - Linaire - Ramifiée - Insaturé Aromatique Alkylaromatique Origine : - Pétrochimie - Huile végétale - graisses animales	Anionique - CO ₂ M ⁺ - OSO ₃ ⁻ M ⁺ - SO ₃ ⁻ M ⁺ - (RO) _n PO _{4-n} ³⁻ⁿ⁻ (3-n) M ⁺
	Cationique -(R) _n NH _(4-n) ⁺ , X ⁻ - R ₄ N ⁺ , X ⁻
	Zwitterionique $-\overset{+}{N} \sim \text{CO}_2^-$ $-\overset{+}{N} \sim \text{SO}_3^-$
	Non ionique -OR, -OH, -CO ₂ R, -CONHR, - (CH ₂ -CH ₂ -O) _n - Polyol

I.5. Propriétés des tensioactifs

L'une des premières propriétés des tensioactifs se trouve en leur capacité à former des micelles (Figure I.10) à fin diminuer les interactions entre les parties lipophiles et l'eau et de réduire l'énergie du système.

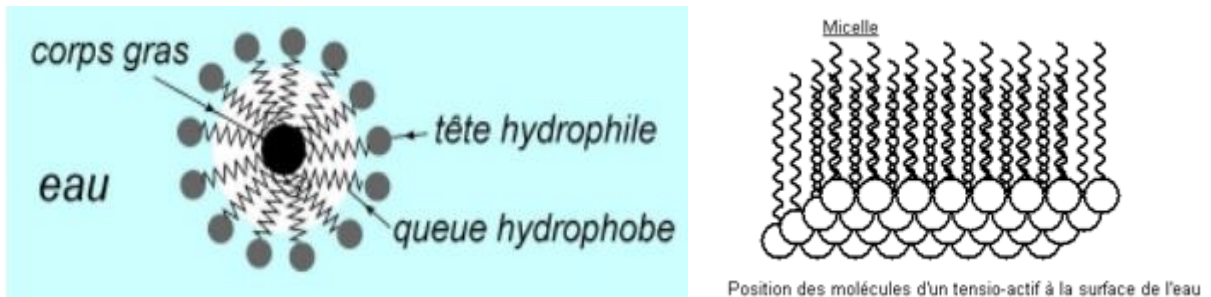


Figure I.10: Schéma simplifié d'une micelle dans l'eau

Une autre propriété des (TA) est de la Concentration Micellaire Critique (CMC), correspond à la concentration d'une solution en tensioactifs dans un milieu à partir de laquelle les micelles se forment de façon spontanée. La CMC peut être déterminée par des méthodes expérimentales telles que la conductimétrie et la tensiométrie (Figure I.11).

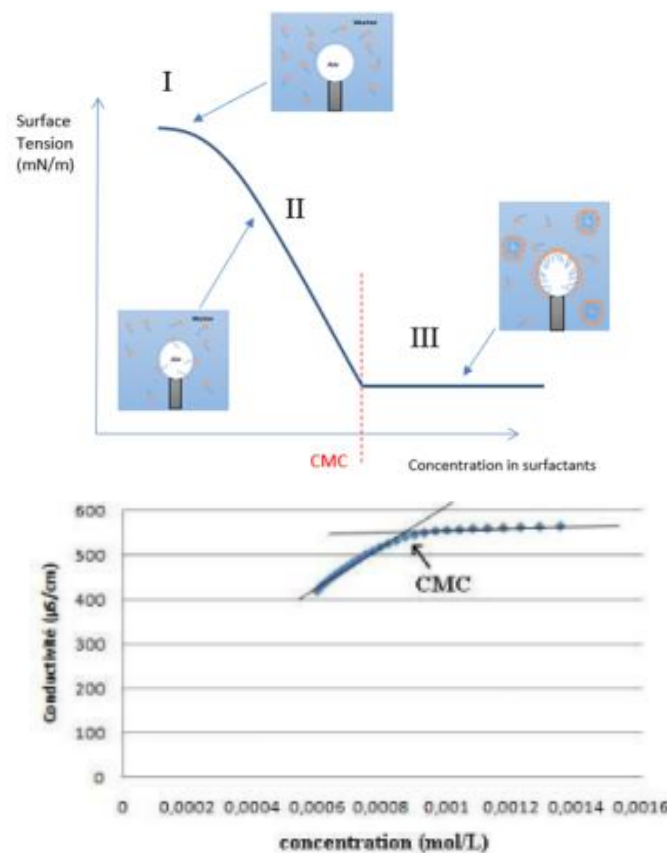


Figure I.11 : Courbes expérimentales de mesure de le CMC

Une autre particularité des tensioactifs est leur pouvoir d'abaisser la tension superficielle à l'interface entre 2 milieux : l'air et l'eau par exemple. La tension superficielle est une force due aux interactions électrostatiques et aux forces d'attraction et de répulsion de Van Der Waals. La Figure I.12 suivante illustre ce phénomène.

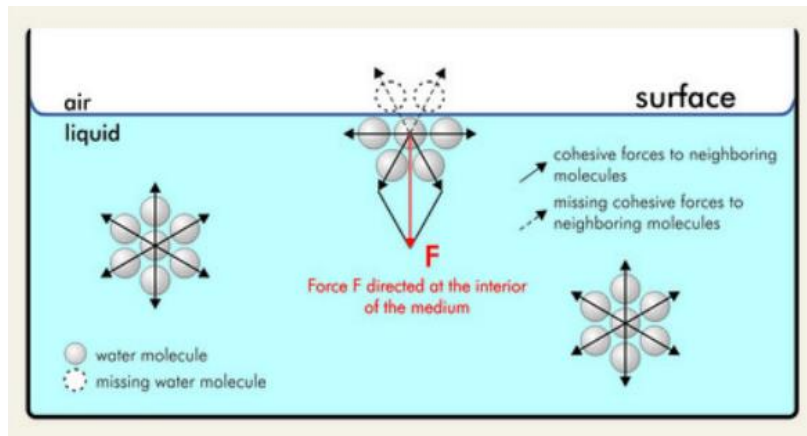
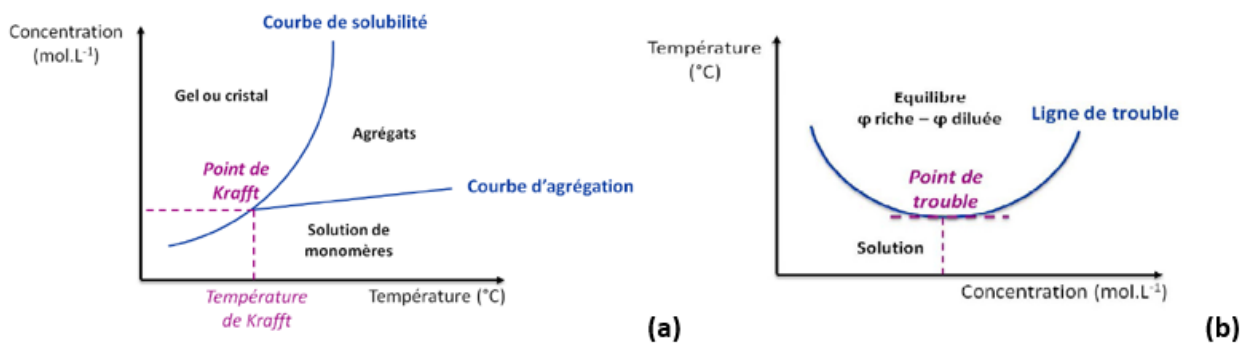


Figure I.12 : Interactions subies par des molécules d'eau dans une solution

Une autre propriété des TA est la solubilisation qui consiste à une dissolution d'une substance insoluble dans un milieu. La solubilité des tensioactifs dépend de la température critique de micellisation (point de Krafft) et de trouble. Ces températures marquent les limites basse et haute de solubilité d'un tensio-actif (Figure I.13).



Figures I.13 : Représentation du point(a) de Krafft (b) de trouble d'un tensioactif

Pour finir, les tensioactifs peuvent être plus ou moins hydrophiles ou lipophiles, pour déterminer le pouvoir hydrophile d'un tensioactif, on utilise une méthode basée sur la "Hydrophilic Lipophilic Balance" (HLB). Il existe deux méthodes de mesure. Une pour les tensioactifs non ionique et une autre pour les tensioactifs anioniques.

Pour les (TA) non ioniques polyéthoxylés, la méthode de calcul est la suivante :

$$\text{HLB} = 20 \times M_h / M \dots\dots (I.1)$$

Avec

M_h la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule

M la masse moléculaire de la molécule entière.

Pour les tensioactifs anioniques, la méthode de calcul est la suivante :

$$\text{HLB} = \sum \text{HLB}_{\text{groupes hydrophiles}} - \sum \text{HLB}_{\text{groupes hydrophobes}} + 7 \dots (I.2)$$

Tableau I.2 : Illustration des différentes valeurs HLB pour divers groupements hydrophiles et lipophiles

GROUPES HYDROPHILES	VALEURS HLB
-OSO ₃ NA	38,7
-CO ₂ K	21,1
-CO ₂ NA	19,1
SULFONATE	11
ESTER (CYCLE SORBITAN)	6,8
ESTER (LIBRE)	2,4
-CO ₂ H	2,1
-OH (LIBRE)	1,9
-O-	1,3
-OH (CYCLE SORBITAN)	0,5
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	0,33

GROUPES LIPOPHILES	VALEURS HLB
-CH-, -CH ₂ -, -CH ₃ , =CH-	0,475

Pour les mélange binaire en TA : la valeur HLB se calcul par la relation linéaire suivante :

$$HLB_{\text{mélange}} = \frac{m_1}{m_1+m_2} HLB_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2} HLB_2 \dots \dots (I.3)$$

Avec m_1 : masse du tensioactif 1 dans la formulation,

m_2 : masse du tensioactif 2 dans la formulation,

HLB_1 : valeur HLB du tensioactif 1,

HLB_2 : valeur HLB du tensioactif 2.

Pour les tensioactifs à base d'esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), la HLB est donnée par les équations :

$$HLB = \frac{E + P}{5} \dots \dots \dots (I.4)$$

Avec E : pourcentage en masse des motifs éthoxy,

P : pourcentage en masse de polyol.

Pour les esters d'acides gras, la HLB est donnée par l'équation :

$$HLB = 20 \times \frac{1 - S}{A} \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec S : indice de saponification de l'ester,

A : indice d'acide de l'acide gras.

La valeur de HLB varie sur une échelle allant de 0 à 20, il est donc possible de classer les tensioactifs selon leur rôle à partir de leur HLB. Le tableau I.3 présente les rôles des tensioactifs en fonction de leur HLB

Tableau I.3 : Rôle des tensioactifs en fonction du HLB

Valeurs HLB	Rôle
1,3-3	Anti-mousse
4-6	Emulsifiant pour l'eau dans l'huile
7-9	Agent mouillant
10-13	Emulsifiant pour l'huile dans l'eau
14-15	Détergent
16-18	Solubilisant

Tableau I.4 : Quelques exemples de tensioactifs utilisés dans l'industrie

Tensioactif (nom chimique)	Valeur HLB	Applications
Acide oléique	1	Crème soin, fond de teint, spray solaire
Trioléate de sorbitane	1,8	Crème soin, crème anti-âge
Monostéarate de sorbitane	3,8	Crème soin, crème anti-âge, déodorant bille
Lécithine de soja	8	Bain moussant, huile capillaire, crème de soin, shampoing
Monolaurate de sorbitane	8,6	Crème soin, crème anti-âge, déodorant bille
Trioléate de sorbitane polyoxyéthylène (20)	10,5	
Monooléate de sorbitane polyoxyéthylène (20)	15	
Oléate de potassium	20	Shampoing, savon liquide

I.6. Les tensioactifs et la formulation

La formulation " recouvre l'ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa valeur d'usage et répondant à un cahier des charges préétabli ".

Les matières premières dans la formulation sont classées deux types:

- Les matières actives

Ce sont les constituants qui remplissent la fonction principale recherchée, par exemple, les solvants organiques sont des matières actives dans les décapants ou les dégraissants. Les tensioactifs également utilisés comme matières actives dans les lessives, détergents, savons ou produits capillaires.

- Les auxiliaires de formulation

Les auxiliaires sont rajoutés à la formulation pour la rendre utilisable et remplissent un certain nombre de fonctions d'usage : améliorer la texture, l'odeur, lubrifier, etc... Il peut s'agir des activateurs ou modérateurs, d'additifs sensoriels ou modificateurs d'aspect, des additifs de procédés (diluants par exemple) ou encore des stabilisants. Les solvants organiques sont des auxiliaires de formulation dans des produits comme la peinture ou les encres (ils agissent sur la viscosité des produits)

Le rôle formateur correspond donc à mettre les matières actives sous une forme adaptée aux conditions d'utilisation du produit. Il est mené a effectué des tests sur ce produit, tout au long du processus de production (Figure 14).

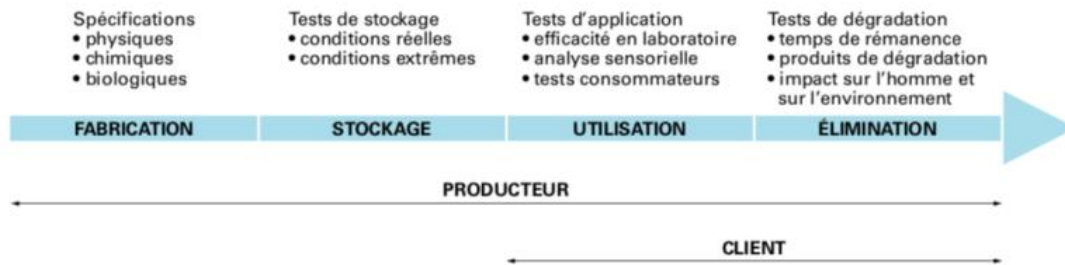


Figure I.14 : Graphique des différents tests à réaliser

Les tests effectués durant la phase de production permettent de déterminer les caractéristiques physiques et chimiques et biologiques du produit, (granulométrie, viscosité, propriétés optiques, conformité de la pureté et des proportions des ingrédients, dosage des micro-organismes). S'en suivent alors des tests de stockage, d'application et de dégradation du produit, pour vérifier que le produit soit conforme à l'utilisation

Chapitre II

Synthèse des tensioactifs

II.1. Synthèse des tensioactifs

Les tensioactifs synthétiques constituent environ 70% de la production totale de tensioactifs, sont obtenus par plusieurs voies en se basant sur les produits d'origine naturelle et de la pétrochimie comme illustré en figure II.1.

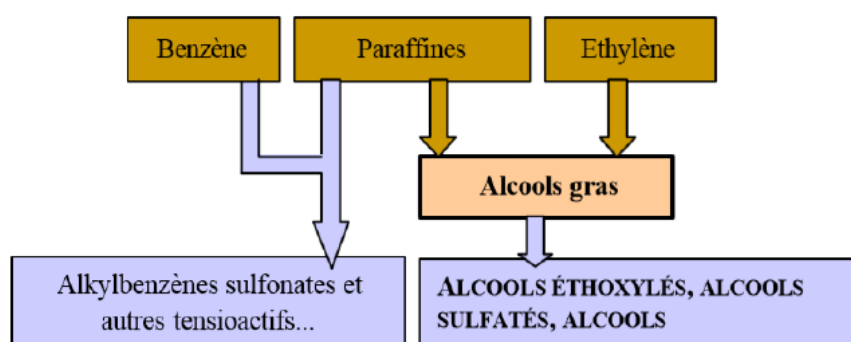


Figure II.1 : Voie de synthèse des tensio-actifs synthétiques

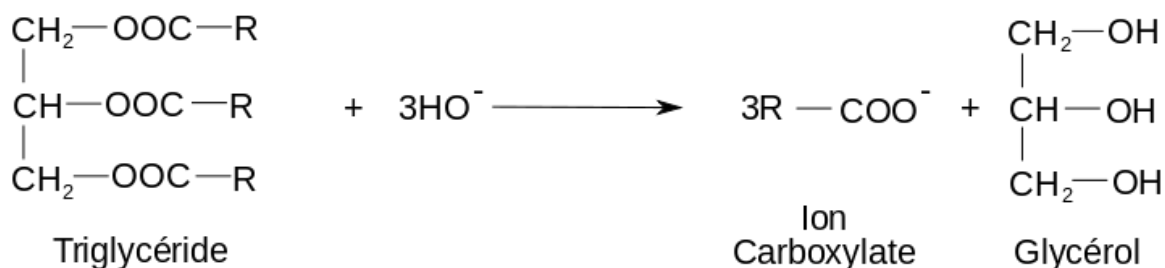
II.2. Synthèse des tensioactifs ioniques

II.2.1. Les tensioactifs anioniques

C'est la classe la plus importante en nombre des types de tensioactifs, comme les savons, les alkylsulfonates et les alkylsulfonates.

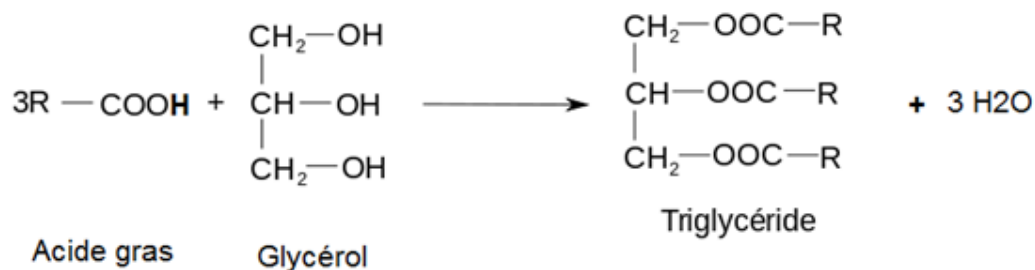
II.2.1.1. Les savons

Sont des sels d'acides gras, de formule RCOOM (M = un métal, un alcalin ou une base organique). Ils sont obtenus par la réaction de saponification des corps gras par des bases (NaOH et KOH) selon le chemin réactionnel suivant.



II.2.1.1.1. Les corps gras

Les corps gras sont des triglycérides ou des esters de glycérol et d'acides gras.



Les acides gras sont les constituants de base des triglycérides et lipides. Ce sont des acides carboxyliques aliphatiques ou ramifiés, faits de chaînes d'au moins 4 carbones, saturées ou insaturées. Ils se présentent sous la formule générale : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$. Le tableau II.1 et II.2 présente quelques exemples d'acide gras saturés et insaturés respectivement.

Tableau II.1 : Exemple d'acide gras saturé.

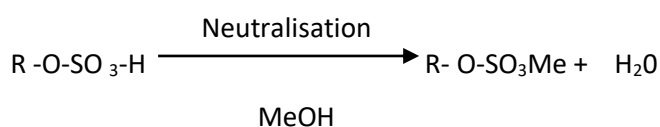
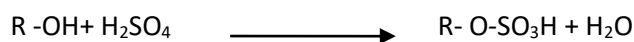
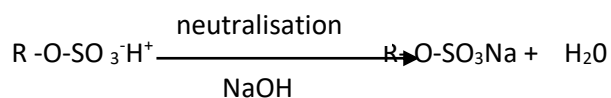
Nombre d'atome de carbone	Nom commun	Structure	Origine
12	Acide l'aurique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	huile de noix de coco, huile de coprah, lait de vache et lait maternel humain
14	Acide myristique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	produits laitiers, huile de coco et huile de palme.
16	Acide palmitique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	huile de palme, les graisses et huiles animales ou végétales (beurre, fromage, lait et viande)
18	Acide stéarique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	les graisses animales.

Tableau II.2 : Exemples des acides gras insaturés ((mono insaturé et polyinsaturé)

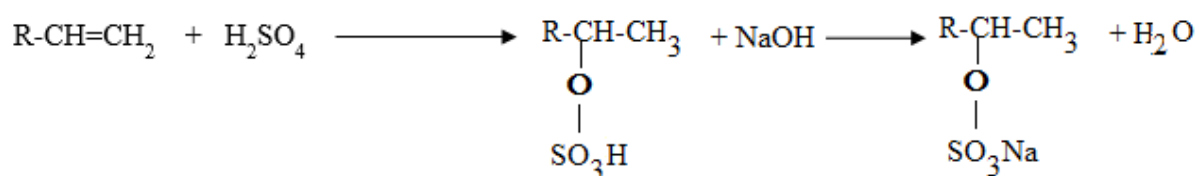
Nombre d'atome de carbone	Nom commun	Structure	Origine
16	Acide palmitoléique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Tissus humain, huiles végétales (noix macadamia, gevuina)
18	Acide oléique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	l'huile d'olive (55 % à 80 %); l'huile de pépins de raisin (15 % à 20 %) le beurre de karité (40 % à 60 %).
18	Acide Linoléique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	huiles végétales, l'huile de carthame
18	Acide Gamma-linoléique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	
20	Acide arachidonique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	huiles végétales
24	Acide nervonique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	les graisses animales.

II.2.1.2. Les alkylsulfates

Ils sont obtenus par la réaction d'estérification des alcools gras par l'acide sulfurique ou par l'anhydride sulfurique et à partir des alcènes.

a) Estérification des alcools gras avec H_2SO_4 **b) Estérification des alcools gras avec l'anhydride sulfurique SO_3** 

c) A partir des alcènes (Addition Électrophile)



d) Exemple de synthèse : Le dodécylsulfate de sodium

formé à partir d'un acide et de l'alcool l'aurique selon le mécanisme décrit en Figure II.2. La réduction de l'acide l'aurique permet d'obtenir un alcool gras: l'alcool l'aurique. Celui-ci va réagir avec n groupe sulfonate ou sulfate par une réaction de sulfatation ou sulfonation ce qui conduit à la formation du dodécylsulfate de sodium

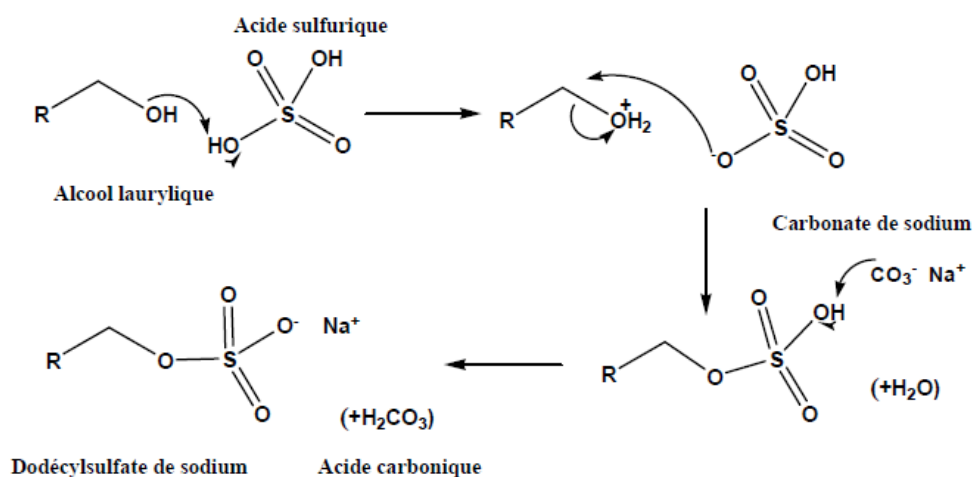
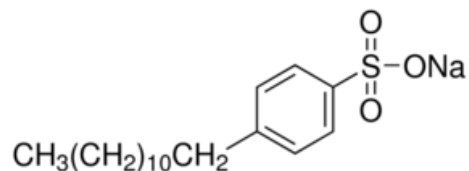


Figure II.2 : Réaction de synthèse du dodécylsulfate de sodium.

II.2.1.3. Les alkylsulfonates

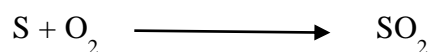
Ils sont employés comme détergents pour le lavage de la vaisselle. Ils sont les plus importants en termes de tonnage (45%). A l'échelle industrielle sont obtenus par le procédé de ballestra .

Exemple: Dodecylbenzenesulfonate de sodium (ISIS)



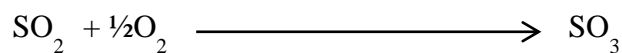
a) Obtention

- ✓ Fusion du soufre (150°C et 4 bar)

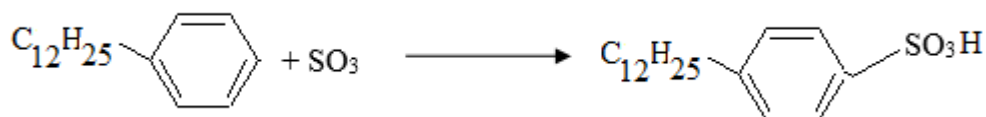


- ✓ Séchage de l'air (déshumidification)

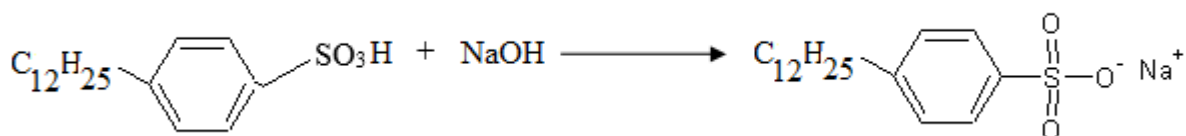
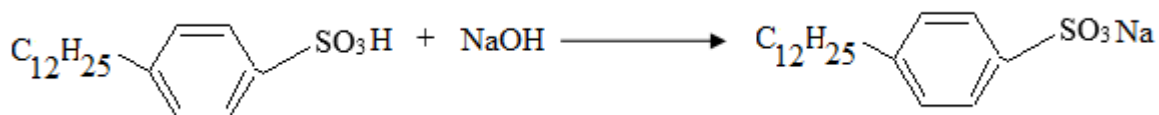
- ✓ Production de SO_3



- ✓ Sulfonation de l'alkylbenzène par SO_3



- ✓ Neutralisation par NaOH



II.2.2. Les tensioactifs cationiques

Ce sont des composés azotés, généralement, les sels d'amine et les ammoniums quaternaires. Ils possèdent propriétés bactériostatiques, désodorisantes, désinfectantes et émulsionnantes. On les utilise dans :

- ✓ les après-shampoings
- ✓ les antipelliculaires
- ✓ certaines teintures
- ✓ les déodorants, etc.
- ✓ les désinfectants industriels, domestiques et médicaux

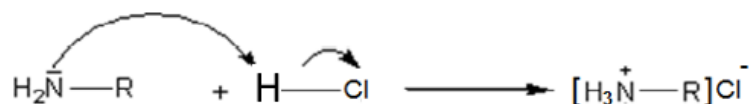
II.2.2.1. Sels d'alcanamine

a) Formule générale : $\text{RNH}_3^{\oplus}, \text{X}^{-}$

b) Obtention

Ils sont obtenus par l'action du HCl ou CH₃Cl sur les amines grasses (R: 10 à 20) pour donner trois types d'alcanamines tensioactifs:

Sels d'amines primaires



Sels d'amines secondaires



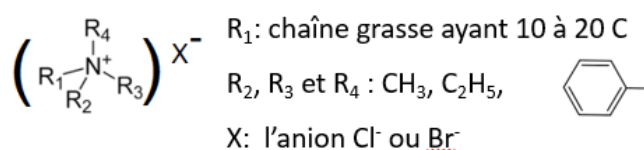
Sels d'amines tertiaires



II.2.2.2. Sels d'ammonium quaternaires

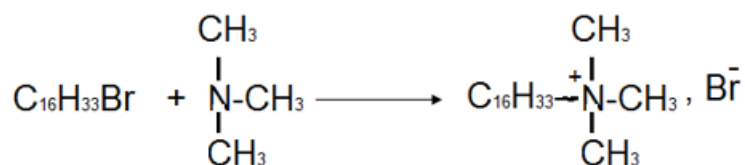
Utilisés dans la composition des crèmes, pommades, lotions et émulsions antiseptiques.

a) Formule générale :

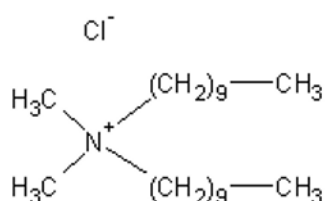


b) Obtention

Ils sont obtenus par la réaction d'halogénure d'alkyle sur les anions tertiaires.

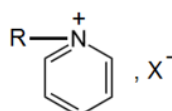


Exemple : Chlorure de didécyldiméthylammonium

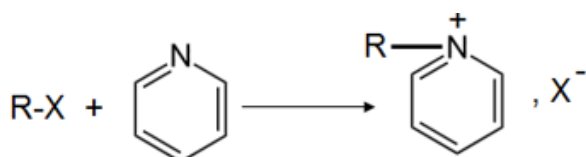
**II.2.2.3. Dérivés de pyridinium (Hétérocyclique)**

Utilisés comme germicides et détergents. Ils entrent dans la formulation des crèmes, pommades, lotions antiseptiques, de shampoings et comme produit de teinture dans l'industrie textile.

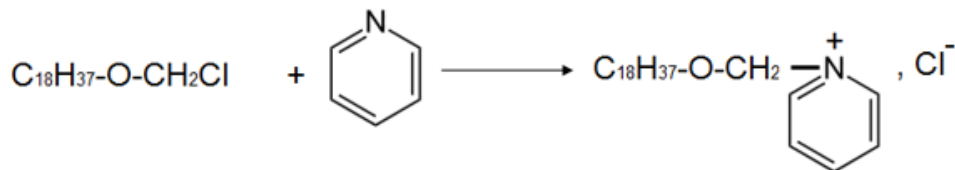
a) Formule générale :

**b) Obtention**

Sont obtenus par la réaction d'un halogénure d'alcane sur la pyridine



Exemple : Chlorure d'octadécyloxyméthylpyridinium



C) Exemple de Synthèse : Le chlorure de triéthylbenzylammonium

Le chlorure de triéthylbenzylammonium est obtenu à partir du benzène qui subit une réaction de substitution électrophile en présence de para-formaldéhyde et d'acide chlorhydrique suivie d'une substitution nucléophile (SN2) en présence d'une amine tertiaire. Le mécanisme réactionnel est décrit en Figure II.3

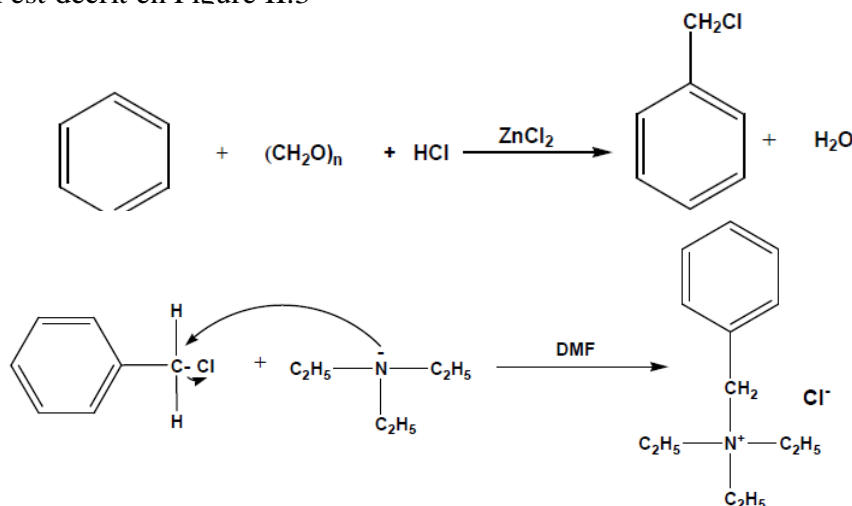


Figure II.3 : Mécanisme de synthèse de chlorure de triéthylbenzylammonium

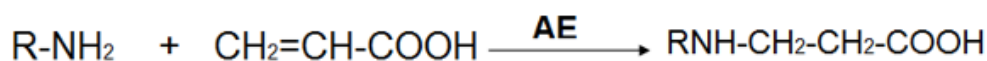
II.2.3. Les tensioactifs amphotères (zwitterioniques)

Ils sont appelés également « ampholytes » et ils contiennent en leur sein des groupements susceptibles de s'ioniser en donnant naissance à un anion ou un cation, selon le pH du milieu aqueux dans lequel ils sont introduits. Ils sont peu irritants et destinés aux produits cosmétiques et pharmaceutiques. On distingue les aminoacides et les bétaines.

II.2.3.1. Les aminoacides

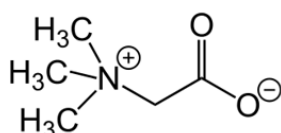
a) Obtention

Ils sont obtenus par la réaction d'addition électrophile (AE) d'un acide carboxylique (acide acrylique) sur une amine grasse primaire.



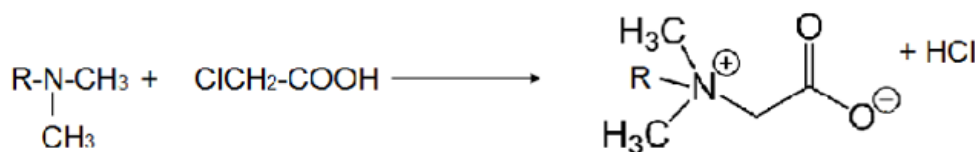
II.2.3.2. Les bétaines

Ils renferment des groupements d'ammonium quaternaire et carboxylique.



a) Obtention

Ils sont obtenus par la réaction de l'acide monochloroacétique sur une amine grasse tertiaire.



b) Exemple de synthèse : Le dodecylbetaine

est obtenu à partir d'une amine tertiaire, la N,N-diméthyl-N-dodécylamine et d'un ester, le bromo-2-ethanoate d'éthyle en présence de l'acétone suivant le mécanisme ci-dessous.

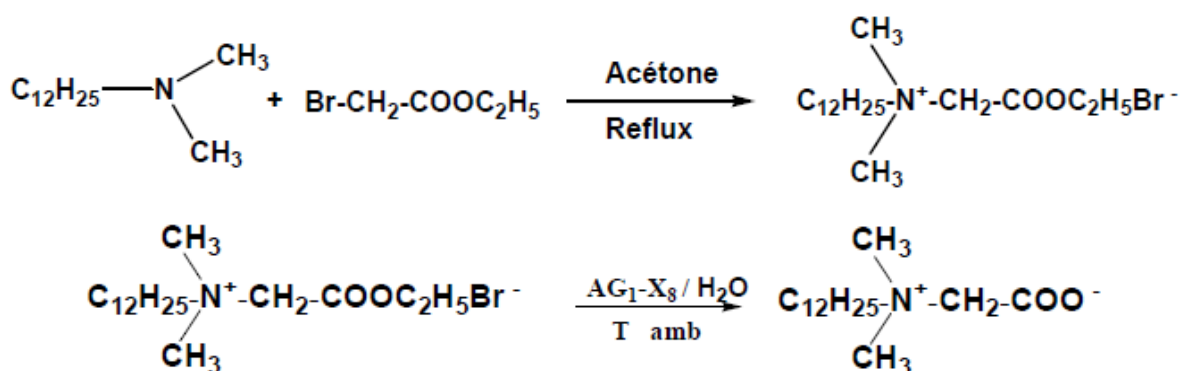


Figure II.4 : Synthèse du dodecylbetaine.

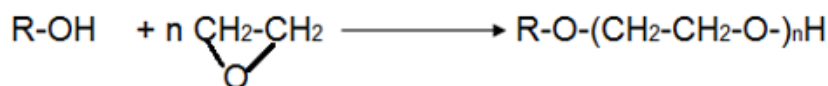
II.3. Les tensioactifs non ioniques

Ils sont appelés également « non ionogènes » car ils ne se dissocient pas en ions dans un liquide (eau). Ils sont très peu toxiques et sont principalement employés comme, agents mouillants, émulsifiants et parfois moussants dans les détergents en cosmétique et en alimentaire.

a) Formule général : $\text{R-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-H}$

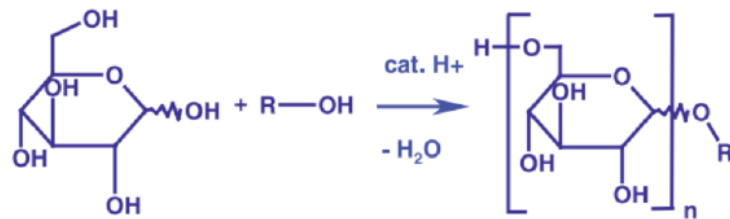
b) Obtention

Sont obtenus par la réaction d'un oxyde d'éthylène sur un alcool gras.

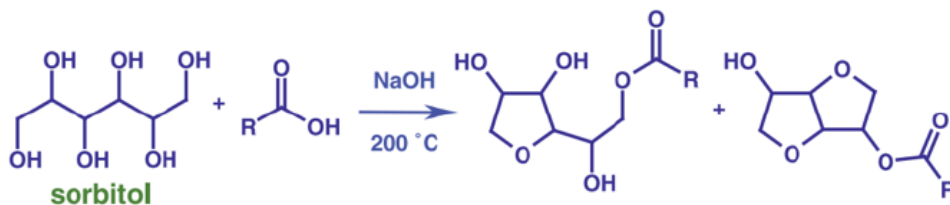


II.4. Synthèse de tensioactifs dérivés des sucres

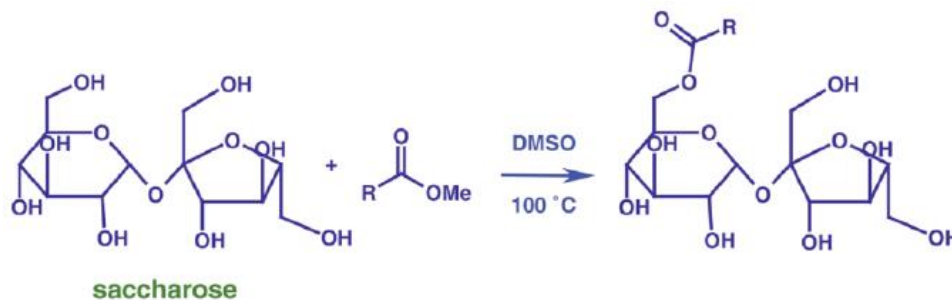
- Les alkylpolyglucosides (APG) : Sont obtenus à partir de sucre et d'alcools suite à une réaction de glycosylation.



- Les esters de sorbitan : Sont formés par estérification des polyols déshydratés.

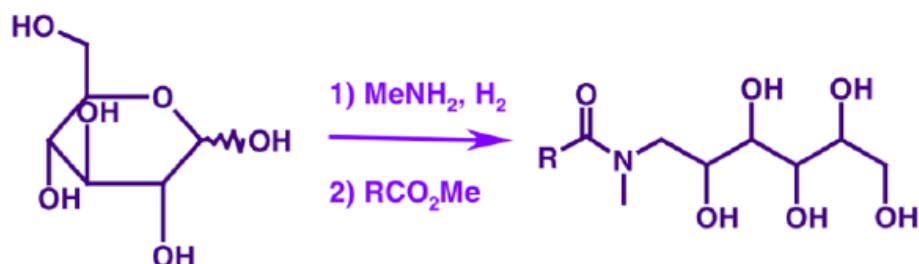


- Les dérivés du saccharose : Utilisé dans le domaine alimentaire, sont obtenus par transestérification d'esters gras méthyliques par du saccharose.



- Les alkyl méthyl glucides

Sont synthétisés à partir de méthylamine acylée par un ester gras méthylique.



Chapitre III

Les polymères

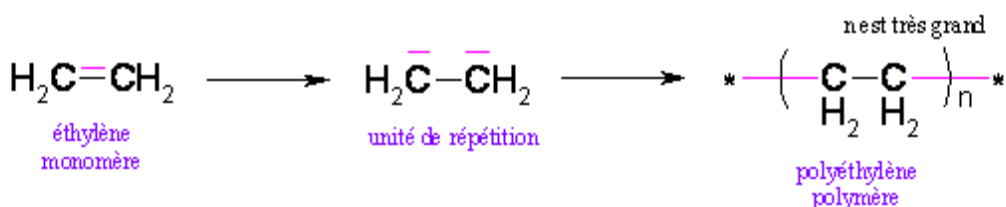
III.1. Définition

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie.

Un **polymère** est une macromolécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères reliées par des liaisons covalentes.

Monomère : molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités), qui réagit par des réactions dites de « *polymérisation* » pour conduire à un polymère.

Exemples :



III.2. Classification des polymères

Les polymères sont classés selon quatre critères :

1. Selon l'origine
2. Selon la nature chimique des macromolécules (chaînes)
3. Selon la structure des chaînes
4. Selon les propriétés thermiques

III.2.1. Origine des polymères

Sont d'origines : végétale, animale, de synthèse ou de transformation.

III.2.1.1. Origine animale

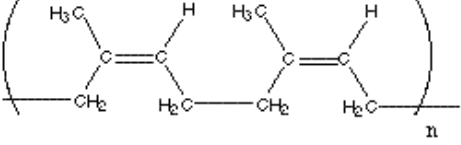
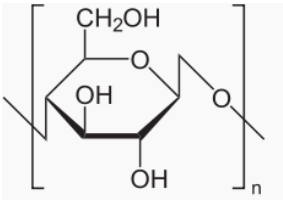
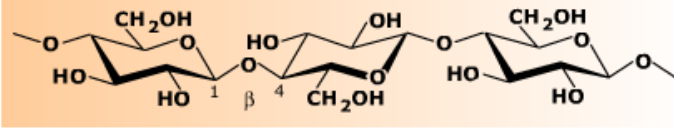
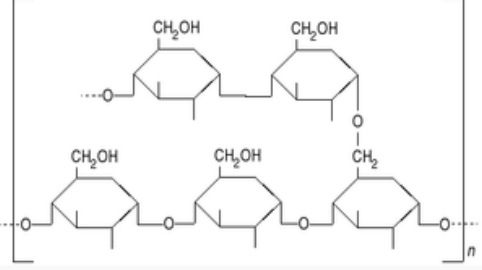
Les polymères d'origine animale sont entre autres : les protéines, l'ARN, l'ADN,

Tableau III.1 : Exemples de polymères d'origine animale

ARN:acide ribonucléique		
 Adénine	 Thymine	
 Guanine	 Cytosine	
ADN:acide désoxyribonucléique		
<p>Les protéines</p> <p>Sont les molécules les plus complexes et les plus variées des êtres vivants. Près de 50% du poids sec d'un être vivant est fait de protéines.</p> <p>Une protéine est un polymère d'acides aminés La plupart des protéines sont formées de l'union de 100 à 200 acides aminés.</p>		<p>Les acides aminés sont formés d'un carbone auquel sont liés: un groupement amine (N) et un groupement acide (COOH)</p> <p style="text-align: center;">Radical (portion variable)</p> <p style="text-align: center;">Groupement amine Groupement acide</p>

III.2.1.2. Origine végétale

Tableau III.2 : Exemples de polymères d'origine végétale

<p>Caoutchouc naturel</p>	 <p style="text-align: center;">poly(isoprene)</p>
<p>Cellulose</p> 	 <p style="text-align: center;">Structure de la cellulose</p>
<p>Amidon</p>	

III.2.1.3. Polymères synthétiques

Ils sont classés selon les procédés de synthèse : polycondensation ou polyaddition

III.2.1.4. Polymères de transformation

Les polymères naturels et synthétiques peuvent être transformés par modification chimique et greffages).

III.2.2. La nature chimique

On distingue : les polymères minéraux, organiques et mixtes

III.2.2.1. Polymères organiques : le tableau III.3 regroupe les principaux polymères organiques de synthèses

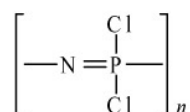
Tableau III.3 : Exemples de polymères de nature organique

Famille	Formule chimique	Nom du polymère
Les polyoléfines	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	Polyéthylène (PE)
	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Polypropylène (PP)
	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Polystyrène (PS)
	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	Polyisobutylène (PIB)
Les polyvinyles	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	Polychlorure de vinyle (PVC)
Les polyacryliques	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	Polyméthylméthacrylate (PMMA), plexiglas
Les polyesters	$\left[\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	Polyéthylène téréphtalate (PET)
Les polyamides	$\left(\text{N} - \underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{H}) - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} - \overset{\text{H}}{\text{C}}(\text{H}) - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right)_n$	Nylon 6-6
Les polydiènes	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right)_n$	Polybutadiène (PB)

III.2.2.2. Polymères minéraux : Ils sont constitués d'un enchaînement de corps simples (hétéroatomes).

Polyphosphorique: $-(\text{P}_2\text{O}_5)_n-$

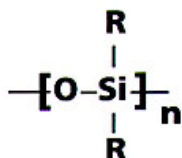
Chlorure de polyphosphonitrile:



Polysulfure: $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$

III.2.2.3. Polymères mixtes : Ils sont constitués d'atomes de carbone (C) et d'hétéroatomes (Si, S, P, ...).

Exemple : Les polysiloxanes



III.2.3. La structure chimique des chaînes

Les polymères peuvent se présenter en une structure linéaire (monodimensionnelle), bidimensionnelle (lamellaire) ou tridimensionnelle (réseau).

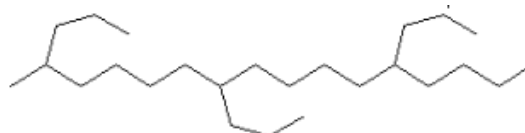
III.2.3.1. Structure monodimensionnelle : généralement c'est des homopolymères linéaires ou ramifiés ou des copolymères statistiques, séquencés, alternés ou greffés.

a) Les homopolymères : Sont constitués d'un seul type de monomère et peuvent être organisés en chaînes linéaires ou ramifiés.

Linéaire



Ramifié



b) Les copolymères : Sont constitués de deux types de monomères qui s'organisent sous différents enchainements:

Alterné:

-A-B-A-B-A-B-A

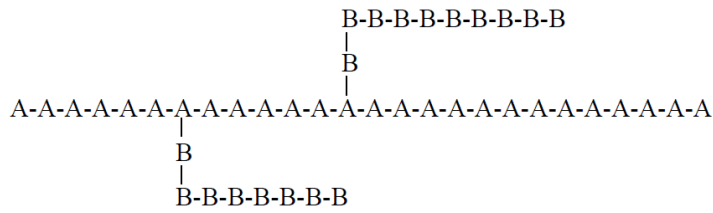
Séquencé (bloc):

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B : dibloc [AB]

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A : tribloc [ABA]

Aléatoire (statistique):-A-A-B-A-B-A-B-B-B-A-A-B-

Greffés :

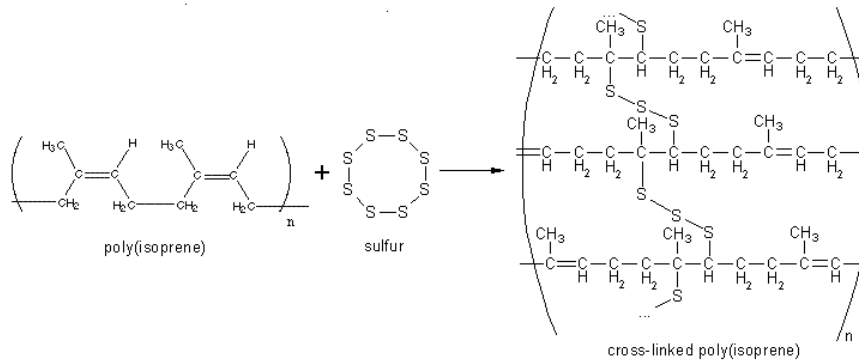


III.2.3.2. Structure bidimensionnelle : Les polymères qui renferment cette structure sont assez rares et sont souvent rencontrés dans les polymères naturels (kératine de cheveux).

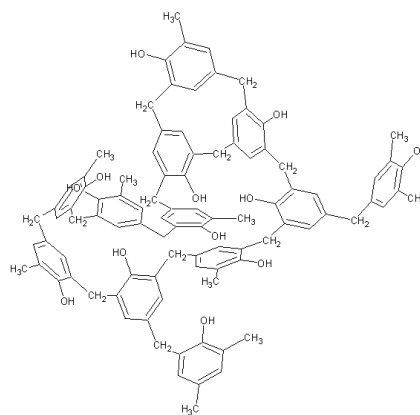
III.2.3.3. Structure tridimensionnelle : sont les polymères réticulés (réticulats) à caractère infusible et insoluble.

Exemples :

- Caoutchouc réticulé (vulcanisé)



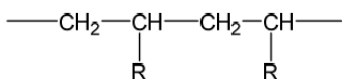
- Résine phénoplaste



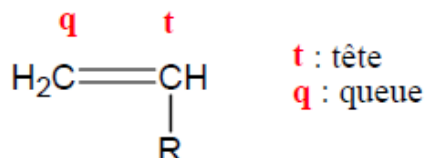
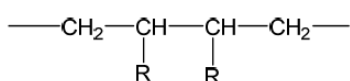
❖ **Isomérisie des homopolymères**

✓ **Isomérisie de position :** L'isomérisie de position définit l'ensemble des différents types d'enchaînement en série vinylique, on définira les enchaînements :

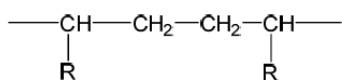
❖ tête à queue :



❖ tête à tête :

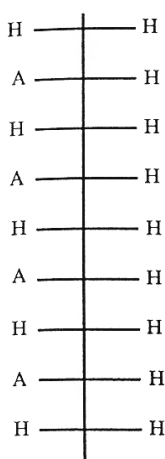


❖ queue à queue :

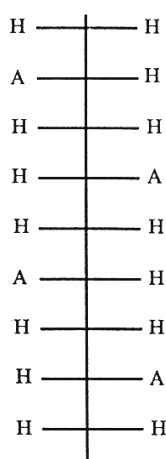
✓ **Isomérisie stérique (tacticité) :**

Dans les polymères vinyliques les isomères peuvent être :

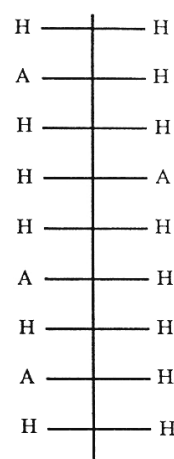
- **isotactiques** : Tous les substituants seront du même côté du plan défini par les atomes de la chaîne principale.
- **syndiotactiques** : Les substituants seront alternativement d'un côté et de l'autre de ce même plan.
- **atactiques** : s'il s'agit d'enchaînement aléatoire sans aucun ordre.



Isotactique

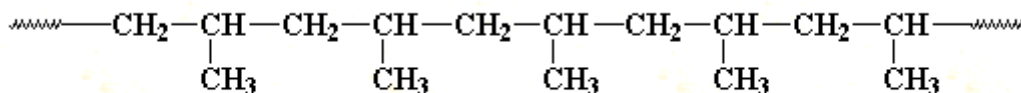


Syndiotactique

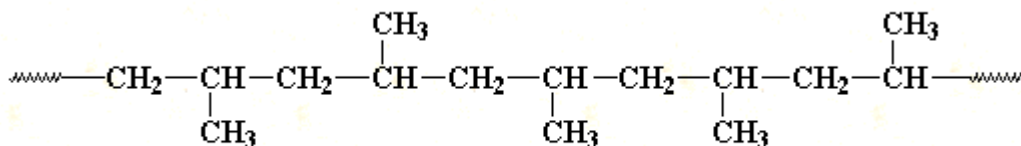


Atactique

Exemples :



polypropylène isotactique



polypropylène atactique

III.2.4. Les propriétés thermiques

Les polymères peuvent être classés selon leurs propriétés thermiques. On distingue les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

III.2.4.1. Les thermoplastiques : ils se ramollissent sous l'action de la chaleur et se durcissent en se refroidissant de manière réversible. Par exemples on cite : les polyoléfines (PE, PP,....), polyester (PET), Polyamide (PA),....

III.2.4.2. Thermodurcissables : sous l'action de la chaleur, ils se durcissent progressivement pour atteindre un état solide irréversible en formant un réseau tridimensionnel infusible et insoluble. On cite le Polyuréthane (PUR), silicone, Polyesters insaturés (UP), ...

III.2.4.3. Les élastomères : sont des polymères qui peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine, et reprendre leur forme initiale sans déformation permanente. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.

III.3 La masse molaire d'un polymère

La masse molaire d'un polymère dépend du nombre de motifs monomères (degré de polymérisation).

$$M = M_0 \cdot Dp = M_0 \cdot n \dots \dots \dots (III.1)$$

M : Masse molaire de la chaîne du polymère

M₀: Masse molaire du monomère

Dp : Degré de polymérisation (nombre d'enchaînement)

III.3.1. Masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n)

Il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \dots \dots \dots (III.2)$$

Mi: Masse moléculaire de la molécule "i"

Ni: Nombre de molécules "i"

III.3.2. Masse molaire moyenne en masse (\bar{M}_w)

Il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérée par la masse de chaînes de chaque longueur.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \dots \dots \dots (III.3)$$

On peut également définir la masse molaire moyenne en poids à partir des fractions massiques (w_i) de chaque espèce i présente dans le polymère :

$$\bar{M}_w = \sum_i W_i M_i \dots \dots \dots (III.4)$$

III.3.3. Les différents degrés moyens de polymérisation**III.3.3.1. Degré moyen de polymérisation en nombre (\bar{DP}_n)**

Il est calculé par l'équation suivante.

$$\bar{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs}}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i} \dots \dots \dots (III.5)$$

III.3.3.2. Degré moyen de polymérisation en masse (\bar{DP}_w)

Il est déterminé par l'équation ci-dessous

$$\bar{DP}_w = \frac{\text{Poids de motifs } i}{\text{Poids de macromolécules}} = \frac{\sum_i P_i DP_i}{\sum_i P_i} \dots \dots \dots (III.6)$$

III.3.3.3. Indice de polymolécularité (polydispersité) (I_p)

On calcul l'indice de polymolécularité I de la manière suivante :

$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \dots \dots \dots (III.7)$$

Cet indice nous renseigne sur la distribution de masse moléculaire, il est égal à l'unité pour un polymère isomoléculaire .

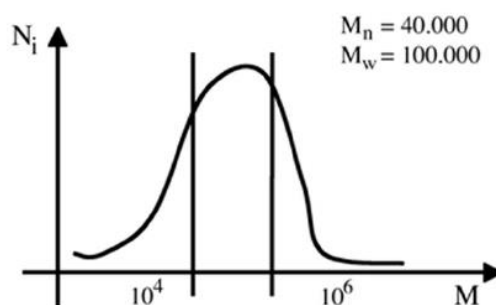


Figure III.1 : Distribution des masses molaires (Gaussienne)

III.4. Caractérisation des polymères

III.4. 1. Caractérisation thermique

III.4. 1. 1. Les températures caractéristiques d'un polymère

Sous l'effet de la température (chauffage) les polymères peuvent traverser quatre domaines d'état structural délimités par ces températures (T_g , T_c , T_f et T_d).

- a) **La température de transition vitreuse (T_g)** : caractérise la phase amorphe du polymère.
- b) **La température de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c)** : des températures caractéristiques de la phase cristalline du polymère
- c) **La température de décomposition thermique (T_d)** : caractérise la température à laquelle les liaisons covalentes du squelette des macromolécules commencent à se rompre sous l'action de la chaleur fournie.

III.4. 1. 2. Techniques d'analyses thermiques

Les transitions thermiques d'un polymère peuvent être déterminées par plusieurs techniques d'analyses telles que l'analyse enthalpie différentielle (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et l'analyse thermomécanique (TMA). Bien que l'analyse enthalpie différentielle (DSC) reste la plus utilisée aux côtés des autres techniques.

III.4. 1. 2. 1. Analyse enthalpie différentielle (DSC)

Son principe est basé sur la mesure des différences des échanges de chaleur entre le polymère à analyser et une référence (l'alumine) en fonction de la température ou du temps. En traçant la variation de flux de chaleur en fonction de la variation de température on peut déterminer les températures caractéristiques du polymère

a) Température de transition vitreuse

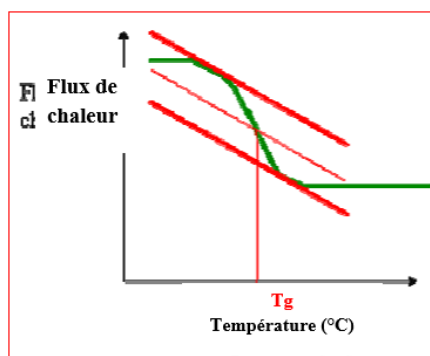


Figure III.2 : Température de transition vitreuse

b) Température de cristallisation

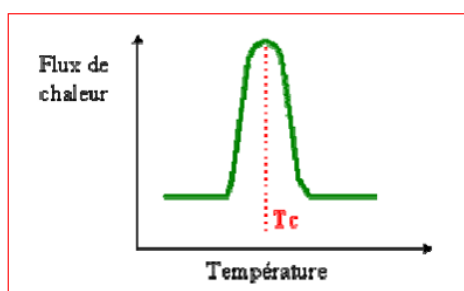


Figure III.3 : Température de cristallisation

c) Température de fusion

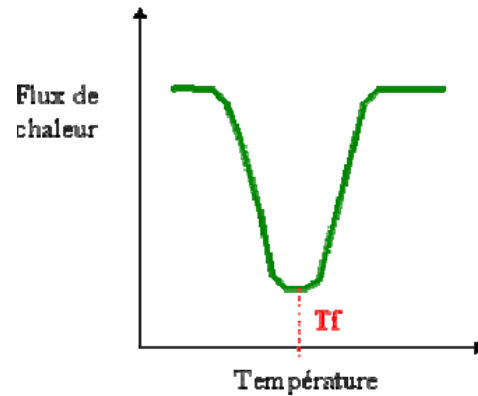


Figure III.4 : Température de fusion

III.4. 1. 2. L'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)

Son principe repose sur la mesure du pourcentage de perte en masse de l'échantillon à analyser en fonction de la température (ATG) et du temps (DTG). Cette technique permet de déterminer les températures de décompositions des matériaux. En Figures III. 5 et 6 deux exemple de mesure ATG-DTG .

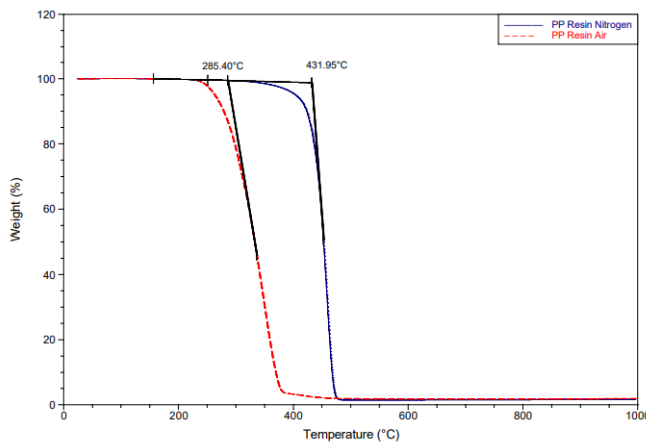


Figure III.5 : Thermogrammes ATG de polyéthylène sous azote et sous air

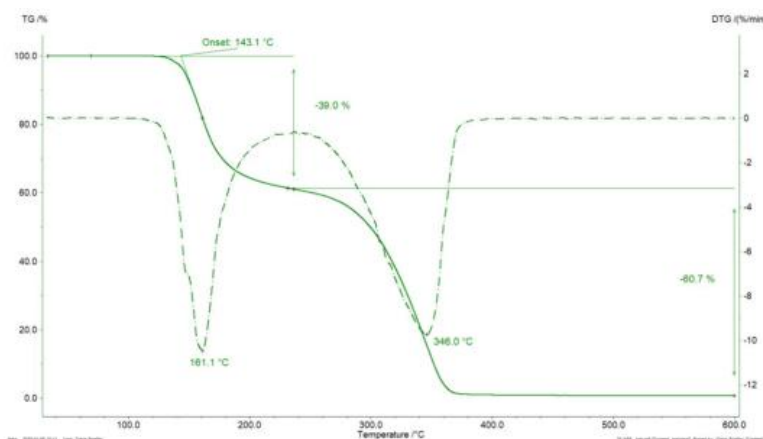


Figure III.6 : Thermogrammes ATG-DTG de l'acide acétylsalicylique

III.4. 2. Caractérisation Mécanique

Les essais mécaniques ont pour objectif de déterminer le comportement mécaniques des matériaux et les caractéristiques mécaniques (modules ; contraintes et allongements). Ils spécifient l'ensemble des moyens expérimentaux destinés à mesurer certaines propriétés dans des conditions de sollicitation mécaniques bien définies, ils peuvent être réalisés en mode traction, flexion et compression. Le plus répandu est essai de traction (contrainte-allongement).

Par l'essai de traction le comportement du polymère se traduit par une courbe reliant la contrainte à la déformation ou à l'allongement relatif (%) (Figure III.7).

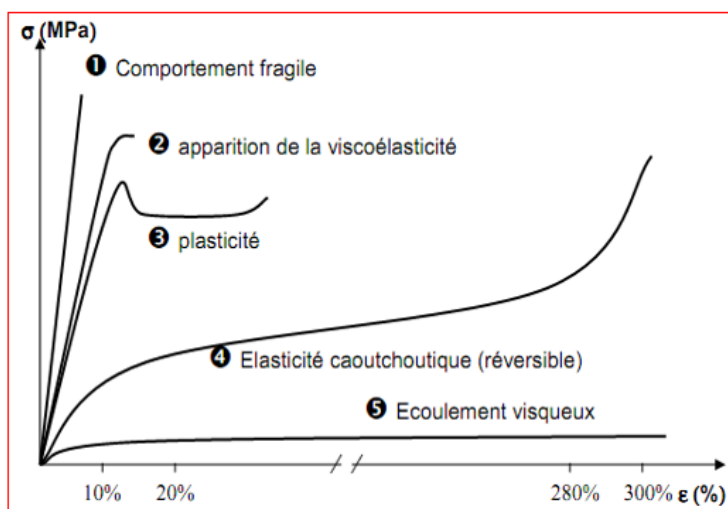


Figure III.7 : Courbes schématiques de traction.

Cas des thermoplastiques

Les thermoplastiques présentent des courbes de traction caractéristiques à leur comportement mécanique (Figure III. 8).

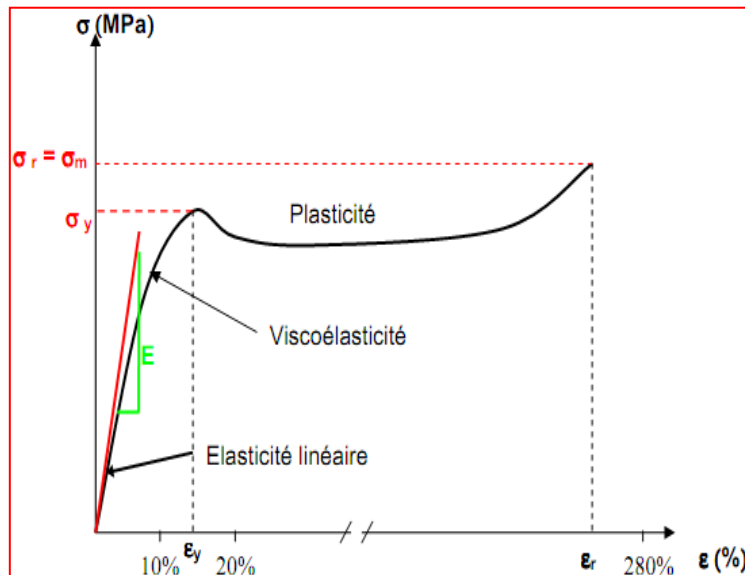


Figure III.8 : Courbe de traction classique d'un matériau thermoplastique aux alentours de sa T_g .

Plusieurs grandeurs peuvent être définies grâce aux tests mécaniques :

- E : Le module d'Young = module élastique ;
- σ_y : (stress yield) Le seuil de plasticité = la limite d'élasticité ;
- σ_r : La contrainte à la rupture ;
- σ_m : La contrainte maximale = résistance maximale à la traction.

Différentes zones sont possibles dans une courbe de traction :

a) Déformation élastique

La déformation élastique est une déformation réversible, le milieu retourne à son état initial lorsque l'on supprime les sollicitations.

b) Déformation plastique

La déformation plastique est la déformation irréversible d'une pièce, elle se produit par un réarrangement de la position des atomes.

c) La viscoélasticité

Correspond au comportement réel de la majorité des matériaux polymères. Un matériau viscoélastique possède une composante élastique et une composante visqueuse.

III.4. 3. Caractéristique mécanique dynamique

Les matériaux viscoélastiques comme les polymères possèdent des propriétés mécaniques (vibratoires) qui peuvent être caractérisées par l'analyse DMA ou DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) ; cette technique permet de déterminer (Figure III.10) :

- Le module complexe d'Young (noté E*) ou de Coulomb (G*), en fonction principalement de la température et de la fréquence d'excitation
- La température de transition vitreuse (Tg) qui dépend de la fréquence.
- Le facteur d'amortissement ou facteur de perte, tangente delta (tan δ), en fonction de la température et de la fréquence, calculé par l'équation (III.8)

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \dots \dots \dots (III.8)$$

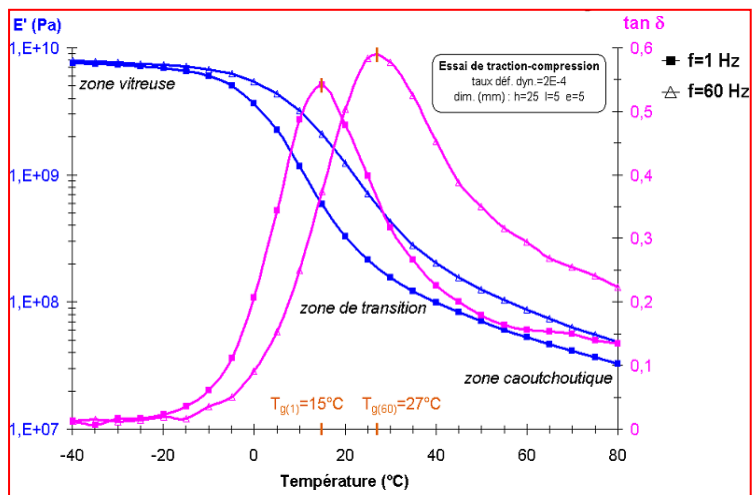


Figure III.10 : Propriétés mécaniques dynamiques au voisinage de la Tg.

Chapitre IV

Synthèse des polymères

IV.1. Introduction

Les polymères peuvent être synthétisés par des réactions de :

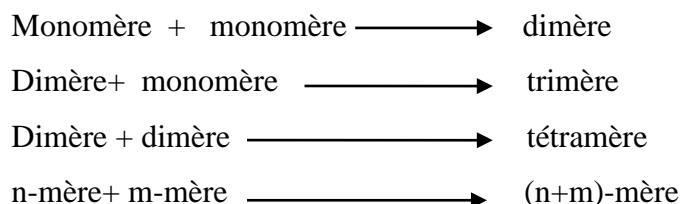
- *Polymérisation par étapes*
- *Polymérisation en chaîne*

IV.2. Réaction de polymérisation par étape (polycondensation)

IV.2.1. Définition

La polycondensation met en œuvre des monomères porteurs de fonctions chimiques (alcool, acide, amine, isocyanate, époxyde...) qui réagissent les uns avec les autres pour donner dans un premier temps des produits de faible masse molaire porteurs de fonctions réactives, puis des macromolécules de plus en plus longues. Les réactions de polycondensation sont accompagnées par élimination de petites molécules X (H₂O, NH₃, HCl,...).

Toute réaction de polycondensation peut être représentée par le schéma réactionnel suivant:



IV.2.2. Exemples de synthèse de polymère par (polycondensation)

1) Synthèse des polyamides : Les polyamides sont obtenus par polycondensation d'un **diacide carboxylique** et d'une **diamine**.

Le polyamide 6-10 est obtenu par polycondensation de l'hexaméthylènediamine et de l'acidedécanedioïque (sébacique) suivant cette réaction :

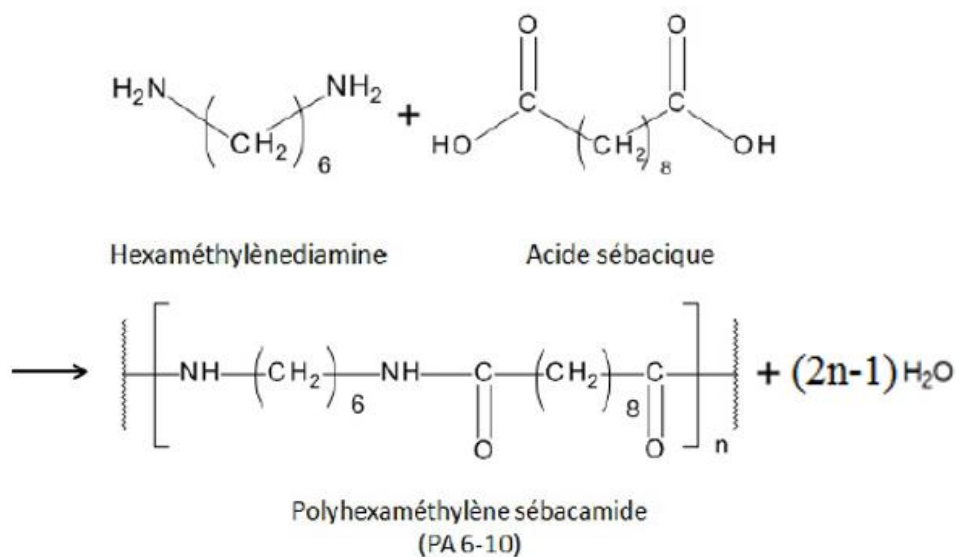
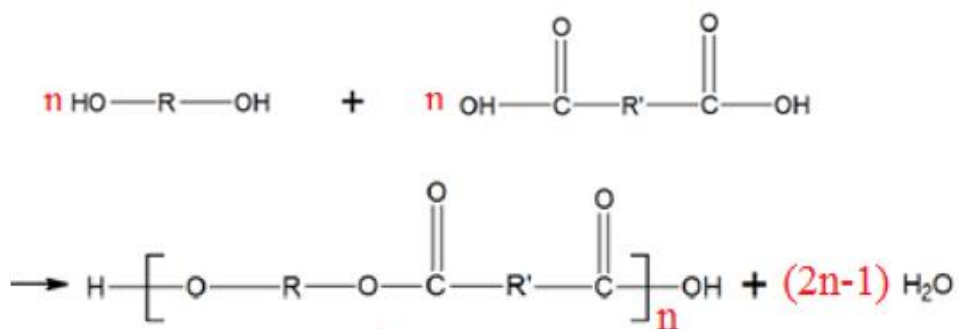


Figure IV.3: Réaction de synthèse de polyamide 6,10

1) Synthèse des polyesters

Un polyester est obtenu par la réaction d'un diacide carboxylique ou de l'un de ses dérivés avec un diol.



Exemples de synthèse de polyester : polyéthylène téréphtalate (PET)

Le PET est synthétisé par polycondensation des monomères : l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique selon la réaction suivante :

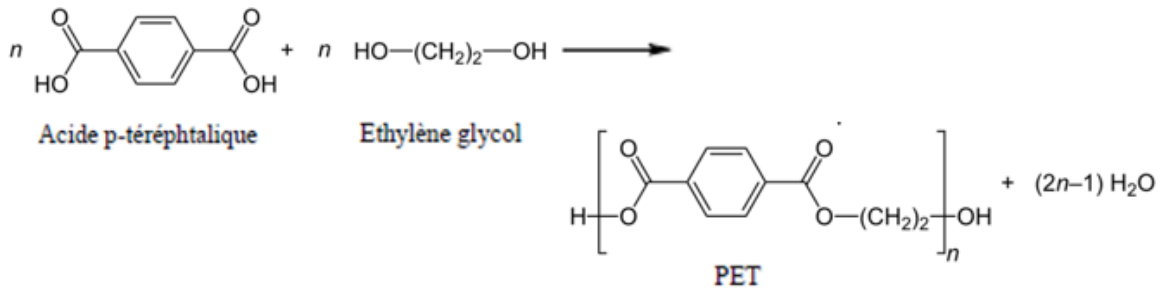


Figure IV.5: Réaction de synthèse de polyéthylène téréphtalate (PET)

2) Synthèse de polyuréthane

Le polyuréthane peut être synthétisé par réaction de polymérisation sans sous-produits, la polycondensation s'effectue entre deux monomères : Di-isocyanate et polyol.

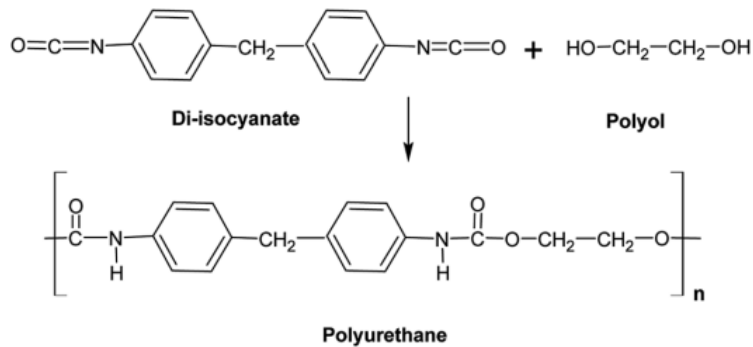


Figure IV.6: Réaction de synthèse de polyuréthane

3) Synthèse du polycarbonate (PC)

Le polycarbonate est obtenu par la polymérisation de bisphénol A et de phosgène.

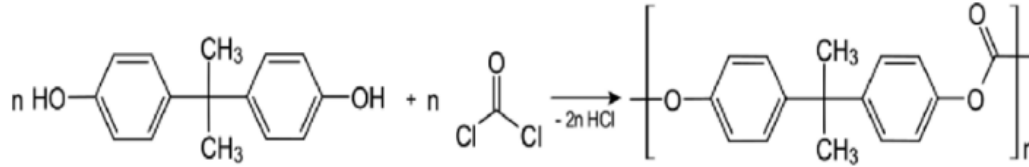


Figure IV.7: Réaction de synthèse de polycarbonate (PC)

IV.3. La fonctionnalité

La fonctionnalité est le nombre de fonctions réactives présentes dans les monomères et capable de participer à la croissance de la chaîne.

La fonctionnalité moyenne d'un mélange est obtenue par la formule :

$$\bar{f} = \frac{\sum n_i \times f_i}{\sum n_i}$$

où n_i représente le nombre de molécules initiales concernées et f_i leur fonctionnalité respective.

Si la fonctionnalité moyenne est inférieure à 2, la polymérisation s'arrêtera d'elle-même. Si elle est supérieure à 2, il y a de multiples possibilités de ramification ou formation de chaîne latérale. Il peut aussi y avoir une réticulation donnant un réseau tridimensionnel insoluble et infusible.

IV.4. Degré d'avancement de la réaction et équation de Carothers

Carothers a établi une équation qui relie le degré d'avancement (taux de conversion) (ρ) en fonction du degré de polymérisation en nombre \overline{DP}_n afin de prédire la masse moyenne en nombre après polycondensation.

a) Le degré d'avancement (ρ) d'une réaction à l'instant (t) : est le quotient du nombre de fonctions chimiques ayant disparues à l'instant t au nombre total de fonctions initiales (à $t = 0$).

Pour un mélange stœchiométrique de deux monomères différents (A, B) ou d'un monomère ayant deux fonctions différentes on définit :

$$\rho = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0} = \frac{N_0 - N}{N_0} \dots (IV.1)$$

N_0 : nombres de molécules initiales

N : nombres de molécules à l'instant t .

De (1) on déduit le nombre de molécule à l'instant (t)

$$N = N_0 (1 - \rho)$$

b) **Le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n** : est défini comme étant le nombre moyen de motifs monomères par macromolécule. On a :

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{[B]_0}{[B]} = \frac{1}{1 - \rho} \quad \dots \dots (IV.2)$$

Si $\bar{f} > 2$ on a

$$\rho = \left(\frac{N_0 - N}{N_0} \right) \cdot 2/\bar{f}$$

$$\rho = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}}$$

$$\rho = \frac{2}{\bar{f}} \left[1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \right]$$

..... (IV.3)

IV.5. Cinétique de polymérisation par étape (polycondensation) : Permet de relier le degré d'avancement de la réaction ρ au temps t de réaction.

Pour un mélange stœchiométrique, on écrit :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

Premier cas : réaction sans catalyseur

$-\frac{d[A]}{dt} = K [A][B] = K [A]^2$ avec K : constante de vitesse et $[A]$ et $[B]$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = K dt$$

L'intégration de cette expression nous donne

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = K dt \quad (1)$$

Or on a ($[A] = [A]_0 (1 - \rho)$)

Donc on aura

$$\frac{1}{[A]_0 (1 - \rho)} - \frac{1}{[A]_0} = K dt \quad (2)$$

Puisque $\overline{DP}_n = \frac{1}{1 - \rho}$ on remplace dans l'équation (2)

$$\boxed{\overline{DP}_n = [A]_0 K t + 1} \quad \dots\dots\dots (IV.4)$$

Deuxième cas : réaction avec catalyseur

Les catalyseurs généralement utilisés sont des acides sulfoniques RSO_3H à environ 1 à 5%. Par ajout d'un catalyseur au même système réactionnel que précédemment la vitesse de réaction s'écrit :

$-\frac{d[A]}{dt} = K [A][B][C]$ avec $[C]$: concentration du catalyseur

On pose $K[C] = K'$ On remplace dans l'équation de la vitesse

$$-\frac{d[A]}{dt} = K' [A][B]$$

Avec la même démarche on aura après intégration

$$\boxed{\overline{DP}_n = [A]_0 K' t + 1} \dots\dots\dots (IV.5)$$

Dans le cas où l'un des réactifs catalyse la réaction de polycondensation, on parle de réaction auto catalysée, l'expression de la vitesse est donnée par l'équation

$$-\frac{d[A]}{dt} = K'' [A][A][B] = K'' [A]^3 \text{ puisque } ([A] = [B])$$

Après intégration

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2K'' dt$$

On remplace [A] par sa valeur $[A] = [A]_0 (1-\rho)$ on obtient :

$$\frac{1}{(1-\rho)^2} = 2K'' t [A]_0^2 + 1 = \overline{DP}_n^2$$

$$\boxed{\overline{DP}_n = \sqrt{2K'' t [A]_0^2 + 1}} \dots\dots\dots (IV.6)$$

IV.6. Réaction de polymérisation en chaîne

IV.6.1. Définition

Comme toute réaction en chaîne, comprend trois étapes élémentaires qui sont l'amorçage, la propagation et la terminaison, auxquelles s'ajoutent des réactions secondaires telles que, par exemple, celles désignées sous le terme générique de transfert. Elle nécessite la création de centres actifs (en général par utilisation d'un réactif appelé amorceur). Selon la nature chimique du centre actif utilisé, on parlera de polymérisations radicalaire ou ionique (anionique ou cationique).

IV.6.2. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire fait intervenir des radicaux et se déroule selon un mécanisme en trois

a) Amorçage (initiation)

Elle comprend deux réactions successives :

La première est la génération de radicaux dits primaires à l'aide d'amorceur (ou initiateur).



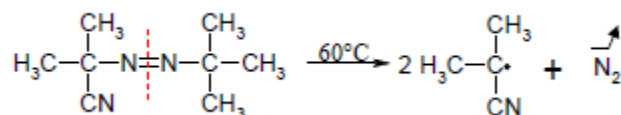
La deuxième réaction est l'addition du radical primaire sur une première unité monomère pour former le premier « maillon » de la chaîne polymère en croissance.

On distingue :

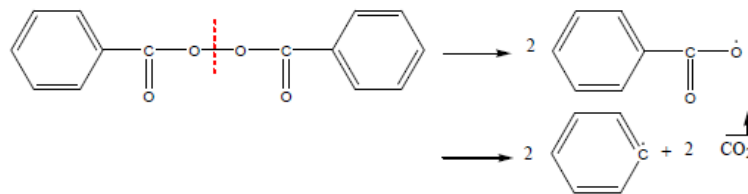
- les amorceurs thermiques, générant les radicaux par décomposition thermique, par exemple :

- L'AIBN (azobisisobutyronitrile)

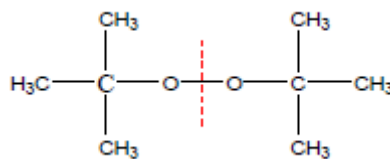
-



- Peroxyde de benzoyle (POB)



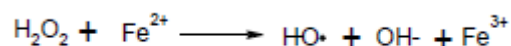
- Peroxyde de tertibuthyle



- les amorceurs photochimiques, générant des radicaux sous l'action d'un rayonnement lumineux ou UV.

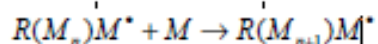
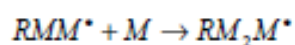
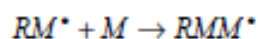


- les amorceurs redox, pour lesquels la production de radicaux résulte d'une réaction d'oxydo-réduction.



b) Propagation

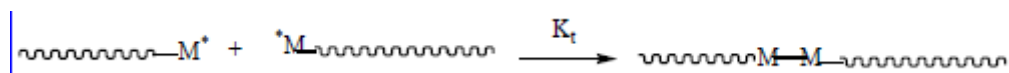
Caractérisé par une succession de réactions qui gouverne le degré de polymérisation en nombre de la chaîne formée et donc la masse molaire du polymère formé.



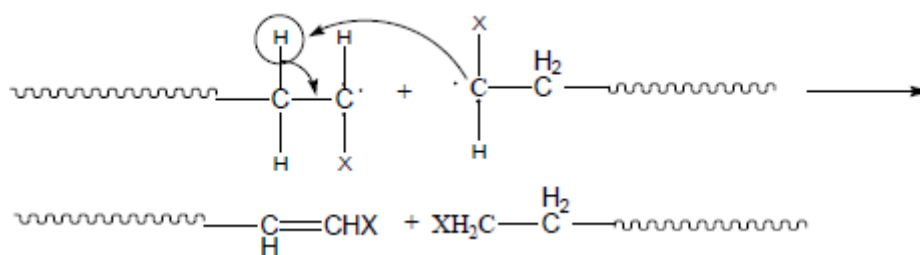
c) **Terminaison :**

C'est des réactions biomoléculaires sur 2 molécules en croissance qui se déroule selon un mécanisme de recombinaison ou de dismutation.

Soit une **recombinaison** :



Soit une **dismutation** : transfert d'un atome H

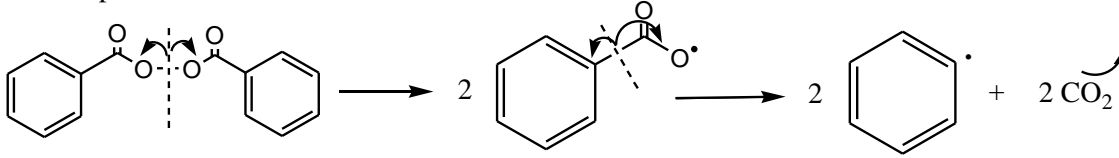


IV.6.2.1. Exemple de synthèse de polymère par polymérisation radicalaire

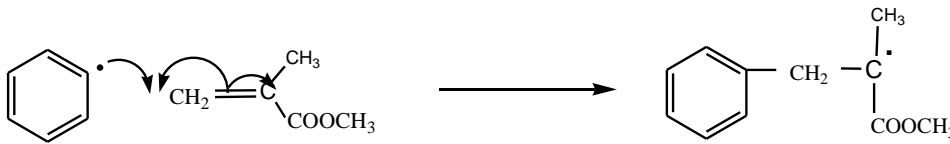
Polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) amorcée par le peroxyde de benzoyle

1^{ère} étape: Amorçage

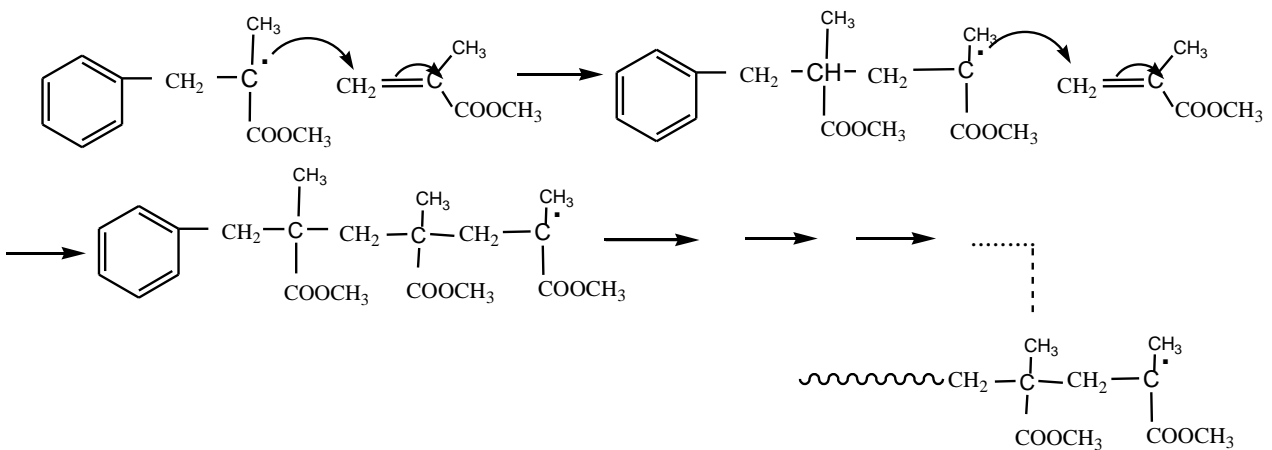
* Décomposition de l'amorceur



* Attaque du radical formé sur une unité monomère



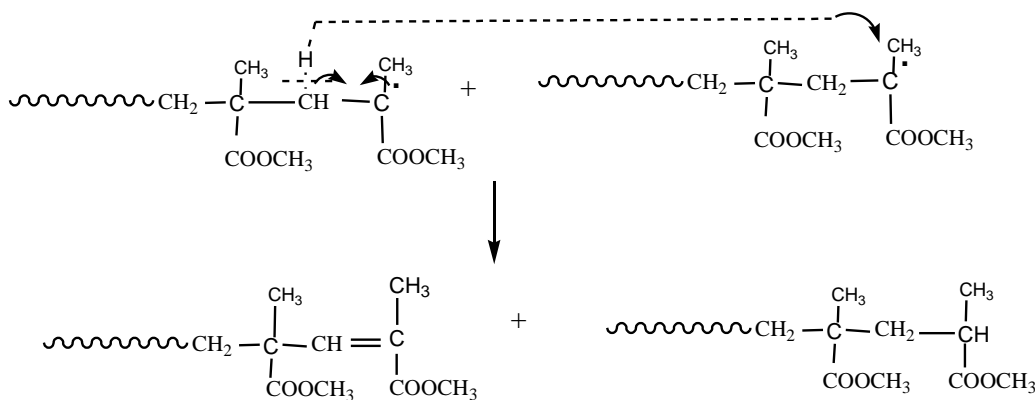
2^{ème} étape: Propagation



3^{ème} étape: Terminaison : La terminaison se fait par dismutation ;

il y a transfert d'un H[•] d'une chaîne en croissance vers une autre chaîne en croissance

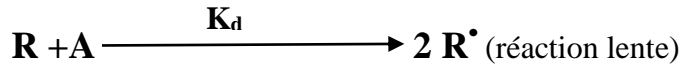
pour former deux chaînes



IV.6.2. 2. Cinétique de la polymérisation radicalaire

Initiation

Cette étape est caractérisée par la génération de radicaux libres suite à la décomposition de l'amorceur [A] dans le milieu réactionnel.



Ensuite cette étape est suivie d'une réaction de l'amorçage où le radical libre va réagir avec le monomère pour former un centre actif



k_d et k_a sont les constantes de vitesse de la dissociation et de l'amorçage respectivement.

Les vitesses de l'étape de décomposition et d'amorçage sont exprimées par les équations suivantes :

$$V_d = - \frac{d[A]}{dt} = K_d [A]$$

$$V_a = + \frac{d[RM^\bullet]}{dt} = K_a [R][M^\bullet]$$

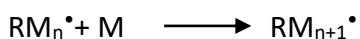
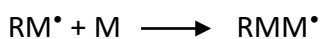
Comme cinétique globale de la réaction est celle de l'étape la plus lente, donc on aura :

$$V_a = 2\bar{f}K_d[A] \text{(IV.7)}$$

\bar{f} : est l'efficacité de l'amorceur

Coefficient 2 : prend en compte la dissociation d'une seule molécule de l'amorceur en deux radicaux libre.

Propagation



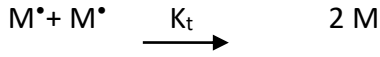
La vitesse de propagation est défini comme suit :

$$v_p = k_p \cdot [M] \cdot [M^\bullet] \text{(IV.8)}$$

k_p est la constante de vitesse de propagation.

Terminaison

La terminaison peut être effectuée par deux modes, soit par recombinaison ou par dismutation



La vitesse de terminaison s'exprimera par :

$$v_t = 2 K_t [M^{\bullet}]^2$$

A l'état quasi stationnaire : les radicaux apparaissent et disparaissent à la même vitesse donc on a

$$v_a = v_t \text{ alors } 2 \bar{f} K_d [A] = 2 K_t [M^{\bullet}]^2$$

On aboutit à $[M^{\bullet}] = \sqrt{\frac{f \cdot K_d \cdot [A]}{K_t}}$

On remplace dans l'expression de v_p et on obtient

$$v_p = K_p \cdot [M] \cdot \sqrt{\frac{f \cdot K_d \cdot [A]}{K_t}}$$

$$v_p = K_p \cdot [M] \cdot \sqrt{\frac{f \cdot K_d \cdot [A]}{K_t}}$$

.....(IV.9)

Longueur cinétique des chaînes (λ)

La longueur cinétique des chaînes est le rapport du nombre de molécules consommées à un instant t par le nombre de molécules amorcées au même instant.

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a} \text{ on obtient } \lambda = \frac{K_p \cdot [M]}{2 \sqrt{f[A] K_d \cdot K_t}}$$

La longueur cinétique des chaînes (λ) peut être relié à la masse moléculaire moyenne et au degré de polymérisation moyenne par :

$$\overline{M}_n = M_0 \cdot \lambda$$

$$\overline{DP}_n = \lambda \text{ (pour une réaction de dismutation)}$$

$$\overline{DP}_n = 2 \lambda \text{ (pour une réaction de recombinaison)}$$

IV.6.3. Polymérisation ionique

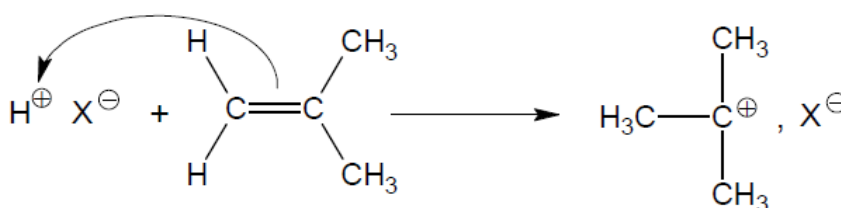
Le centre actif est constitué par un ion et non plus un radical libre. Il existe 2 types de réactions de polymérisation ionique :

- *polymérisation cationique* : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge positive
- *polymérisation anionique* : polymérisation cationique : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge négative

IV.6.3.1. Classification des monomères

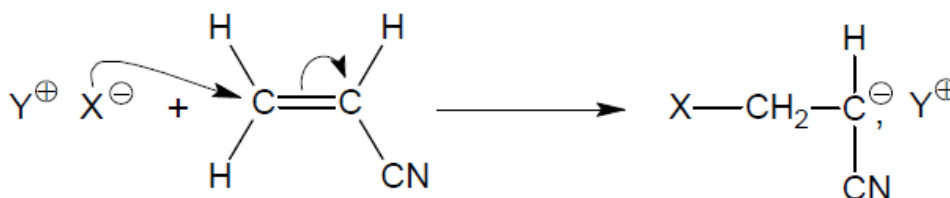
a). *Les groupements électrodonneurs* comme les alkyles, alcoxys et phényles augmentent la densité électronique sur la double liaison C=C et facilitent la formation d'espèces cationiques par réaction avec un cation.

Exemple :



Isobutène

b). *Les groupements électroattracteurs*, nitriles, carbonyles... facilitent la formation d'espèces anioniques par réaction avec un nucléophile en diminuant la densité électronique de la double liaison.



Acrylonitrile

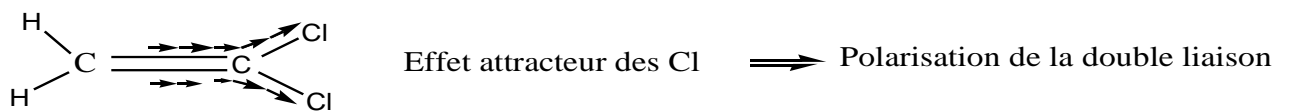
c). Certains monomères se polymérisent aussi bien avec les amorceurs anioniques que cationiques ; Exemple : le styrène.

IV.6.3.2. Classification des amorceurs

- **polymérisation cationique** : on utilise généralement des acides *de Bronsted*, *Acide de Lewis* (TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3 , ...) ou des sels de cations stables

- **polymérisation anionique** : On utilise des « bases » comme les métaux potassium et sodium, des alkyllithiens R- Li comme butyllithiens.

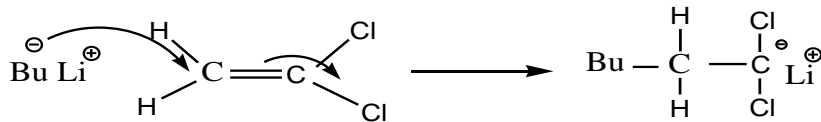
IV.6.3.3. Exemple de polymérisation anionique : synthétiser de poly (1,1-dichloroéthylène) en présence d'un amorceur de type organométallique BuLi



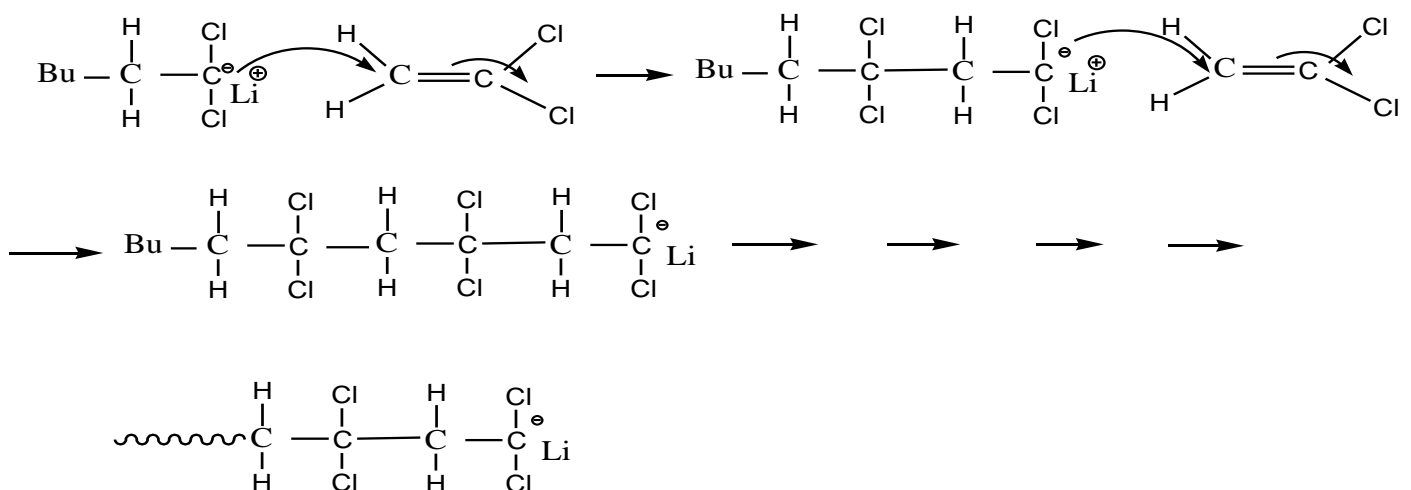
Apparition de charges partielles δ^+ sur le groupement CH_2 et δ^- sur le groupement CCl_2

Le mécanisme approprié est de de nature anionique. Il faut donc un amorceur de type organométallique.

1/ Amorçage



2/ Propagation



Le polymère obtenu en absence de réaction de terminaison est appelé polymère vivant.

Chapitre V

Les peintures

V.1. Origines et évolution chronologique

Durant l'époque du paléolithique les artisans fabriquaient la peinture pour la décoration des intérieurs ; la décoration des navires et la peinture au chevalet. Ce n'est qu'au 18ème siècle, que la peinture commence à être produite en grande quantité. Après la Première Guerre mondiale, les chimistes s'intéressent à la technologie de la peinture et, vers les années 1950, l'industrie de la peinture représente un domaine important du génie chimique. On a conçu des peintures pour répondre à des besoins spécifiques : séchage rapide, absence d'odeur, possibilité de délayer dans l'eau, très grande gamme de coloris.

V.2. Le marché des peintures et secteurs d'activité

La capacité de production des peintures est estimée à 158 milliards de dollars et devrait atteindre une valeur de 268 milliards de dollars d'ici 2032. L'Amérique du Nord représente 28 % de la demande mondiale, suivie de l'Europe de l'Ouest, avec 23 %, de la Chine et du Japon, avec 16%, de l'Asie (Sauf la Chine et le Japon), avec 13 %, et du reste du monde avec 20%. À l'échelle mondiale, on comptabilise plus de 12 000 fabricants de peinture. Le tableau V.1ci-dessous montre les principaux secteurs d'activité des peintures.

Tableau V.1 : Les principaux secteurs d'activité des peintures

Bâtiment	Grand public	Industrie	Carrosserie	Anticorrosion	Marine
Construction Rénovation	Supermarché Grande surfaces de bricolages	Emballage Electroménager Engins Ameublement Jouets	Réparation et entretiens des carrosseries automobiles	Protection ou décoration des installations, pipelines, ponts	Bateaux

En Algérie, le secteur de la peinture est un secteur en développement, les principales entreprises sont :

- Société Algérienne de Peinture, Sarl, SAPEINT, Bordj-bouarréridj ;
- Entreprise Nationale des Peintures, Spa, ENAP, À l'échelle national ;
- Merhoum miramar peinture, Sarl, Ain smara ;
- Ceram Color- Ets Djouder, Tizi-ouzou ;
- Global Coatings, sarl, Jotun Multicolor Industry , Annaba;
- PIGMA COLOR (Entreprise industrielle de peinture) , Bouira.

V.3. Définition de peinture

Une peinture est un mélange de produits sous forme liquide ou en poudre, destiné à être appliqué sur une surface pour former un feuillet opaque doté de qualités protectrices, décoratives ou techniques particulières. Si le feuillet est opaque on parle de peinture, par contre s'il est transparent on a affaire à un vernis,

V.4. Les systèmes de peinture

Un système de peintures est composé de plusieurs couches de peintures de compositions et fonctions bien déterminés dans le système, on trouvera :

V.4.1. Une couche primaire : couche très fine, adhérente sur l'acier et dotée de propriété protectrice, anticorrosion.

V.4.2. Une ou plusieurs couches intermédiaires : Permettent de renforcer le pouvoir anticorrosion de la couche primaire par effet barrière et participent à l'étanchéité de l'ensemble

V.4.3. Une ou plusieurs couches de finition : Aspect de surface, brillant, couleur et fonctions spécifiques (antiacides, anti-bases, antisalissure, résistance aux chocs, à l'abrasion, aux hautes températures.. etc..).

V.5. Physico-chimie des peintures

V.5.1. Concentration pigmentaire volumique (CPV)

La concentration pigmentaire volumique définit le rapport des volumes de matières pulvérulentes « pigments – matières de charge » contenu dans le produit à la valeur de l'extrait sec. Elle s'exprime par la relation (V .1) :

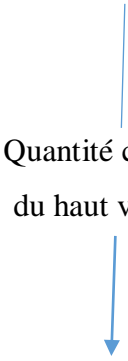
$$CPV \text{ (en \%)} = \frac{(\sum_i V_{Pi})}{(\sum_i V_{Pi} + \sum_j V_{LS})} \times 100 \quad (V.1)$$

Avec

V_{Pi} : volume de chacune des matières pulvérulentes,

V_{LS} : volume du liant sec.

Tableau V.2 : Valeurs de CPV et domaines d'utilisation

CPV (%)	Masse de matières pulvérulentes	Domaines d'utilisation
0	 <p>Quantité croissantes du haut vers le bas</p>	Vernis
15-20		Laques
30-50		Peintures satinées <ul style="list-style-type: none"> • Brillantes • Moyennes • Mates
50-60		Peintures mates
60-80		Apprêt/ RPE (1)
(1) Revêtement plastique épais		

V.5.2. Concentration pigmentaire volumique critique (CPVC)

Elle rend compte de la valeur où le liant remplit très exactement le volume laissé disponible entre les particules de matières pulvérulentes supposées au contact, (figure V. 1).

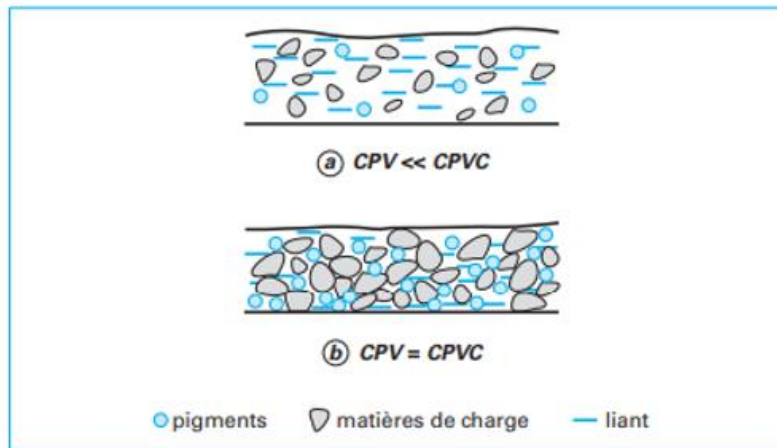


Figure V.1 : Illustration de la concentration pigmentaire volumique dans un feuil sec de peinture

V.5.2.1. Détermination de la CPVC

La CPVC d'une peinture peut être déterminée soit par une approche théorique (prise de l'huile) ou expérimentale.

a) Méthode de la prise d'huile : Consiste à préparer une masse plastique « pigment + huile de lin » qui se détache aisément de la spatule ainsi que de la plaque de verre sur laquelle est effectué le malaxage. Connaissant la prise d'huile de la matière pulvérulente, la CPVC peut être calculé à partir de la relation (V.2) :

$$CPVC \text{ (en \%)} = \frac{100 / \rho_P}{\left(\frac{100}{\rho_P} + \frac{P_{dh}}{\rho_H} \right)} \times 100 \quad (V.2)$$

Avec P_{dh} correspondant à la prise d'huile du pigment en grammes d'huile pour 100 grammes de poudre,

ρ_P et ρ_H masses volumiques respectives de la matière pulvérulente et de l'huile.

b) Méthode expérimentale

Mesure du pouvoir opacifiant : Cette méthode consiste à déterminer la CPVC d'un mélange de matières pulvérulentes par la détermination du pouvoir opacifiant de feuil secs de peinture. Pour se faire, des peintures liquides à différentes CPV entre 50 et 75 % par exemple seront préparées. Celles-ci sont ensuite appliquées sous épaisseur constante sur des cartes qui comportent sur leur surface supérieure un fond de couleur noire et sur la partie inférieure un fond de couleur blanche. Après séchage, on mesure la luminance du feuil de peinture sur le fond noir (YN) et sur fond blanc (YB). Il suffit alors de calculer le rapport (YN/YB) pour chacune des valeurs de CPV. La valeur de la CPVC est obtenue graphiquement à partir de la courbe $YN/YB = f(CPV \%)$ (Figure V.2).

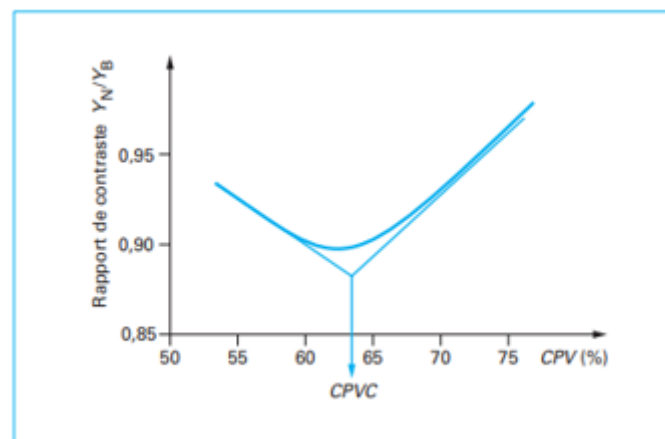


Figure V.2 : Détermination de la CPVC par la mesure du pouvoir opacifiant

V.5.3. Concentration pigmentaire volumique réduite (Λ)

Cette concentration, définie par le rapport $CPV/CPVC$, permet de se rendre compte des propriétés physico-chimiques des peintures :

CPV inférieure à la CPVC ($\Lambda < 1$) : la quantité de liant est non seulement suffisante pour enrober la totalité des particules pulvérulentes et remplir les « vides » qui existent entre elles, mais elle est même excédentaire ;

CPV égale à la CPVC ($\Lambda = 1$) : la quantité de liant est juste suffisante pour remplir le volume laissé disponible entre les particules de matières pulvérulentes supposées au contact ;

CPV supérieure à la CPVC ($\Lambda > 1$) : la quantité de liant est insuffisante pour remplir la totalité des vides existant entre les particules de matières pulvérulentes. Dès lors, on obtient un feuil hétérogène contenant des agglomérats lesquels favorisent sa porosité.

V.5.4. Rhéologie des peintures liquides

Les peintures et vernis sont caractérisés par leur comportement rhéologique qui décrit les relations entre la viscosité et les forces de cisaillement. Il est évalué à l'aide de viscosimètres rotatifs selon la norme NF T 30-029. On définit trois types d'écoulements : newtonien, pseudoplastique et thixotrope.

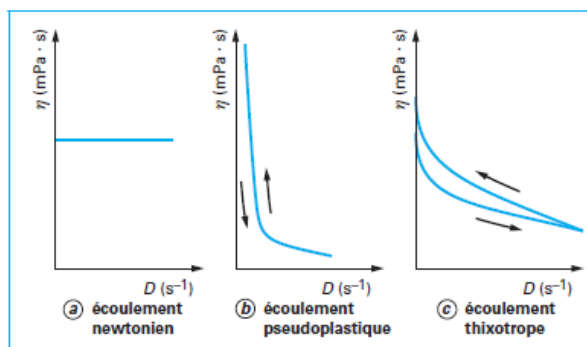


Figure V.3 : Comportement rhéologique des peintures ($\eta = f(D)$)

V.5.5. Propriétés optiques

V.5.5.1. Réflexion et réfraction

Les matières pulvérulentes utilisées dans la formulation de peinture se caractérisent par un indice de réfraction I_R (Tableau V.3). Le pouvoir opacifiant d'un pigment augmente avec la valeur de son indice de réfraction.

Tableau V.3 : Indices de réfraction I_R de quelques matières pulvérulentes

Matrice	I_R	Matières de charge	I_R	Pigments	I_R
Vide	1,000	Carbonate de calcium	1,58	Lithopone	1,84
Air	1,003	Kaolin	1,56	Oxyde de Zinc	2,01
Eau	1,33	Talc	1,55	Sulfure de Zinc	2,37
Feuil sec	1,40 à 1,60	Barytine	1,64	Dioxyde de Titane	2,55

La mesure de la réflexion des peintures permet, selon la valeur du brillant spéculaire (rayon incident dans le même plan que le rayon réfléchi) de les classer en trois grandes familles : mates, satinées et brillantes.

- Peinture mate : son brillant spéculaire est compris entre 0 et 10 ;
- Peinture satinée mate : son brillant spéculaire est compris entre 10 et 20 ;
- Peinture satinée moyenne : le brillant est dans l'intervalle 20 et 45 ;
- Peinture satinée brillante : les valeurs sont comprises entre 45 et 70 ;
- Peinture brillante : Le brillant spéculaire est supérieur à 70.

V.5.5.2. Couleur et lumière

La lumière, onde électromagnétique dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 700 nm, peut être réfléchie, transmise, absorbée ou diffusée. Si toutes les longueurs d'onde de la lumière visible sont absorbées, la matière apparaît noire (cas du noir de carbone), si toutes les longueurs d'onde de la lumière visible sont réfléchies, la matière apparaît blanche (cas du dioxyde de titane) et si certaines radiations sont absorbées sélectivement la matière apparaît colorée.

V.6. Composition des peintures

La terminologie des principaux constituants utilisés couramment dans la formulation des peintures est celle définie dans la norme NF T 36-001 de juin 1988.

V.6.1. Liant et/ou mélange de liants : Partie non volatile du milieu de suspension des peintures et vernis, responsable de la formation du film grâce à son pouvoir filmogène. Il est aussi responsable de l'adhérence du film sur son support. Les liants sont principalement des polymères organiques et rarement des produits minéraux (silicates).

V.6.1.1. Liants à base d'huiles et résines naturelles : Les huiles siccatives ou gommes produites par des résineux sont d'origine animale (d'insecte (gomme laque) ou végétale (gemme des pins des Landes(colophane)) ,soit d'origine fossiles (Copal, Damar, Kauri...).

V.6.1.2. Liants à base de dérivés cellulosiques : La cellulose peut être employée comme liant elle doit subir une modification chimique par nitration, estérification et éthérification.

V.6.1.3. Liants à base de dérivés du caoutchouc : obtenus par modification chimique de caoutchouc naturel (chloration ou traitement thermique).

V.6.1.4. Liants à base de résines polyesters et polyéthers

a-Polyuréthannes

Les polyuréthannes sont des polymères obtenus par polymérisation de polyisocyanates et polyols.

b- résine époxydiques

Les résines époxydiques sont caractérisées par la présence de groupes époxyde ou oxirane, qui réagissent par addition sur les composés à hydrogène mobile. Elles possèdent de très bonnes propriétés d'adhésion. Les résines époxydiques solides à température ambiante permettent de préparer des peintures en poudre.

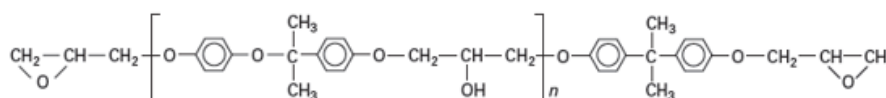
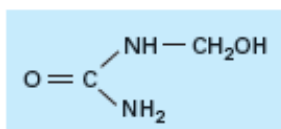


Figure V.4 : Résine époxyde

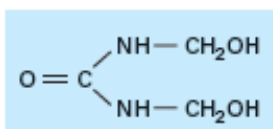
C- Polyesters saturés

Ces résines sont obtenues par polycondensation de polyols et de polyacides en présence de résines aminoplastes par exemple (monométhylolurée et diméthylolurée). Elles sont utilisés dans le revêtements d'extérieur grâce a leur bonnes propriétés d'adhésion, de souplesse et de dureté. Les résines polyesters saturées solides à température ambiante peuvent servir à préparer des peintures en poudre pour la mise en peinture des éléments de façades métalliques.

Résines aminoplastes



Monométhylolurée



Diméthylolurée

d- Polyesters insaturés

Ce sont des produits de condensation de diols et d'acides, sont utilisés en vernis de finition des meubles, où ils apportent leur dureté, leur résistance aux agents chimiques et une bonne tenue au jaunissement.

e- Résines vinyliques, acryliques et copolymères

Ces résines, obtenues par polymérisation radicalaire, se présentent soit en phase solvant, soit en émulsion aqueuse.

Les dérivés vinyliques : utilisés en phase solvant sont des copolymères du chlorure de polyvinyle, de l'acétate de polyvinyle ou des acétals de l'alcool polyvinylique. Sont utilisés dans la protection contre la corrosion.

En phase aqueuse, ce sont surtout des copolymères à base d'acétate de vinyle et de divers autres monomères (chlorure de vinyle, éthylène, acide acrylique, versatate de vinyle) qui sont utilisés.

Les résines acryliques : sont le produit de la polymérisation radicalaire d'esters des acides acryliques et méthacryliques. Ces produits sont remarquables par leurs propriétés optiques : parfaitement incolores, excellente stabilité à la lumière et aucune tendance au jaunissement.

Les résines alkydes : obtenues par réaction entre un polyol, un polyacide, un acide gras insaturé ou une huile qui fait partie intégrante du polymère. Elles sont classées en trois grandes familles :

- alkydes longues en huile à séchage à l'air utilisées dans le domaine du bâtiment ;
- alkydes moyennes en huile à séchage à l'air utilisées dans les formulations des peintures primaires et de finition ;
- alkydes courtes en huile à séchage au four

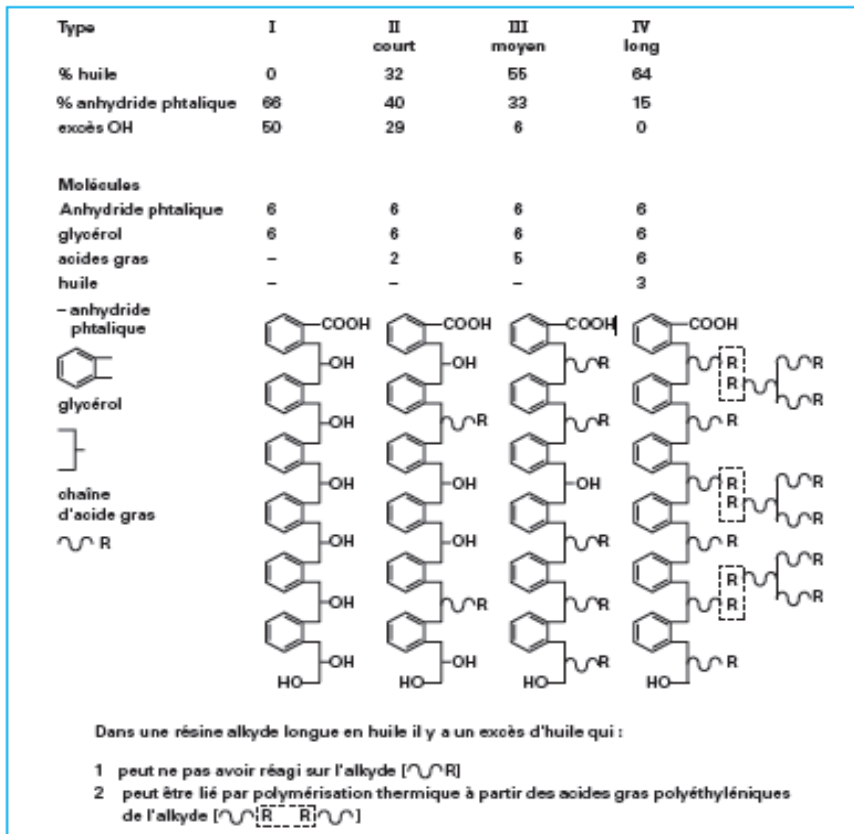


Figure V.5 : Représentation des résines alkydes

Résines formophénoliques

Ces résines sont synthétisées par polycondensation du formaldéhyde sur le phénol en milieu acide ou basique.

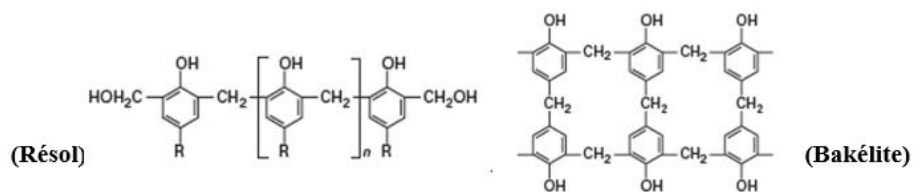


Figure V.6 : Résine formophénolique

V.6.2. Pigments (matières pulvérulentes) : substances généralement présentes sous forme de fines particules, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension usuels, utilisées en raison de certaines de leurs propriétés optiques, protectrices ou décoratives. Ils sont répartis en cinq grandes familles selon leur utilisation : pigments minéraux, pigments anti-corrosion, pigments métalliques, pigments nacrés et organiques.

V.6.2.2. Pigments minéraux

Les caractéristiques des principaux pigments minéraux sont résumées dans le tableau V.4

Tableau V.4 : Principaux pigments minéraux et leurs utilisations dans les peintures

Domination	Couleur	Caractéristiques	Utilisation dans la formulation des peintures
Dioxyde de titane	Blanche	Pouvoir opacifiant élevé Stabilité chimique Dispersibilité aisée	Tous types de peintures plus spécialement en bâtiment
Oxyde de Zinc	Blanche	Bon pouvoir opacifiant Anti UV Propriétés antifongiques	Bois Anticorrosion
Noire de carbone	Noire	Inerte chimiquement Industrielles	Industrielles
Oxyde de fer micacé	Noire	Inerte chimiquement (structure lamellaire)	Anticorrosion (agit par effet barrière)
Oxydes de fer naturels/synthétiques	Brune	Peu utilisé	Primaires/Antirouille
	Jaune	Bonne tenue chimique Tenue limitée en température	
	Rouge	Bonne tenue dans le temps Bonne inertie chimique	
Oxydes de fer transparents	Jaune	Transparence	Lasures Peintures métallisées (automobile)
	Rouge		

V.6.2.3. Pigments anticorrosion

Des pigments aux propriétés inhibitrices permettent, par des mécanismes électrochimiques, de protéger efficacement les supports métalliques, les principaux pigments utilisés en peinture sont indiqués en tableau V.5.

Tableau V.5: Principaux pigments anticorrosion et leurs utilisations dans les peintures

Dénomination	Couleur	Action	Utilisation dans la formulation des peintures
Orthophosphate de zinc	Blanche	Passivation du métal	Anticorrosion sur acier
Métaborate de baryum	Blanche	Passivation anodique et alcalinité	
Molybdate de zinc	Blanche	Passivation anodique	
Chromate de zinc	Jaune	Passivation du métal Moyennement couvrant	Anticorrosion sur acier
Tétraoxochromate de zinc	Jaune	Passivation du métal	Peintures primaires réactives (PPR)
Ferrite de calcium	Marron	Action inhibitrice	Anticorrosion sur acier

V.6.2.4. Pigments métalliques

Certains pigments sont utilisés à l'état de métal dans les peintures. Leurs principaux usages et caractéristiques sont présentés tableau V.6

Tableau V.6 : Principaux pigments métalliques et leurs utilisations dans les peintures

Dénomination	Couleur	Caractéristiques	Utilisation dans la formulation des peintures
Poussière de zinc	Grise	Protection cathodique	Anticorrosion sur acier
Aluminium	Métallique	Pelliculant	Peintures hautes températures avec un aspect métallique
		Non pelliculant	Peintures métallisées
Bronze (1)	Or	Décoration	Décoratives
Argent	Métallique	Conduction	Conductrices

(1) L'appellation pigment de bronze est impropre car ce pigment est en fait un alliage de cuivre et de zinc donc un laiton.

V.6.2.5. Pigments nacrés

Ils permettent à la lumière visible qui les traverse d'être simultanément réfléchi et transmise, sont répartis en : oxychlorures de bismuth, micas/titane-micas/oxyde de fer, nacrés naturelles, nacrés blanches, nacrés irisés, nacrés colorés. Leurs principales caractéristiques sont présentées tableau V.7

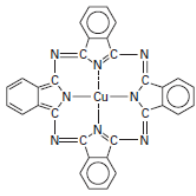
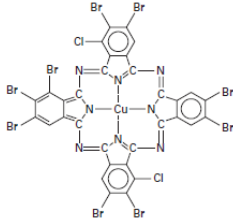
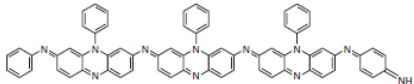

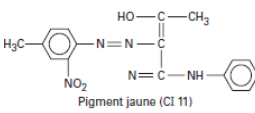
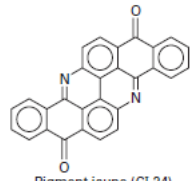
Tableau V.7 : Principaux pigments nacrés et leurs utilisations dans les peintures

Dénomination (1)	Couleur	Caractéristiques	Utilisation dans la formulation des peintures
Oxychlorure de bismuth ($nR = 2,15$)	-	Réflectivité Transparence	Finitions décoratives en peintures industrielles
Mica/Titane ($nR = 2,40$)			
Nacres blanches	Blanche	Inerte chimiquement (sauf HF) (2) Résistance à la chaleur (250 à 900 °C) Non conducteur Pouvoir opacifiant fonction de la granulométrie	Finitions décoratives en peintures industrielles
Nacres irisées (ou interférentielles)	Jaune doré au vert	Inerte chimiquement (sauf HF) (2) Résistance à la chaleur (250 à 900 °C) Non conducteur	
Nacres colorées Mica/titane/oxyde de fer	Or, cuivre, bronze, rouge	Inerte chimiquement (sauf HF) (2) Résistance à la chaleur (250 à 900 °C) Non conducteur Couleurs brillantes et très intenses	
(1) nR = indice de réfraction (2) HF Acide fluorhydrique			

V.6.2.5. Pigments organiques

Le tableau V.8, regroupe les pigments les plus utilisés en peinture (azoïques oranges, jaunes, rouges)

Tableau V.8 : Principaux pigments organiques et leurs utilisations dans les peintures

Dénomination	Couleur	Caractéristiques	Utilisation dans la formulation des peintures	Formule chimique
Bleus de phtalocyanine (15, 16)	Bleue	Bonne tenue à la lumière	Tous types de peintures	 <p>Phtalocyanine de cuivre (CI 15)</p>
Verts de phtalocyanine (7, 36, 37)	Verte			 <p>Phtalocyanine de cuivre halogénée (CI 36)</p>
Noir d'aniline (1)	Noire	Forte opacité Bonne résistance chimique et à la chaleur	Utilisation industrielle	 <p>Pigment noir d'aniline (CI 1)</p>
Rouges de pérylène (123, 149, 179, 190)	Rouge	Bonne résistance aux agents chimiques/ à la lumière/à la chaleur	Industrielle et automobile	 <p>Rouge de pérylène (CI 179)</p>
Jaunes Hanza® (1, 3, 10, 73, 74, 97, 105, 111)	Jaune	Bon pouvoir colorant Faible opacité	Émulsion	 <p>Pigment jaune (CI 11)</p>
Jaunes d'anthraquinone (24, 108)	Jaune	Faible pouvoir opacifiant Bonne tenue à la lumière	Métallisées	 <p>Pigment jaune (CI 24)</p>

V.6.2.6. Comparaison pigments organiques / pigments minéraux

Le tableau V.9 présente les performances comparées des deux familles de pigments organiques et minéraux.

Tableau V.9 : Performances comparées des deux familles de pigments organiques et minéraux

Propriétés	Pigments minéraux	Pigments organiques (1)	
		Classiques	à hautes performances
Opacité (ou pouvoir couvrant)	Excellente	Plus ou moins transparents	
Force colorante	Moyenne à faible	Plusieurs fois celle des pigments minéraux	
Pureté, vivacité de nuance	Souvent ternes	Vifs à très vifs	
Solidité à la lumière (échelle des Bleus)	Bonne à excellente (7 à 8)	Faible à moyenne < 7	Bonne à excellente (7 à 8)
Solidité aux intempéries	De médiocre à excellente selon nature chimique	Insuffisante	Moyenne à excellente
Résistance à la chaleur	En général > 500 °C rarement < 200 °C	150 à 220 °C	200 à 300 °C
Résistance à la migration	Excellente	Moyenne à bonne	Bonne à excellente
Stabilité chimique	De médiocre à excellente selon la nature chimique	Excellente (sauf pour les sels,	Excellente
Prix de vente du pigment Coût de coloration	Faible à moyen moyen	Moyen Moyen	Élevé (2) Élevé

(1) La distinction entre *pigments organiques classiques* et *pigments à hautes performances* est liée à la nature chimique. Les « classiques » sont des composés monoazoïques ou diazoïques, neutres ou sous forme de sels.
(2) Jusqu'à 25 fois le prix d'un pigment minéral.

V.6.3. Matières de charge : Des poudres blanchâtres ou faiblement colorées, insolubles avec un indice de réfraction inférieur à 1,7 avec des propriétés chimiques et physiques particulières.

Exemples : La baryte, Le talc, La craie, Le koalín

V.6.4. Solvant

Des liquides, simple ou mixte, volatil dans des conditions normales de séchage, ayant la propriété de dissoudre totalement le liant et de baisser leur viscosité. Ils facilitent l'incorporation des matières pulvérulentes et le dépôt en film mince sur les supports à recouvrir. On cite les hydrocarbures, les alcools, les cétones, les éthers et les solvants chlorés.

V.6.5. Diluant : liquide simple ou mixte, incorporé en cours de fabrication ou ajouté au moment de l'emploi pour obtenir les caractéristiques d'application requises.

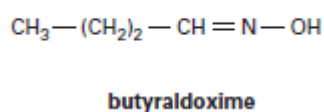
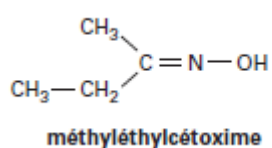
V.6.6. Colorants : substances colorées, naturelles, artificielles ou synthétiques, solubles ou non dans les milieux de suspension. Ils sont classés en trois grandes familles : les colorants acides, les colorants basiques et les colorants organosolubles,

V.6.7. Additifs

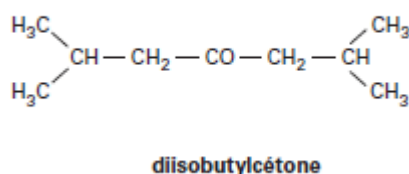
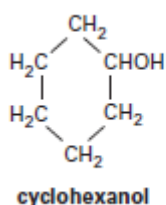
Substances souvent incorporées à faible dose dans peintures pour y développer certaines propriétés propres à en améliorer soit les conditions de fabrication et/ou de conservation et/ou d'application, soit certaines propriétés spécifiques. Ils interviennent à toutes les étapes de la vie du produit.

- **Agents mouillants** : Généralement des tensioactifs ioniques et non ioniques

- **Agents antipeaux** : surfactifs liquides utilisés en conditionnement de la peinture afin éviter l'oxydation du liant par l'oxygène. Les plus utilisés en peinture et vernis alkyde sont les oximes, telles que la méthyléthylcétoxime et la butyraldoxime :



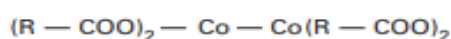
- **Agents de tension du feuil** : Ils assurent une surface lisse et tendue du feuil lors de l'application de la peinture. Parmi ces agents, on trouve le dipentène, le cyclohexanol et la diisobutylcétone.



- **Agents antisédimentation** : ils permettent d'éviter la formation d'un dépôt par gravité des matières pulvérulentes d'un produit pigmenté au sein du milieu de suspension.

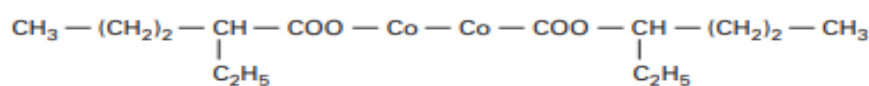
- Siccatifs

Ce sont des catalyseurs d'autoxydation employés pour le séchage des peintures alkydes et des vernis oléorésineux. Les principaux siccatifs sont des dérivés métalliques des acides naphténiques (naphtéates) ou des dérivés métalliques de l'acide 2-éthylhexanoïque (octoates). Les métaux engagés dans les siccatifs sont le cobalt, le calcium, le zirconium, le manganèse et le zinc :



naphtéate de cobalt

R = radical de l'acide naphténiq



octoate de cobalt

■ **Agents épaississants** Ce sont des composés minéraux (à base de polysaccharides (éthers de cellulose) ou synthétiques (copolymères acryliques, polyuréthanes) qui permettent d'ajuster les propriétés rhéologiques des peintures.

■ **Agents dispersants** : permettent la stabilisation des particules dans le milieu de dispersion soit par répulsion électrostatique soit par effet stérique, réduisant ainsi la tendance à la floculation. Ces additifs sont des polyélectrolytes et polycarboxyliques.

■ **Agents antimoussants** : permettent de casser les mousses qui se forment pendant la dispersion des matières pulvérulentes lors de la fabrication des peintures.

■ **Agents de coalescence** ils assurent une plastification externe temporaire du polymère en émulsion pour favoriser sa coalescence par fusion des entités polymériques et permettent d'abaisser la température de filmification du polymère.

■ **Agents biocides** (bactéricides et les fongicide) : Ils permettent la prévention du développement des micro-organismes pendant le stockage de la peinture mais aussi pendant sa durée d'usage sous forme de feuil.

V.7. Classification des peintures

À partir des polymères présentés en peintures on les classe en quatre grandes familles,

V.7.1. Les peintures en phase solvant : Ces peintures sont des solutions polymères, on cite les peintures époxydes, des peintures polyuréthanes, peintures alkydes (obtenues à partir des résines époxydes réticulées, par des résines acryliques thermodurcissables ou aminoplastes.

V.7.2. Les peintures en phase aqueuse

Ces peintures sont formulées à partir de liants hydrosolubles et/ ou hydrodispersés

V.7.3. Les peintures qui durcissent sous rayonnement UV en présence de photo-initiateurs

Ces préparations, exemptes de solvant, sont formulées à partir de monomères ou de prépolymères contenant des doubles liaisons. L'initiation se fait par l'intermédiaire de photo-initiateurs et/ou de photosensibilisateurs sous rayonnement UV et ce pour une longueur d'onde déterminée.

V.7.4. Les peintures en poudre thermodurcissables Ces peintures, exemptes de solvant, sont commercialisées sous forme de poudres thermoplastiques ou thermodurcissables. Les peintures thermoplastiques sont formulées à partir de liants tels que polyamide, polymères fluorés... ; quant aux peintures en poudre thermodurcissables, elles le sont à partir de résines époxydes, polyesters, acryliques, polyesters hydroxylés. De nouveaux systèmes sont proposés :

- Polyester carboxylique réticulé par le tétra- β -hydroxylalkylamide (HAA) ;
- Polyester carboxylique réticulé par un composé organique contenant un groupe oxirane
- Polyester hydroxylé réticulé par un isocyanate bloqué au caprolactame ou des systèmes non bloqués ;
- Polyester hydroxylé réticulé par le tétraméthoxyméthylglucuryle (TMMGU).

V.8. Formulation des peintures

La mise en formules des peintures consiste à mélanger intimement les différents constituants avec quantité appropriée pour les peintures en phase solvant et en phase aqueuse. Les figures 7, 8 et 9 présentent ces schémas pour une peinture en phase solvant (peinture alkyde) et pour une peinture en phase aqueuse (peinture émulsion).

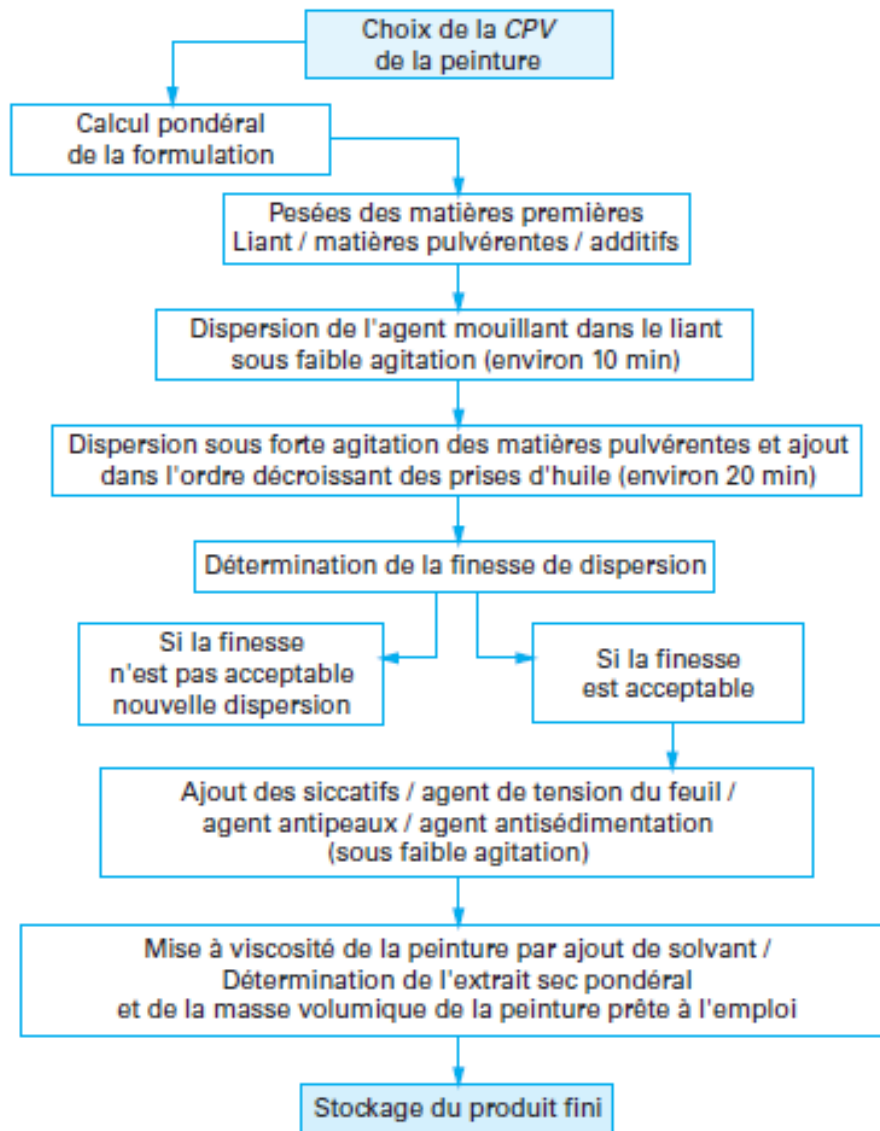


Figure 7 : Schéma des différentes étapes de fabrication de peinture en phase solvant

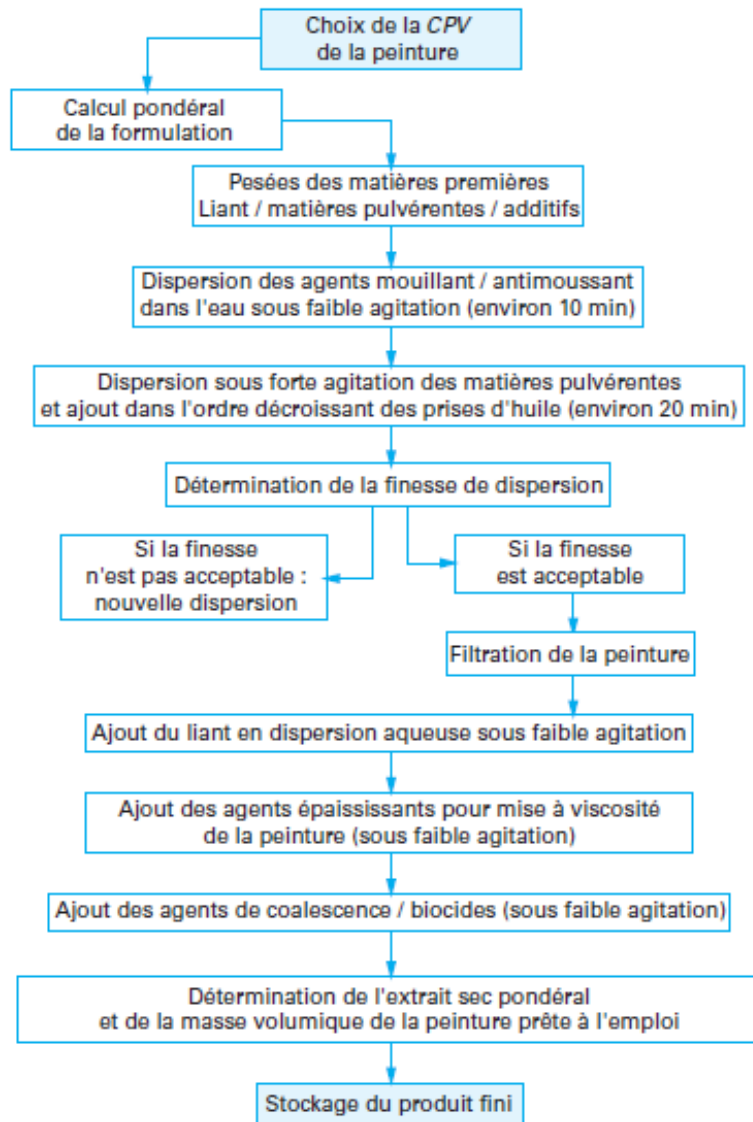


Figure 8 : Schéma des différentes étapes de fabrication de peinture en phase aqueuse

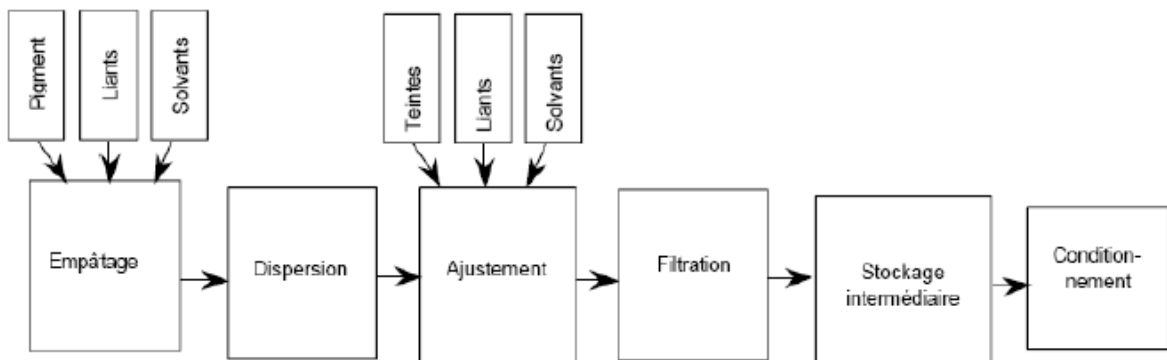


Figure 9: Processus de fabrication des peintures

Références bibliographiques

1. LARPENT C, Tensioactifs, Doc. K 342 , Technique de l'ingénieur.1995
2. BOGNOLO G, Tensioactifs non ioniques Mise en oeuvre industrielle, Doc. J 2 265v2, Technique de l'ingénieur ,2013
3. Mahmoudi A., Physico-chimie des tensioactifs, Université de Skikda, 2019-2020
4. Andrieu A., Blancfuney C., Cuny A. Theffo A. Synthèse de tensioactifs, identification et caractérisation, Institut National des sciences Appliqué (INSA), Rouen, 2019
5. Yamashita Y, S Kazutami , hydrophilic–lipophilic balance (HLB): classical indexation and novel indexation of surfactant, *Chiba Institute of Science, Choshi, Chiba 288-0025, Japan*
6. F. Mamoun, cours polymères, université de kenchela, 2018
7. Halary J. L., Lauprêtre F., De la macromolécule au matériau polymère Synthèse et propriétés des chaînes, La collection « Échelles »,Edition Belin, 2004
8. SPERLING L.H., *Introduction to physical polymer science*, 2e édition, Wiley-Interscience, 1992.
9. La polymérisation - Principes et applications, George Odian, The College of Staten Island-City University of New York Traduction, Emile Franta.
10. E. D. Weil, Reaction polymers, ed. W. F. Gum, H. Ulrich and W. Riese, Hanser Publishers, Oxford University Press, Munich, Germany, New York, 1992, p. 838, Wiley Online Library, 1993.
11. John O. Akindoyo, M. D. H. Beg, Suriati Ghazali, M. R. Islam, Nitthiyah Jeyaratnama, A. R. Yuvarajc, Polyurethane types, synthesis and applications , a review, Royal Society of ChemistryAdvances, 6, 114453–114482,2016.
12. Rebaïa NADJI A., peintures et vernis,Université de Guelma,2014
13. LAOUT J.C., Formulation des peintures Pigments et colorants, Form. J 2 271, Technique de l'Ingénieur, 2008.
14. W. Herbst, K. Hunger,Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, *Third Edition*. Willy Herbst, Klaus Hunger, ISBN: 3-527-30576-9,2004
15. D. Wyart, Colorants liquides à base de dispersions pigmentaires, Doc.AM3 235, Technique de l'Ingénieur