

FORMULATION

Vangelis Antzoulatos



Physique - Chimie

Portail national de ressources - éduscol

Vangelis Antzoulatos est agrégé de chimie et docteur en histoire et épistémologie des sciences. Il enseigne en BTS Métiers de la chimie au lycée de l'Escaut (Valenciennes) depuis 2016, et a enseigné la formulation en BTS Peintures Encres Adhésifs de 2000 à 2016.

Table des matières

1	La formulation	7
1.1	Présentation générale	7
1.2	Construire un cahier des charges	9
1.3	Principes de formulation et matières premières	11
2	Les milieux dispersés	21
2.1	Qu'est-ce qu'un milieu dispersé ?	22
2.2	Instabilité des milieux dispersés	24
3	Stabilisation des milieux dispersés	31
3.1	Formulation des suspensions	31
3.2	Formulation des émulsions	36
3.3	Cas des mousses	44
4	Formuler en phase solvant	51
4.1	Comment quantifier la solubilité ?	52
4.2	Comment prévoir le pouvoir solvant ?	55
4.3	Utilisation du système de Hansen	61
4.4	Volatilité des solvants	63

4.5	Dangers liés aux solvants	67
4.6	Annexe : Paramètres de Hansen de quelques solvants	68
5	Introduction à la rhéologie	73
5.1	Comment définir la viscosité ?	74
5.2	Les différents comportements rhéologiques	78
6	Modifier la rhéologie d'un produit	85
6.1	Les qualités requises pour une bonne rhéologie	85
6.2	Influence des matières premières sur la rhéologie	88
6.3	Additifs rhéologiques	90
7	Comment améliorer le mouillage ?	97
7.1	Tension interfaciale et phénomène de mouillage	98
7.2	Le traitement des surfaces	102
7.3	Additifs pour maîtriser le mouillage en formulation	104
8	Formation des films	107
8.1	Les différents modes de séchage	107
8.2	Séchage physique	108
8.3	Séchage chimique	113
9	Formuler pour protéger	119
9.1	Protection contre les rayonnements	119
9.2	Problème liés à l'absence ou à la présence d'eau	126
10	Comprendre la couleur	137
10.1	Qu'est-ce que la couleur ?	137
10.2	La source	142
10.3	L'objet	147
10.4	L'observateur	152

11	Mesurer la couleur	159
11.1	Système CIE 1931	160
11.2	Système CIELAB	165
11.3	Instrumentation	169
12	Améliorer la résistance mécanique	175
12.1	Approche macroscopique	175
12.2	Rôle des matières premières	179
13	Pourquoi ça colle ?	193
13.1	Qu'est-ce que l'adhésion ?	193
13.2	Théories de l'adhésion (« My name is Bond »)	194
13.3	Propriétés mécaniques des assemblages collés	196
14	Allonger la durée de vie d'un produit	201
14.1	Agressions biologiques (micro-organismes)	201
14.2	Dégradation par oxydation	206
	Références	213

1. La formulation

La lecture de l'emballage d'une pâte dentifrice nous indique qu'il est constitué des produits suivants : gomme de xanthane, sorbitol, fluorure de sodium, silice, dioxyde de titane, menthol, etc. Il s'agit d'une *formule*, c'est-à-dire un mélange de substances permettant d'obtenir ce produit commercial. Afin d'obtenir une telle formule, il a d'abord fallu *définir les besoins du client* (cahier des charges). Il a ensuite fallu *choisir les ingrédients* susceptibles de répondre au cahier des charges, puis *déterminer leurs proportions* (élaboration de la formule). Puis, il a fallu *fabriquer le produit*, ce qui demande de maîtriser des techniques spécifiques à la formulation (dispersion, broyage, filtration, émulsification, etc.). Enfin, il a fallu *contrôler le produit* afin de vérifier sa conformité au cahier des charges. Savoir formuler, c'est être capable de mettre en œuvre ces différentes étapes ... de manière à satisfaire le client !

Sur le plan économique, la formulation est associée au secteur de la parachimie¹. Ce secteur est le plus important parmi les secteurs liés à la chimie (en chiffre d'affaire, voir figure 1.1. La formulation correspond à deux domaines, les produits chimiques destinés à la consommation, et les spécialités.). Il est en perpétuelle évolution en raison de deux facteurs : l'importance de l'innovation d'une part, due aux nouveaux besoins des clients (produits plus faciles à utiliser, plus esthétiques, etc.), et aux nouvelles possibilités offertes par les avancées technologiques (matériaux intelligents, nanotechnologies, etc.). D'autre part la prise de conscience des enjeux environnementaux (réglementation) conduit les industriels à modifier leurs formules de manière à obtenir des produits plus respectueux de l'environnement et moins dangereux pour les utilisateurs.

1.1 Présentation générale

1.1.1 Définitions

Les produits formulés sont destinés à remplir une fonction principale, appelée *fonction d'usage* (ex : laver du linge, peindre une voiture, hydrater la peau, etc.). Contrairement à la synthèse chimique, on évite en formulation que les produits réagissent entre eux lors

1. En réalité, il faudrait également y adjoindre la formulation des produits pharmaceutiques (galénique), ainsi que les cosmétiques, qui ne sont pas considérés comme faisant partie de la parachimie.

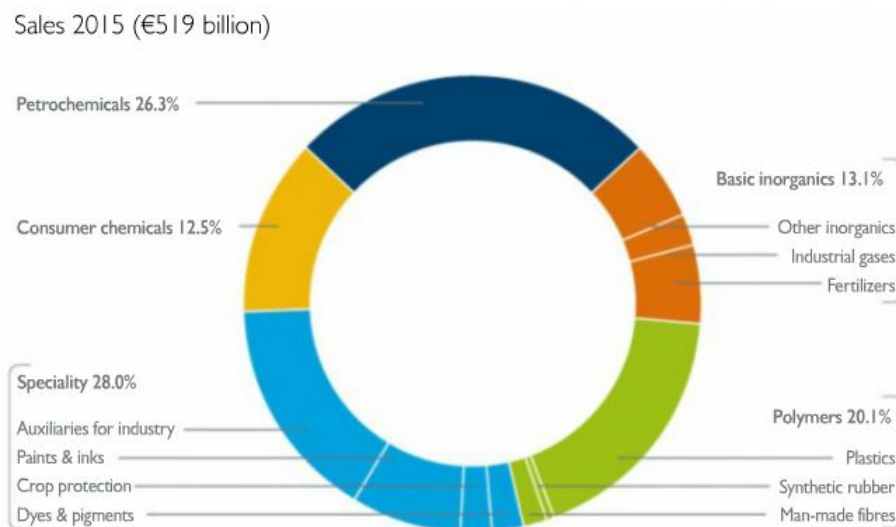


FIGURE 1.1 – Ventes de l'industrie chimique européenne en 2015 par secteur (Source : Cefic Chemdata International 2016)

du mélange, puis lors du stockage et de la préparation. La réaction éventuelle doit se produire précisément au moment où le produit remplit sa fonction d'usage (réactivité retardée).

Définition 1.1.1 — Formulation. Ensemble des opérations mises en œuvre lors du mélange ou de la mise en forme d'ingrédients (*matières premières*), souvent incompatibles^a entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa *fonction d'usage* (ex : laver du linge, soigner un malade, peindre une voiture, etc.).

^a. Nous considérerons par la suite que l'*incompatibilité* entre deux substances désigne leur non miscibilité.

R De manière simple, la formulation est la science des mélanges, de la coexistence de substances chimiques sans réaction.

Trois cas se présentent généralement :

- **Invention** : création d'une nouvelle formule ; travail de recherche et développement qui peut demander plusieurs mois. Les exigences du cahier des charges peuvent, en cours d'étude, être modifiées/négociées avec le client qui apporte son aide, ou le responsable produits/production.
- **Amélioration** d'une formule existante : celle-ci peut s'avérer nécessaire pour diverses raisons, telles que l'optimisation du rapport performances / prix, la substitution de matières premières (produit plus disponible par exemple), l'adaptation à la législation (suppression d'un constituant toxique, ou réduction de sa teneur). Dans le meilleur des cas, une dizaine d'essais permettent de trouver le bon compromis.
- **Adaptation** d'une formule : par exemple, une formule est utilisée en production dans une filiale étrangère, cependant une matière première n'est pas disponible ou autorisée, ou bien les matériels d'application sont différents des autres filiales, etc. (cahier des charges différent).

Deux catégories de matières premières sont distinguées, selon qu'elles sont directement destinées ou non à remplir la fonction d'usage.

Définition 1.1.2 — Matière active. Matière première permettant de remplir la fonction d'usage.

Définition 1.1.3 — Auxiliaire de formulation. Matière première permettant de rendre les matières actives compatibles entre elles, ou d'améliorer les performances du produit (rhéologie, conservation, prévention de la mousse, etc.).

L'une des règles d'or de la formulation est la recherche de *synergies* entre les matières premières. Il peut parfois résulter des effets surprenants du mélange de deux substances, difficiles à prévoir au regard de leurs propriétés individuelles. . .

Définition 1.1.4 — Synergie. Phénomène par lequel la combinaison de plusieurs facteurs permet d'obtenir un effet global plus grand que la somme des effets attendus si ces effets avaient agi indépendamment les uns des autres.

R L'effet de synergie peut être résumé mathématiquement par l'équation $1+1=3!$! On peut également faire une analogie avec la musique. Avec un seul instrument, on peut générer une mélodie. Avec un orchestre, on ne se contente pas d'ajouter plusieurs mélodies séparées : les musiciens travaillent ensemble pour mettre en valeur la même mélodie, et créer une expérience musicale riche.

1.1.2 La formulation dans l'industrie

Deux grands types de secteurs industriels sont directement liés à la formulation chimique :

- Industries de formulation : peintures, cosmétiques, adhésifs, détergents, etc.
- Spécialités chimiques : fabricants de matières premières.

Exemple 1.1.1 Quelques grands groupes industriels liés à la formulation :

- Peintures : PPG, Sherwin Williams, Akzo Nobel, Dupont.
- Adhésifs : 3M, MacTac, Henkel, Bostik.
- Cosmétiques : L'Oréal, Unilever, Procter & Gamble, Beiersdorff, Estee Lauder.
- Spécialités chimiques : BASF, Dow Chemical, Bayer, Dupont, Evonik.

1.2 Construire un cahier des charges

1.2.1 Objectifs et méthode de construction

Le cahier des charges est élaboré à partir des exigences du client et avec sa collaboration. Il est constitué de 3 volets principaux :

- Propriétés du produit recherché, ainsi que son mode d'utilisation. Il s'agit des performances techniques du produit livré (dans son conditionnement), ainsi que du produit en usage.
- Contraintes liées à la réglementation. Celles-ci englobent la protection de l'utilisateur et le respect de l'environnement. Elles conduisent à limiter la gamme des produits utilisables pour élaborer la formule.

LES SPECIALITES CHIMIQUES						
Matières filmogènes Latex Résines réactives	Pigments Colorants Blanc Coloré Nacré	Additifs sensoriels Parfum Arôme Edulcorant	Agents d'interface Emulsifiant Dispersant Mouillant	Agents rhéologiques Epaississant Gélifiant Texturant	Charges Carbonatée Silicatée	Stabilisants Anti-UV Biocide
LES INDUSTRIES DE FORMULATION						
Produits agroalimentaire Produit frais Boisson	Pharmacie Comprimé Gélule	Agrochimie Granulés Micoémulsions	Cosmétiques Parfums Crèmes Maquillages	Produits d'hygiène Shampooing Dentifrice	Détergents Lessive Liq. Vaiss.	Produits d'entretien Cire Gel WC
Lubrifiants Huile (moteur)	Photographie Pellicule Papier photo	Peinture et vernis Bâtiment Industrie	Encres Imprimerie Toner	Adhésifs Hot melt Colle epoxy	Bitumes En émulsion	Explosifs Dynamite TNT Poudre
Polymères techniques PVC Composite	Caoutchoucs Pneumatique joint	Verres Céramiques Verre plat optique	Matériaux de construction Ciment Béton	Carburants Combustibles Coke Essence	Textiles Teinture Apprêt	Papiers Papier Carton

FIGURE 1.2 – Secteurs industriels liés à la formulation (Source : AUBRY et SCHORSCH 1999).

- Contraintes économiques. Définies suite à une étude des produits existants (notamment produits concurrents) qui doit prendre en compte le prix des produits utilisés (prix matière), et les coûts de fabrication (prix process). Il faut également prendre en compte les contraintes économiques du client (prix de revient). Par exemple, un particulier cherchera un produit bon marché, ne nécessitant pas de matériel coûteux pour être appliqué. À l'inverse, un promoteur immobilier cherchera des produits rapides à appliquer, quitte à investir dans du matériel, de manière à réduire le temps de main d'œuvre.

Performances techniques	
<i>Produit livré :</i>	Caractéristiques liées au stockage Préparation Mise en œuvre
<i>Produit en usage :</i>	Performances attendues pour le produit appliqué
Contraintes réglementaires	
<i>Protection de l'utilisateur</i>	
<i>Protection de l'environnement</i>	
Contraintes économiques	
<i>Prix du produit</i>	
<i>Prix de revient</i>	Intègre les coûts liés à l'utilisation (application, machines, etc.)

TABLE 1.1 – Structure d'un cahier des charges

1.2.2 Un exemple : une peinture pour marquage routier

Performances techniques	
<i>Produit livré :</i>	Stockage : Absence de sédimentation Pas d'apparition de moisissures — Résistance au gel Préparation : Peinture prête à l'emploi Homogénéisation facile par mélange
<i>Produit en usage :</i>	Mise en œuvre : Applicable au pistolet airless — Séchage air rapide Bonne adhérence sur le bitume — Résistance à l'abrasion sèche Résistance aux intempéries — Bon pouvoir couvrant Réflexion de la lumière
Contraintes réglementaires	
<i>Protection de l'utilisateur :</i>	Faible taux de solvants aromatiques Pas de solvant chloré
<i>Protection de l'environnement :</i>	Conforme à la législation sur les COV
Contraintes économiques	
<i>Prix du produit</i>	Prix inférieur à 3 euros/kg
<i>Prix de revient</i>	Applicable en une couche

TABLE 1.2 – Structure d'un cahier des charges

Le cahier des charges devra être traduit quantitativement, en établissant les procédures de tests permettant de valider le produit.

Exercice 1.1 Proposer un cahier des charges pour les produits suivants : poudre à laver le linge, colle pour étiquette sur bouteille d'eau, encre pour paquet de chips, vernis pour terrasse en bois, mascara. ■

1.3 Principes de formulation et matières premières

La nature et la qualité des matières premières utilisées dépendent beaucoup du type de produit. On détaillera ici les domaines suivants :

- cosmétiques ;
- filmogènes : peintures, vernis, encres et adhésifs ;
- détergents ;
- produits pharmaceutiques ;
- produits agroalimentaires ;
- matériaux.

R Concernant les méthodes de formulation, nous nous limiterons à la définition de quelques paramètres importants, les techniques de formulation spécifiques aux différents produits étant développées dans d'autres chapitres.

1.3.1 Cosmétiques

Définition 1.3.1 — Produit cosmétique. Substance ou mélange destiné à être mis en contact avec diverses parties superficielles du corps humain (épiderme, cheveux, ongles, dents, etc.) en vue de les nettoyer, protéger, parfumer, et / ou de modifier leur aspect.

On distingue 4 grandes classes de produits cosmétiques :

- produits capillaires ;
- produits d'hygiène et de soins ;
- produits de maquillage ;
- parfumerie alcoolique.

La législation européenne indique la liste des matières premières utilisables et exige un *dossier de sécurité* pour chaque produit cosmétique. La nomenclature utilisée pour les ingrédients cosmétiques est définie par le dictionnaire INCI ou *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*.

- R** La nomenclature INCI exige que tous les ingrédients constitutifs de la formule soient détaillés sur le conditionnement dans l'ordre décroissant de leur concentration. Toutefois, les ingrédients dont la concentration est inférieure à 1 % peuvent être listés dans le désordre.

Constituants

Leurs constituants sont les suivants :

- **Produit actif (ou principe actif)** : matière première qui apporte son efficacité au produit cosmétique. Il détermine sa nature et sa cible. Exemples : agent hydratant pour une crème hydratante, absorbant UV pour une crème solaire, pigment pour un vernis à ongles.
- **Véhicule ou excipient** : support du principe actif. Il permet par exemple de moduler la pénétration de l'actif à travers la peau. Il peut également avoir un rôle de protection. Exemple : mélange résine-solvants pour un vernis à ongles.
- **Additifs ou adjuvants** : substances ajoutées en petite quantité pour améliorer certaines propriétés. Exemple : conservateurs, stabilisants, parfums, colorants.

Notion d'extrait sec

Il indique, pour une formule ou une matière première, sa teneur en matière sèche. L'extrait sec peut être massique ou volumique.

$$ES_m(en\%) = \frac{m_{sèche}}{m_{totale}} \quad (1.1)$$

$$ES_V(en\%) = \frac{V_{sec}}{V_{total}} \quad (1.2)$$

- R** Le prix des matières premières étant calculé en masse, on utilise surtout l'extrait sec massique. Ainsi, lorsqu'on ne précise pas si l'extrait sec est massique ou volumique, on considèrera par défaut qu'il s'agit d'un extrait sec massique.

Exemple de formule

■ **Formule 1.1 — Shampoing.** Les shampoings ont pour fonction de nettoyer la chevelure et le cuir chevelu. Ils doivent laisser la chevelure souple, douce, brillante, facile à coiffer.

Ils ne doivent pas modifier le pH du cuir chevelu (pH 6 environ). Ils ne doivent pas irriter les yeux et être facilement rinçables. Voici la formule d'un shampoing classique :

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (%)</i>
Aqua	Eau purifiée	QS ²
Sodium laureth sulfate	Lauryléther sulfate de sodium ; tensioactif anionique ; ES=28%	26
Sodium lauryl sulfate	Dodécyle sulfate de sodium (SDS) ; tensioactif anionique ; ES=30%	10
Cocoamidopropyl bétaine	Bétaine de cocamidopropyle (CAPB) ; tensioactif amphotère ; ES=100 %	8
Sodium chloride	Chlorure de sodium ; épaississant	3
Polyquaternium-10	Polymère cellulosique cationique ; conditionneur	0.5
Méthylparaben	4-hydroxybenzoate de méthyle ; conservateur	0.1
Propylparaben	4-hydroxybenzoate de propyle ; conservateur	0.1
Tetrasodium EDTA	Agent séquestrant	0.1
Citric acid	Acide citrique ; régulateur de pH	QSP ³ pH=6
Fragrance	Parfum	QS

Remarques sur la formule :

- Le tensioactif amphotère (CAPB) est un tensioactif plus doux que les tensioactifs anioniques. Il est souvent utilisé pour réduire leur effet décapant. On les retrouve en plus grande quantité dans les shampoings pour usage fréquent et les shampoings pour bébés, car il est également moins agressif pour la peau et les yeux.
- Les conservateurs de la famille des parabènes sont souvent utilisés en combinaison (méthylparaben et propylparaben).
- L'agent séquestrant permet de complexer les cations présents dans le milieu et susceptibles d'oxyder les matières grasses. Il joue donc en quelque sorte le rôle d'un conservateur.
- Le conditionneur permet de remettre le cheveu « en condition » normale après un décapage. C'est une substance filmogène capable de former un film protecteur en surface du cheveu. De plus, par les charges positives qu'il amène, il crée des forces de répulsion électrostatique rendant plus facile le démêlage du cheveu. Il peut être utilisé dans les après-shampoings ou les shampoings « 2 en 1 ».
- Pour obtenir un shampoing pour cheveux secs, on peut compléter la formule par des additifs surgraissants : huile de vison, huile de ricin, lécithine.
- Pour obtenir un shampoing pour cheveux gras, on peut utiliser des actifs soufrés susceptibles de réguler la sécrétion sébacée, comme la carboxyméthylcystéine.

■

Exercice 1.2 Analyse de la formule 1.1.

1. Identifier les produits actifs, les excipients et les additifs dans cette formule.

2. Quantité suffisante pour compléter à 100%.

3. Quantité suffisante pour (peut être négligé dans les calculs).

2. Calculer l'extrait sec de cette formule.
3. Afin de formuler un shampoing pour bébé, on souhaite ramener la part du tensioactif amphotère à 75 % des tensioactifs présents dans la formule, sans modifier l'extrait sec total, ni le rapport massique des deux tensioactifs anioniques. Indiquer la nouvelle composition centésimale de la formule.

1.3.2 Produits filmogènes

Les principaux produits filmogènes sont les peintures, les vernis, les encres, et les adhésifs. Leur rôle est de former sur un support (également appelé *subjectile*) un film protecteur et / ou décoratif (peintures, encres, vernis) ou bien un joint entre deux subjectiles (adhésifs, mastics).

R Il existe également des produits filmogènes dans d'autres secteurs que ceux cités ci-dessus, notamment dans les cosmétiques (mascara, crème à épiler, etc.), dans l'agroalimentaire (produits de glaçage), ou encore en pharmaceutique (gélules, suppositoires, etc.).

Constituants

Leurs constituants sont les suivants :

- Liant : Il s'agit du constituant essentiel puisque c'est lui qui permet de former un film (on parle également de *matière filmogène*). C'est le liant qui confère au produit sa cohésion et son adhésion. Il lui donne également son nom (acrylique, cellulosique, polyuréthane, etc.).
- Pigment : substance solide, minérale ou organique, permettant d'apporter de l'opacité et éventuellement de la couleur. Le pigment le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2), de couleur blanche.
- Charge : substance solide, généralement moins onéreuse que le pigment, mais ne permettant pas d'apporter d'opacité. Son rôle, autrefois limité à diminuer le coût du produit, peut être d'améliorer la résistance mécanique (ex : silice) ou de diminuer le brillant.
- Solvant ou diluant : si le liant est réellement solubilisé, il s'agit d'un solvant, s'il est dispersé, il s'agit d'un diluant (l'eau le plus souvent).
- Additifs : matières premières ajoutées en faible quantité dont le rôle est d'apporter des propriétés particulières. Ex : antimousses, épaississants, agents de conservation, etc.
- Colorants : substances colorées qui à la différence des pigments n'apportent aucune opacité.

R Les pigments et charges constituent ce que l'on appelle les *pulvérulents* (il s'agit de poudres). Nous verrons que la quantité de pulvérulents dans une formule détermine un grand nombre de propriétés du film (voir la notion de CPV, dans le chapitre sur les propriétés optiques).

Les adhésifs sont en général formulés sans pigments. Un vernis peut être coloré, mais il doit rester translucide (il est alors formulé avec des colorants ou bien des quantités très faibles de pigments). La différence entre une encre et une peinture réside avant tout

dans les épaisseurs de films. Alors que le film sec d'une peinture est compris entre 50 et 200 microns, il est de l'ordre de 10 microns pour une encre. Le temps de séchage est une autre différence essentielle. Alors qu'une peinture peut nécessiter un séchage de plusieurs heures, une encre est en général sèche en moins d'une seconde.

Notions de CPV et CPVC

La *concentration pigmentaire volumique* est la grandeur fondamentale pour formuler des peintures et des encres. Contrairement à ce que laisse entendre sa dénomination, elle ne rend pas compte de la concentration en pigments, mais de l'ensemble {pigments + charges}.

$$CPV(en\%) = \frac{V_{pulvérulents}}{V_{pulvérulents} + V_{liantsec}} \quad (1.3)$$

La CPV d'une formule permet de déterminer son domaine d'utilisation comme l'indique le tableau 1.3.

CPV (%)	Domaine d'utilisation
0	Vernis
0 à 5	Lasures et vernis teintés
15 à 20	Laques
35 à 50	Peintures satinées
50 à 60	Peintures mates
60 à 80	Apprêts et enduits

TABLE 1.3 – Structure d'un cahier des charges

Exemple de formule

■ **Formule 1.2 — Peinture murale acrylique.** Les peintures murales grand public doivent être couvrantes, agréables à appliquer tout en évitant les coulures et les projections. Elles doivent contenir le moins de COV possible de manière à préserver l'utilisateur ainsi que l'environnement. Suivant la valeur de leur CPV, elles seront brillantes, satinées ou mates.

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (g)</i>
Copolymère styrène-acrylique en dispersion aqueuse	Liant ; ES = 48 % ; densité sèche : 1,12	230
Dioxyde de titane	Pigment blanc ; densité sèche : 4,1	50
Carbonate de calcium	Charge ; densité sèche : 2,7	25
Talc	Charge ; densité sèche : 2,7	10
Hexylène glycol	Agent de coalescence	5
Polyacrylate de sodium	Dispersant	1
Copolymère polyéther-siloxane	Antimousse	2
Polyuréthane modifié hydrophobiquement	Epaississant	2
Dérivé de l'isothiazolinone	Biocide (agent de conservation)	0.2
Eau	Milieu de dispersion	160

Remarques sur la formule :

- La plupart des peintures grand public sont aujourd'hui des peintures à l'eau. Cependant, pour certaines utilisations (dans l'industrie notamment), il n'est pas possible de remplacer les peintures solvantées. Il existe également d'autres solutions, comme la peinture en poudre.
- L'agent de coalescence est un additif permettant une bonne formation de film à température ambiante. C'est un solvant volatil du copolymère-styrène acrylique. Une quantité insuffisante d'agent de coalescence entraînerait des craquelures.
- Le dispersant permet de stabiliser la dispersion de pigments et de charges. Il crée des forces répulsives destinées à empêcher le phénomène de *floculation* (formation d'agglomérats).
- Il est possible de colorer par la suite cette base blanche par adjonction de concentrés pigmentaires.

■

Exercice 1.3 Analyse de la formule 1.2.

1. Calculer l'extrait sec, ainsi que la CPV de cette formule.
2. La peinture étant trop onéreuse pour être commercialisée en grande surface, on décide de diminuer de 50 % la masse de dioxyde de titane. Déterminer une nouvelle formule possible, sachant que l'on souhaite maintenir la valeur de la CPV.
3. Quel type d'additif pourrait être pertinent pour pouvoir appliquer cette peinture sur des radiateurs ? Pour pouvoir l'appliquer en extérieur ?

■

1.3.3 Détergents

Définition 1.3.2 — Détergence. La détergence consiste à enlever les salissures adhérant à la surface d'un solide et à les maintenir en suspension pour éviter leur redéposition.

Constituants

La composition des détergents dépend beaucoup du type de surface à nettoyer (sol, textile, vaisselle, etc.), ainsi que de la nature des salissures à éliminer. Néanmoins, on peut indiquer la composition générale suivante :

- Tensioactifs : c'est ici la matière active qui assure la détergence.
- Additifs : conservateurs, parfums, azurants optiques (apportent de la blancheur aux textiles), assouplissants, etc.
- Eau : les détergents sous forme liquide sont principalement constitués d'eau.

L'étude détaillée des tensioactifs sera abordée dans le chapitre consacré à la stabilisation des émulsions. Nous pouvons néanmoins citer ici les 4 grandes familles, ainsi que quelques propriétés générales en lien avec leur utilisation comme détergents :

Famille	Exemples	Propriétés générales
Anioniques	Sels d'acides gras (savons) Alkylbenzènes sulfonates Dodécyle sulfate de sodium (SDS ou sodium laurylsulfate) Lauryléther sulfate de sodium (sodium laurethsulfate)	Bon pouvoir détergent Mousse abondante Irritants pour la peau
Cationiques	Sels d'amines quaternaires	Efficacité plus faible que les anioniques Action antimicrobienne Irritants
Amphotères	Cocoamidopropylbêtaïne (CAPB)	Bon pouvoir moussant Très bonne compatibilité avec la peau Moins détergents que les anioniques
Non ioniques	Alcools gras éthoxylés (AGE) Cocoamide DEA	Peu moussants Très bonne compatibilité avec la peau Neutralisent l'effet irritant des anioniques

Exemple de formule

■ **Formule 1.3 — Lessive en poudre pour lave-linge.** Une lessive à laver le linge doit être efficace : élimination des salissures, décoloration des taches, tout en préservant la souplesse du textile. Elle doit apporter au linge une odeur agréable après lavage. En machine, elle ne doit pas mousser.

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (%)</i>
Alkylbenzène sulfonate de sodium	Tensioactif anionique	12,6
Alcool gras éthoxylé (AGE)	Tensioactif non ionique	2
Savon	Tensioactif anionique	1
Protéase, lipase, cellulase	Enzymes	1,2
Distyrylbiphényle (DSBP)	Azurant optique	0,2
Perborate de sodium	Décolorant	10
Tétraacétylènediamine (TEAD)	Activateur du perborate de sodium	4
Tripolyphosphate de sodium	Anticalcaire	27
Silice hydrophobée	Antimousse	0,6
Silicate de sodium	Alcalinisant, anticalcaire	7
Carbonate de sodium	Alcalinisant, anticalcaire	12
Argile (bentonite)	Adoucissant	13
Parfum		0,6
Eau	Assure la cohésion de la poudre	6,9

Remarques sur la formule :

- Les enzymes permettent de dégrader les salissures d'origine naturelle (café, tomate, sang, etc.).
- L'azurant optique permet d'apporter au linge un blanc éclatant en compensant le jaune du textile.
- Les phosphates, tel que le tripolyphosphate de sodium, sont responsables de la prolifération des algues lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées. C'est pourquoi ils sont interdits en France depuis 2007. Ils sont désormais remplacés par d'autres composés, comme les zéolithes.

■

1.3.4 Autres secteurs

Industrie pharmaceutique

Définition 1.3.3 — Pharmacie galénique. Art de préparer un principe actif pour le rendre administrable au patient sous une forme qualifiée de galénique (comprimé, gelule, sirop, solution injectable, suppositoire, etc.). La pharmacie galénique s'intéresse aux procédés de pulvérisation, granulation, enrobage, dessiccation, lyophilisation, tamisage, compression, etc.

Les constituants d'un produit pharmaceutique sont les suivants :

- Produit actif : il s'agit du médicament en lui-même (ex : aspirine).
- Excipient : substance destinée à conférer une consistance donnée, ou d'autres caractéristiques physiques ou gustatives particulières, au produit final, tout en évitant toute interaction, particulièrement chimique, avec le principe actif.

Les constituants d'un produit pharmaceutique doivent avoir une innocuité parfaite, dans la gamme des concentrations utilisées. La *pharmacopée* (européenne ou internationale) est un recueil officiel des matières premières autorisées pour la fabrication des médicaments.

■ **Formule 1.4 — Sirop de paracétamol.** La principale difficulté est ici que le paracétamol est insoluble dans l'eau. Il est donc nécessaire d'obtenir cette solubilité à l'aide d'adjuvants, afin de faciliter son action (biodisponibilité). Par ailleurs, celui-ci doit être bien toléré, et avoir un goût agréable.

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (%)</i>
Paracétamol	Principe actif	2,5
Polyéthylène glycol (PEG)	Solubilisant	11
Sorbitol	Solubilisant et édulcorant	3
Sucrose	Édulcorant	30
Methyl hydroxybenzoate	Conservateur	0,15
Propyl hydroxybenzoate	Conservateur	0,03
Benzoate de sodium	Conservateur	0,15
Acide citrique	Acidifiant	0,07
Azurobine (E122)	Colorant alimentaire rouge	2,5
Arôme fraise		0,6
Eau purifiée	Milieu de dilution	50

Remarques sur la formule :

- Le paracétamol formulé ici est un paracétamol à 2,5 % (250mg/10mL).
- Le sorbitol est un polyol dont la molécule contient 6 groupes -OH. Il est également possible d'employer du glycérol pour obtenir le même effet solubilisant et édulcorant. Ces deux composés sont par ailleurs très utilisés dans les cosmétiques pour leur propriétés humectantes.

■

Agroalimentaire

En formulation de produits agroalimentaires, on distingue également produits « actifs » (matières premières de base) et divers adjuvants, que l'on peut classer comme suit :

- matières premières de base.
- émulsifiants : permettent de stabiliser les émulsions.
- épaississants et gélifiants.
- autres additifs : acidifiants, colorants, arômes, conservateurs.

■ **Formule 1.5 — Soupe instantanée.** Les qualités gustatives des produits alimentaires commerciaux sont assurées par les matières premières de base. Mais d'autres qualités sont exigées par le client : facilité d'utilisation (dissolution rapide dans l'eau), aspect, consistance et durée de conservation. La formule suivante correspond à une préparation de 30 % de soupe instantanée mélangée à 70 % d'eau bouillante.

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (%)</i>
Légumes	Matière de base	8
Huile végétale	Matière de base	5
Sel	Matière de base	2
Monostéarine (E471)	Émulsifiant	2
Amidon de maïs	Épaississant	5
Glutamate monosodique (E621)	Exhausteur de goût	3,5
Orthophosphate de potassium	Régulateur d'acidité	0,5
Jaune de quinoléine (E104)	Colorant alimentaire	2
Sucrose	Édulcorant	1
Arômes		1
Eau	Milieu de dilution	70

Remarques sur la formule :

- La monostéarine est un monoglycéride, plus précisément un ester du glycérol et de l'acide stéarique. C'est un tensioactif qui joue le rôle d'émulsifiant (il permet de former une émulsion entre l'eau et la phase grasse).

■

Matériaux

Un grand nombre de matériaux fabriqués industriellement sont en réalité des produits formulés. Tels sont par exemple les bétons, le verre, ou les matières plastiques. On y trouve encore une matière principale, et différents adjuvants permettant d'augmenter leur durabilité, ou leurs qualités mécaniques.

■ **Formule 1.6 — Béton.** Un *mortier* correspond à un mélange de ciment, sable et gravillons. Le mélange du mortier avec l'eau s'appelle le *gâchage*, et conduit à la formation de béton. On peut également y adjoindre différents adjuvants.

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (%)</i>
Ciment	Liant hydraulique	14,5
Sable		35,5
Gravillons		41
Eau		8
Fluidifiant		0,2
Retardateur de prise		0,5
Antigel		0,3

Remarques sur la formule :

- Un liant hydraulique est une substance qui a la propriété de durcir avec l'eau.
- Le fluidifiant permet de faciliter la mise en œuvre du béton sur chantier.
- Le retardateur permet d'augmenter le temps durant lequel le béton peut être transporté et travaillé.

■

2. Les milieux dispersés

Tout le monde sait que l'eau et l'huile ne veulent pas se mélanger. Introduites dans un même récipient, elles forment deux phases distinctes. On peut toujours « forcer » leur union par agitation mécanique (figure 2.1), l'une des deux se trouve alors dispersée sous forme de fines gouttelettes dans l'autre ... Mais très rapidement les deux liquides se séparent à nouveau !

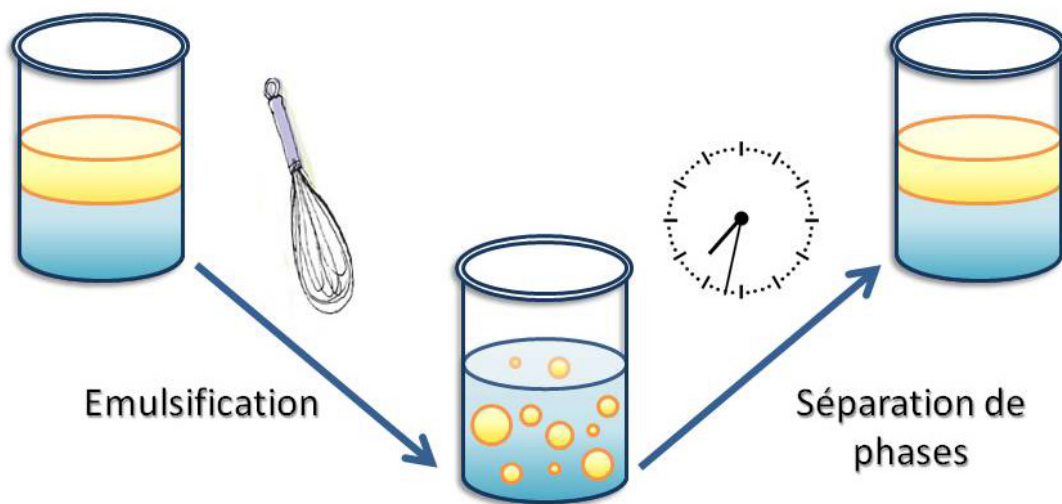


FIGURE 2.1 – Dispersion de l'huile dans l'eau

Que devient l'énergie fournie lors de l'agitation ? Celle-ci est utilisée pour augmenter la surface de contact entre les deux liquides : un calcul rapide permet d'estimer que l'on multiplie cette surface par 1000, voire plus selon l'agitation ! L'énergie fournie par le travail d'agitation a donc été emmagasinée par le système sous forme d'*énergie de surface*¹. Or, un système qui possède beaucoup d'énergie est très instable : il tend à reprendre son état initial, qui minimise la surface de contact ...

1. Pour plus de détails sur cette notion, voir le chapitre sur le phénomène de mouillage.

L'eau et l'huile sont dits *immiscibles*, ou encore *incompatibles* entre elles. Or, la formulation est « l'art de gérer les incompatibilités² » : la plupart des formules font en effet intervenir des matières premières incompatibles qu'il faut pourtant faire cohabiter de manière à obtenir un produit homogène. Quelle est la cause de ces incompatibilités ? Quelles solutions met-on en œuvre pour les vaincre ?

2.1 Qu'est-ce qu'un milieu dispersé ?

2.1.1 Propriétés générales

Définition 2.1.1 — Milieu dispersé. Système dans lequel une phase est dispersée sous la forme de particules ayant une taille typique de l'ordre du micromètre, dans une autre phase dans laquelle elle est immiscible (phase dispersante, phase continue ou milieu de dispersion).

En apparence, un milieu dispersé semble *homogène*. Il est le plus souvent opaque, en raison du phénomène de diffusion de la lumière par les particules. Cependant, il est *hétérogène* à l'échelle microscopique, les deux substances occupant deux phases distinctes (voir figure 2.2).

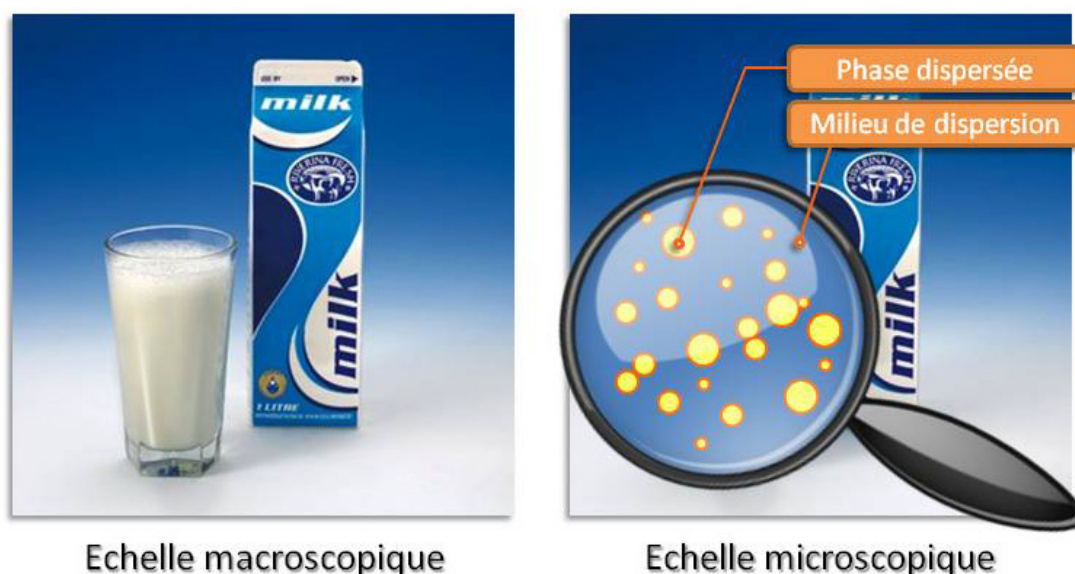


FIGURE 2.2 – L'aspect du lait à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique

2.1.2 Différents types de milieux dispersés

Suivant la nature de la phase dispersée et du milieu de dispersion, les milieux dispersés prennent des noms différents :

2. SCHORSCH 2000, p.22.

Composants	Type de dispersion	Exemples
Liquide dans liquide	Emulsion	Mayonnaise, lait de toilette
Solide dans liquide	Suspension	Encre, dentifrice
Gaz dans liquide	Mousse	Mousse à raser
Liquide dans solide	Emulsion solide	Beurre, crème glacée
Solide dans solide	Suspension solide	Plastique coloré, verre teinté
Gaz dans solide	Mousse solide	Mousse d'isolation
Liquide dans gaz	Aérosol	Brouillard
Solide dans gaz	Aérosol solide	Fumée
Gaz dans gaz		

R Quelques précisions sur le tableau précédent :

- Il n'existe pas de dispersion gaz-gaz, car deux gaz sont toujours miscibles.
- Une *pâte* est une suspension de haute concentration.
- Les produits formulés font souvent intervenir plus de deux phases. Par exemple, dans une peinture « glycéro³ » en phase aqueuse, le milieu de dispersion est l'eau. Les phases dispersées sont le liant liquide (qui forme donc une émulsion avec l'eau) et les pulvérulents, solides (qui forment donc une suspension avec l'eau).

Définition 2.1.2 — Latex. Cas particulier de dispersion pour laquelle la phase dispersée est un polymère et le milieu de dispersion est l'eau. Un latex est obtenu par une réaction de polymérisation en émulsion (voir chapitre suivant).

Définition 2.1.3 — Colloïde ou système colloïdal. Milieu dispersé pour lequel la taille des particules est comprise entre 1 nm et 1 μm (on parle alors de domaine colloïdal).



FIGURE 2.3 – Bloc d'aérogel dans la main d'une personne

Les systèmes colloïdaux les plus fréquents sont les suivants :

3. Peinture glycérophthalique, appartenant à la famille des alkydes (voir chapitre sur les matières filmogènes).

Composants	Nom du colloïde	Exemples
Liquide dans liquide	Emulsion colloïdale	Lait
Solide dans liquide	Sol (ou dispersion colloïdale)	Boue
Liquide dans solide	Gel	Gel coiffant
Gaz dans solide	Aérogel	Voir figure 2.3

2.2 Instabilité des milieux dispersés

Aucun milieu dispersé n'est réellement stable. Cette instabilité est le premier problème que doit résoudre le formulateur. Pour espérer stabiliser une dispersion, il est nécessaire de connaître les phénomènes risquant de la conduire à l'état le plus stable (rupture de phase) ainsi que les causes de cette instabilité.

2.2.1 La rupture de phase

Le type de rupture de phase dépend essentiellement de la nature de la dispersion. La figure 2.4 indique les phénomènes susceptibles de se produire dans le cas d'une émulsion :

- Coalescence : les gouttelettes ont tendance à se réunir pour en former de plus grosses, de manière à réduire la surface de contact entre les deux liquides, et donc l'énergie de surface.
- Crémage : la phase huileuse, moins dense que l'eau, migre vers la surface (si la phase dispersée est la plus dense, on aura au contraire une sédimentation).

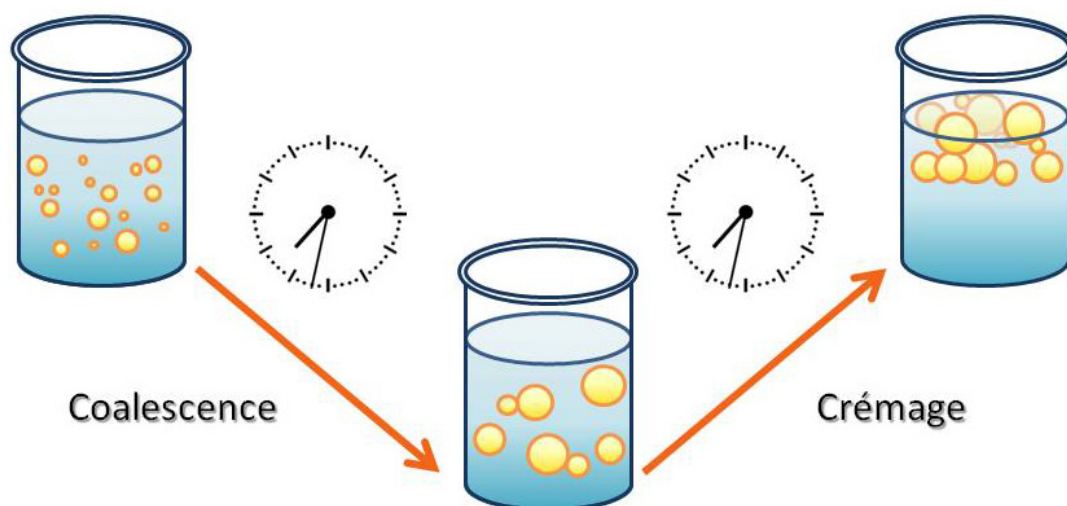


FIGURE 2.4 – Séparation de phase dans le cas d'une émulsion

Dans le cas d'une suspension, les particules solides ne pouvant fusionner les unes dans les autres, on observe un autre type de séparation de phases (figure 2.5) :

- Flocculation : agglomération des particules en suspension pour former des particules plus grosses, appelées agglomérats.
- Sédimentation : les agglomérats, plus volumineux que les particules, migrent vers le fond du récipient sous l'effet de la gravité.

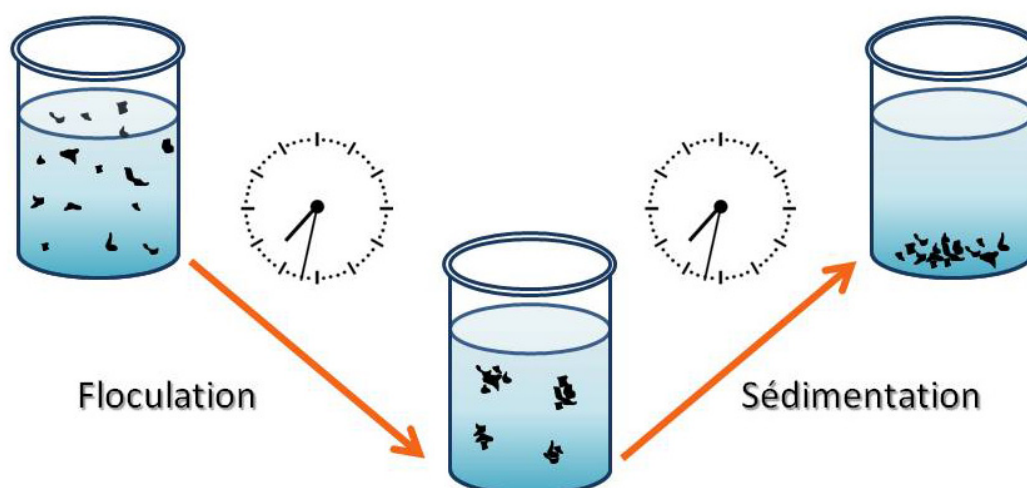


FIGURE 2.5 – Séparation de phase dans le cas d'une suspension

À l'origine des phénomènes de séparation de phase, il y a donc toujours un phénomène d'attraction des particules. C'est à ces forces attractives que nous allons maintenant nous intéresser.

2.2.2 Les forces intermoléculaires, causes de l'instabilité

Liaisons chimiques / liaisons physiques

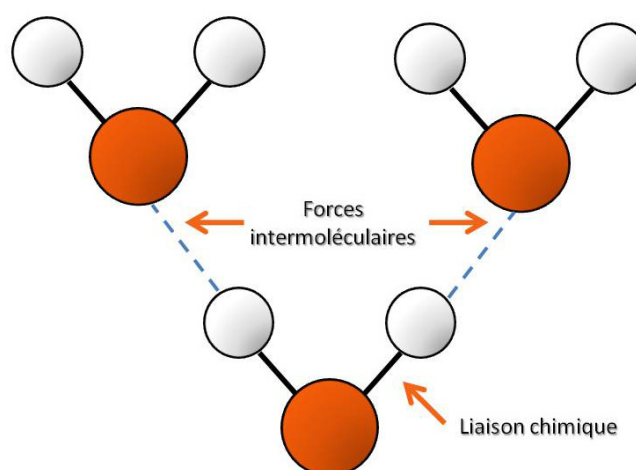


FIGURE 2.6 – Liaisons physiques et liaisons chimiques dans le cas de l'eau

Les forces liant les atomes dans les molécules sont appelées *liaisons chimiques*. L'énergie nécessaire pour casser une telle liaison est appelée *énergie de liaison*.

Exemple 2.2.1 L'énergie de la liaison covalente O-H est de 463 kJ/mol.

Les forces d'interaction qui s'exercent entre les molécules sont appelées *liaisons physiques*, ou *forces intermoléculaires*. Ce sont des forces attractives impliquant 2 molécules

ou plus.

Exemple 2.2.2 L'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau est de 20 kJ/mol.

- R** Pour des petites molécules, les liaisons physiques sont généralement moins intenses que les liaisons chimiques. Cependant, dans le cas des polymères, celles-ci deviennent comparables.
- R** L'intensité des interactions moléculaires dans un liquide peut être mesurée par sa température d'ébullition.

On distingue trois types principaux de forces intermoléculaires :

- Force de polarisation ;
- Force de dispersion de London ;
- Liaison hydrogène.

Toutes ces forces sont d'origine électrostatique (voir points suivants). Notons également que la *force de Van der Waals* correspond à la somme des deux premiers termes, soit en termes énergétiques :

$$E_{VDW} = E_{polarisation} + E_{dispersion} \quad (2.1)$$

Polarisation

Soit l'exemple de la molécule de chlorure d'hydrogène : HCl. Les électrons de la liaison covalente sont *déplacés* vers l'atome de chlore, plus *électronégatif* que l'hydrogène. Il y a donc un *excès de charge négative* (noté δ^-) sur l'atome de chlore, et un *déficit* (noté δ^+) sur l'atome d'hydrogène. On dit que la liaison covalente H – Cl est *polarisée*. On dit également que la molécule HCl est *polaire*, c'est-à-dire que c'est un *dipôle électrostatique permanent*.

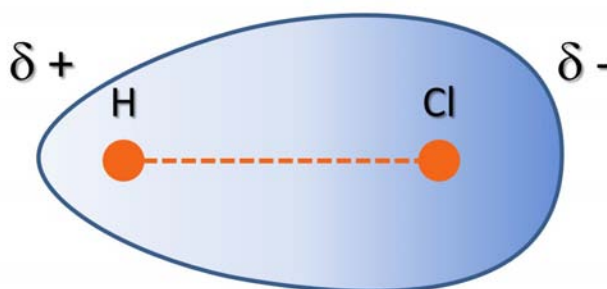


FIGURE 2.7 – Représentation du nuage électronique de la molécule HCl (la densité électronique est ici représentée par la couleur : plus foncée pour les densités électroniques plus importantes).

Par conséquent, lorsque deux molécules de chlorure d'hydrogène sont suffisamment proches, elles sont attirées par des forces électrostatiques, semblables à celles qui s'exerceraient entre deux aimants. On parle alors d'*interaction dipôle permanent-dipôle permanent*. L'attraction sera d'autant plus forte que le moment dipolaire des molécules sera important.

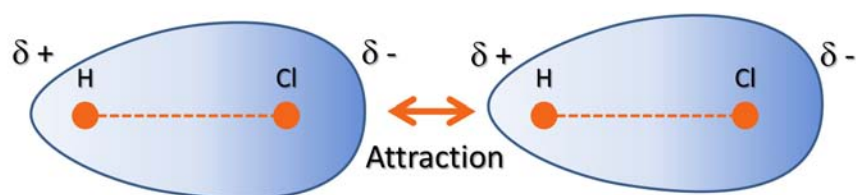


FIGURE 2.8 – Interaction dipôle permanent-dipôle permanent

Une telle attraction peut également s'exercer entre deux molécules différentes dont l'une des deux seulement est polaire. Imaginons qu'une molécule HCl s'approche d'une molécule de dichlore Cl_2 , qui elle est apolaire. Le nuage électronique de cette dernière va alors être perturbé par la présence du dipôle HCl : sa déformation va générer un moment dipolaire. Le dichlore est alors appelé *dipôle induit*.

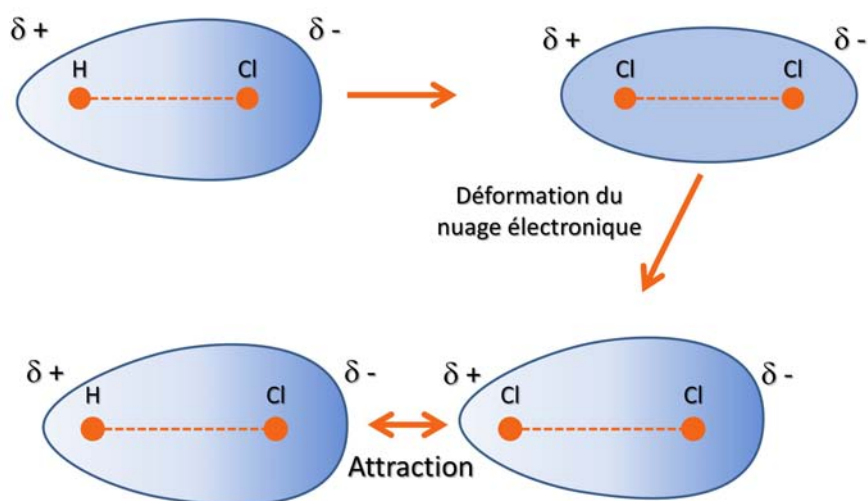


FIGURE 2.9 – Interaction dipôle permanent-dipôle induit

Dispersion (force de London)

Comment expliquer que deux molécules apolaires (deux molécules de dichlore par exemple) s'attirent également, même sans la présence d'une molécule polaire ? En réalité, la répartition du nuage électronique autour des noyaux n'est pas statique mais dynamique. Il y a des fluctuations très rapides du moment dipolaire, si bien que la molécule $\text{Cl}-\text{Cl}$ n'est apolaire qu'*en moyenne* (les fluctuations se compensent dans le temps). Alors, lorsqu'on approche deux molécules apolaires l'une de l'autre, il y a de fortes chances qu'à un moment une légère fluctuation du moment dipolaire de l'une induise un moment dipolaire chez l'autre. Ce nouveau moment dipolaire va à son tour accentuer la polarisation de la première molécule, et ainsi de suite.

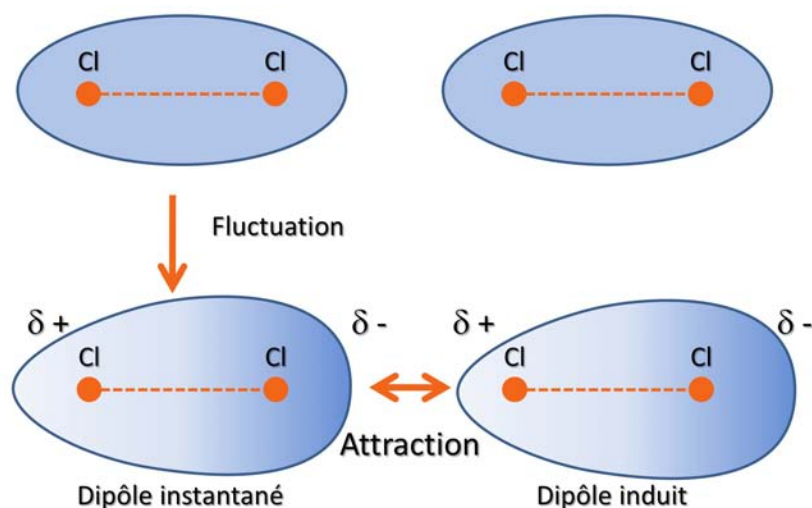


FIGURE 2.10 – Force de dispersion de London

3 facteurs importants influent sur la force de London :

- La taille des molécules : plus les molécules sont volumineuses, plus elles interagissent.
- La surface de contact entre les molécules : plus la surface est grande, plus elles interagissent.
- La distance entre les molécules : plus la distance est courte, plus elles interagissent.

Liaison hydrogène

Pour que s'établisse une liaison hydrogène, il faut :

- Un donneur de liaison hydrogène : sa molécule doit comporter un *atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif* (oxygène O, azote N, fluor F).
- Un accepteur de liaison hydrogène : une molécule comportant des hétéroatomes (O, N, F, S) *porteurs de doublets non liants*.

R Un même composé chimique peut être à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène (ex : eau, ammoniac, etc.).

Lorsque ces deux conditions sont réunies, le déficit de charge négative de l'hydrogène du donneur est partiellement compensé par un doublet non liant de l'accepteur. Il faut également noter que la liaison hydrogène est directive : elle impose un alignement entre l'hydrogène du donneur, l'hétéroatome lié à l'hydrogène et l'hétéroatome de l'accepteur portant le doublet non liant (voir figure 2.11).

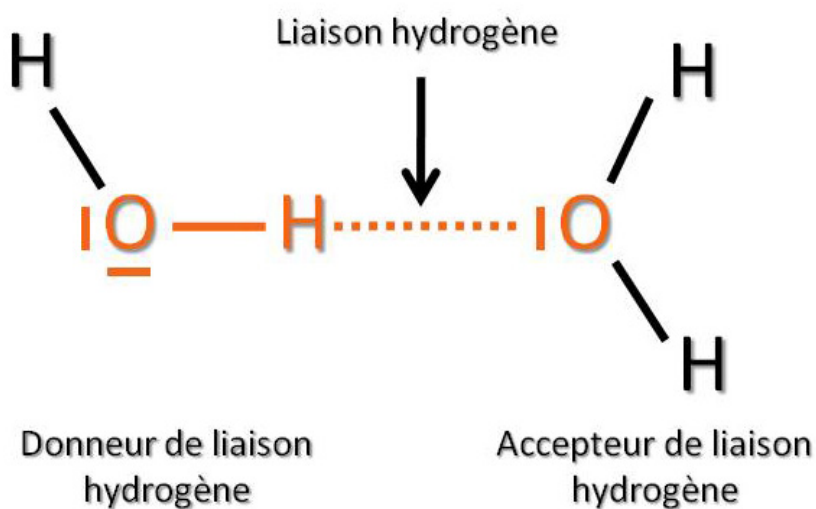


FIGURE 2.11 – Liaison hydrogène formée entre deux molécules d'eau

Notons enfin qu'une liaison hydrogène est environ dix fois plus intense qu'une liaison de Van der Waals (pour des petites molécules), et environ dix fois moins intense qu'une liaison chimique.

3. Stabilisation des milieux dispersés

Les méthodes de stabilisation des milieux dispersés sont très variables. Elles dépendent du type de milieu dispersé (suspension, émulsion, etc.), du milieu de dispersion (phase aqueuse ou phase solvant, pH, salinité, etc.), des constituants de la formule, ainsi que de l'utilisation prévue pour le produit formulé. Le but de ce chapitre est de décrire plusieurs méthodes permettant d'obtenir une formulation homogène et stable.

3.1 Formulation des suspensions

Exemple 3.1.1 Suspensions utilisées en formulation :

Produit	Phase dispersée	Milieu de dispersion
Pâte dentifrice	acide silicique (abrasif)	eau
Crème solaire	dioxyde de titane	eau
Peinture	dioxyde de titane	eau
Encre grasse	pigment	solvant organique
Pâte à crêpe	farine	lait

3.1.1 Influence du milieu sur la stabilité

Dans cette section, nous évoquerons uniquement le cas de la phase aqueuse, l'influence du milieu jouant un rôle bien moins important dans un solvant organique.

Charges de surface

En dispersion dans l'eau (milieu polaire), la plupart des solides acquièrent des charges de surface. Celles-ci peuvent avoir plusieurs origines :

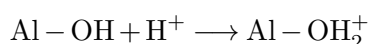
- Groupements ionisables en surface (exemple : les particules d'alumine possèdent à leur surface des groupements $\text{Al} - \text{OH}$ basiques) ;
- Solubilisation préférentielle d'ions (exemple : chlorure d'argent : les ions argent sont préférentiellement solvatés, laissant une surface chargée négativement) ;

- Adsorption d'ions (exemple : tensioactifs ioniques).

Plus cette charge de surface est importante, plus stable est la suspension. En effet, celle-ci crée une force de répulsion entre les particules, susceptible de vaincre les forces intermoléculaires.

Influence du pH

La charge de surface peut être modifiée avec le pH. Dans le cas de l'alumine, par exemple, la surface des particules se charge positivement lorsque le pH est suffisamment bas :



En milieu très basique, les particules vont au contraire acquérir une charge négative en raison de la réaction suivante :



Il existe donc une valeur de pH (appelée point isoélectrique) pour laquelle la charge de surface s'annule (voir figure 3.1 ; en réalité, on ne peut pas mesurer directement la charge de surface, on mesure un potentiel électrique appelé *potentiel zéta*). À ce pH, la suspension flocule. Il est donc impératif, que le pH d'une suspension ne passe jamais par le point isoélectrique, au moment de sa fabrication ou de son utilisation : même une fluctuation de pH passant par le point isoélectrique est susceptible de provoquer une floculation.

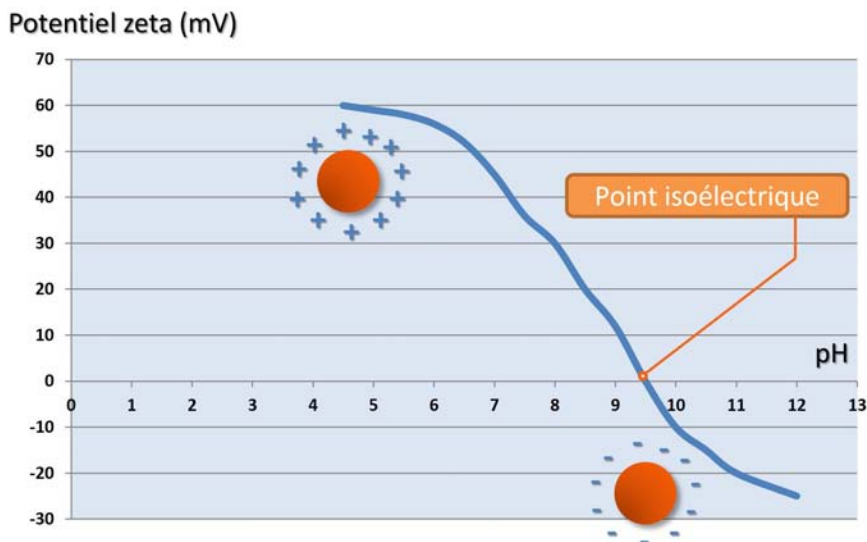


FIGURE 3.1 – Point isoléctrique de l'alumine

Lorsque l'on formule en phase aqueuse, il convient d'éviter au maximum les fortes variations de pH (« choc de pH »).

Influence de la salinité

En ajoutant un sel dans l'eau (milieu de dispersion), les charges apportées par celui-ci jouent un rôle d'écran entre les particules, ce qui affaiblit les forces répulsives dues aux charges de surface. Ainsi, plus la salinité augmente, plus il y a risque de floculation. La qualité de l'eau est donc une composante essentielle de la stabilité d'une dispersion (utilisation d'eau déminéralisée, ou d'eau purifiée).

- R** La formation des deltas, à l'embouchure des cours d'eau est une bonne illustration de l'influence de la salinité sur la stabilité des suspensions. La figure 3.4, représente l'eau d'une rivière (à droite), contenant des particules d'argile en suspension. La rencontre avec l'eau saline de l'océan (à gauche) provoque la floculation, puis la sédimentation de ces particules, ce qui crée le delta.

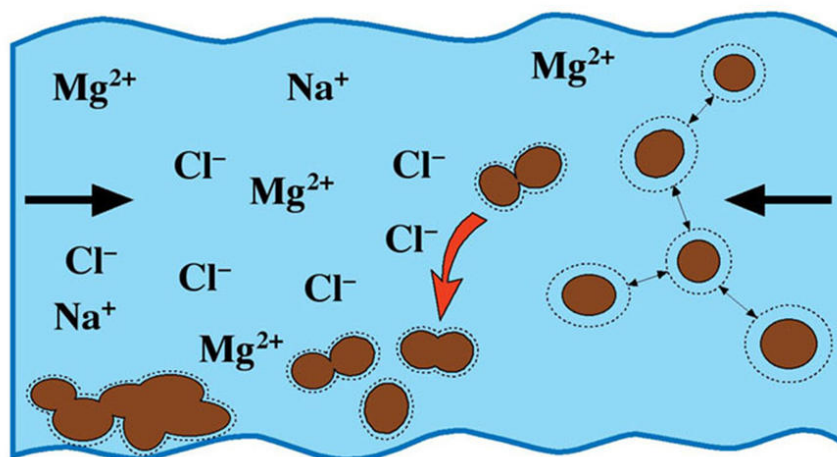


FIGURE 3.2 – Formation des deltas

Influence de la taille des particules

Plus les particules en suspension sont petites, plus stable est cette suspension. Un processus de dispersion efficace lors de la fabrication d'un produit formulé est donc la première condition d'une bonne stabilité.

Influence des autres constituants

Supposons que la suspension à stabiliser soit une suspension de dioxyde de titane enrobé d'alumine, et que l'on se trouve en milieu légèrement acide. Nous avons vu (section 3.1.1) que dans ce cas, les particules présentent une charge de surface positive. Supposons également que la formule contienne un polymère dispersé dans l'eau (un liant par exemple) : il est alors préférable que ce polymère soit stabilisé en acquérant des charges de surface également positives. Dans le cas contraire, il y a risque de floculation avec le pigment.

3.1.2 Méthodes de stabilisation

Mouillants et dispersants

Lors de la fabrication d'une suspension deux processus interviennent successivement :

- Mouillage : les agglomérats de particules solides renferment de l'air. Le mouillage consiste à remplacer l'interface solide-air, par une interface solide-liquide (le liquide étant le milieu de dispersion). Pour favoriser ce processus, on peut employer des agents mouillants, c'est-à-dire des tensioactifs permettant d'abaisser la tension superficielle du milieu de dispersion (voir chapitre consacré au mouillage).



FIGURE 3.3 – Mouillage de pigments de « bleu phtalo » par l'eau

- Dispersion : il s'agit de la destruction des agglomérats pour obtenir des particules isolées, dites particules primaires. Cette opération est réalisée par apport d'énergie mécanique, par exemple à l'aide d'un disperseur. Les dispersants sont utilisés pour stabiliser la suspension obtenue, c'est-à-dire éviter le processus inverse de floculation (leur mode d'action est détaillé à la section 3.1.3).

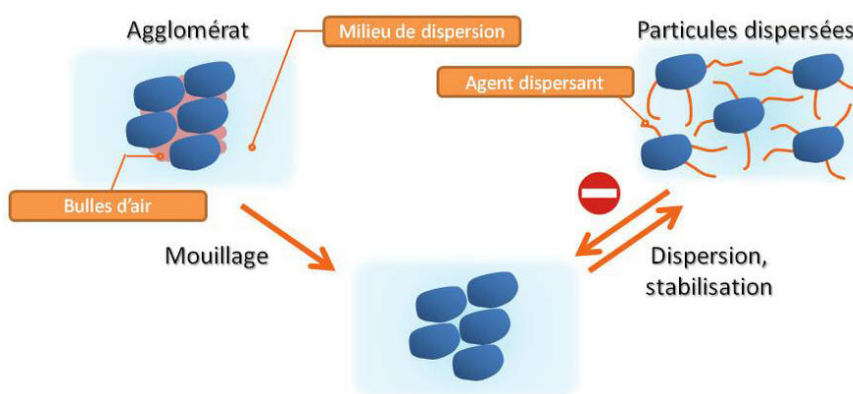


FIGURE 3.4 – Processus d'obtention d'une suspension stable

R Il n'est pas possible de diminuer la taille des particules par simple dispersion. Cela nécessite une opération de *broyage*.

Épaississement de la phase continue

Certaines suspensions peuvent être stabilisées sans l'emploi d'agents dispersants. On peut en effet également recourir à un épaississant : par augmentation de la viscosité du milieu, les mouvements sont bloqués, ce qui permet d'éviter le phénomène de floculation (cette méthode est par exemple utilisée pour stabiliser la pâte dentifrice, ou certaines suspensions alimentaires).

3.1.3 Mode d'action des agents dispersants

Les agents dispersants sont des additifs permettant d'empêcher le phénomène de floculation en créant des forces de répulsion entre les particules. Leur structure dépend du type de solide à disperser (organique ou inorganique) et de la phase continue (phase aqueuse ou phase solvant). Deux mécanismes interviennent principalement :

- répulsion électrostatique ;
- répulsion stérique.

Stabilisation électrostatique

Cette méthode convient lorsque le milieu de dispersion est l'eau. Il s'agit d'augmenter la charge de surface des particules de manière à créer des forces de répulsion électrostatique. Les contre-ions se concentrent à proximité de la surface des pigments (dans la phase liquide) pour former une double couche électrique (figure 3.5).

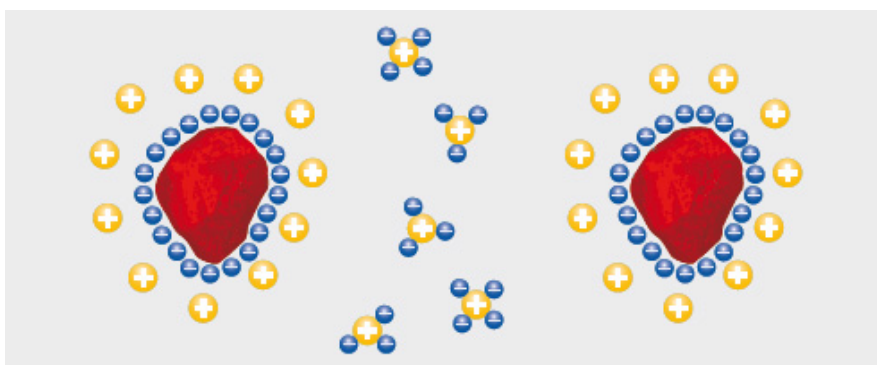
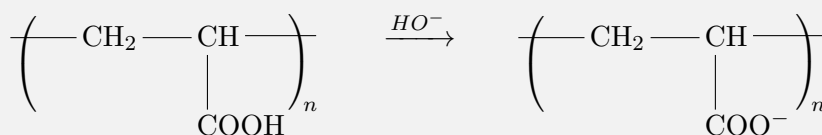


FIGURE 3.5 – Stabilisation électrostatique

Plus cette couche est épaisse, plus la stabilisation sera performante. Les additifs utilisés dans de tels systèmes sont des polyélectrolytes (polymères chargés), tels que les polyphosphates, ou le polyacrylate de sodium.

Exemple 3.1.4 Le polyacrylate de sodium est un agent dispersant utilisé notamment dans la formulation des peintures. Il s'agit d'un polymère anionique formé en milieu basique :



En s'enroulant autour des particules solides, ce polymère augmente la densité de charge à leur surface.

- R** Le principe de la répulsion électrostatique est également appliqué aux après shampooings ou aux shampooings « 2 en 1 ». Ces produits font en effet intervenir des additifs appelés conditionneurs dont le rôle est d'apporter des charges de surface aux cheveux, de manière à leur restituer leur souplesse et leur volume (voir figure 3.6).

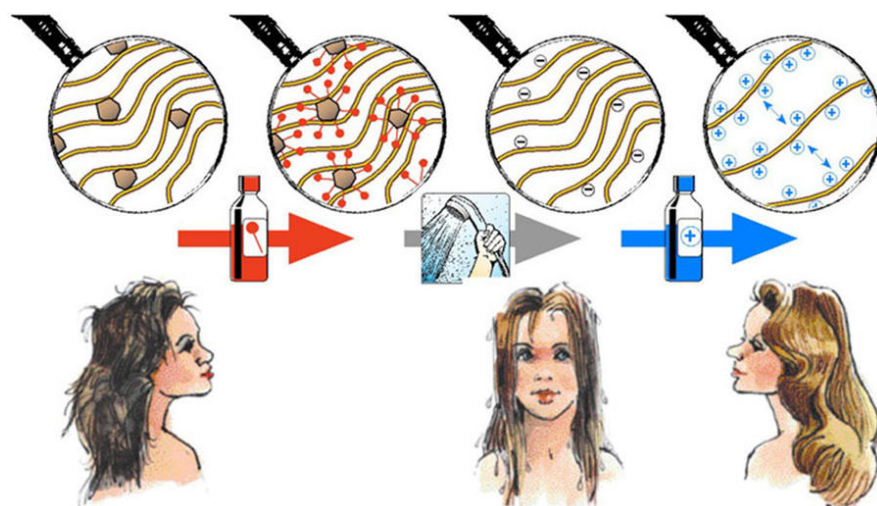


FIGURE 3.6 – Mode d'action des conditionneurs pour shampooings

Stabilisation stérique

Des polymères sont greffés en surface des particules et les maintiennent à distance. Ils possèdent des groupes d'ancrage qui assurent une adsorption à la surface des particules solides. Leur chaîne principale doit être compatible avec le milieu, de manière à se déployer le plus loin possible autour des particules (figure 3.7). Ce mécanisme apparaît dans les systèmes en phase organique ou phase aqueuse.

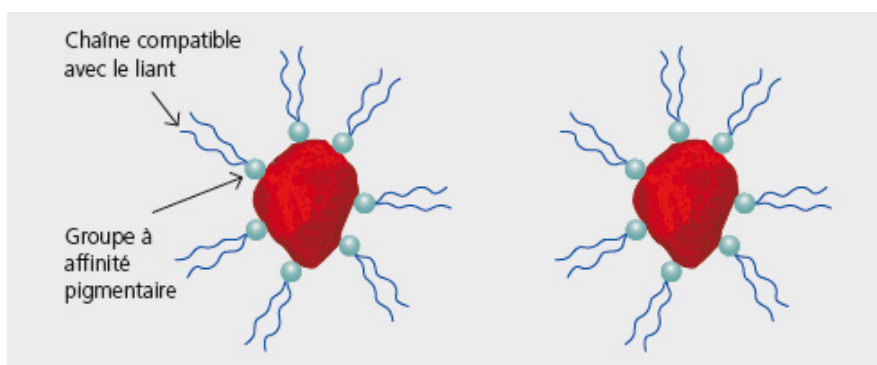


FIGURE 3.7 – Stabilisation stérique

3.2 Formulation des émulsions

3.2.1 Sens des émulsions

Les émulsions sont généralement constituées d'une phase hydrophile (phase aqueuse) et d'une phase lipophile (phase grasse). Suivant que la phase continue est hydrophile

ou lipophile, on définit deux types d'émulsion (les symboles désignent toujours la phase dispersée en premier) :

Sens de l'émulsion	Phase dispersée	Phase continue	Symboles
Huile dans eau	lipophile	hydrophile	L/H, O/W, H/E
Eau dans huile	hydrophile	lipophile	H/L, W/O, E/H

R Les émulsions E/H sont également appelées *émulsions inverses*.

Le sens de l'émulsion dépend avant tout de la nature du tensioactif utilisé pour la stabiliser (voir sections suivantes). Il est possible de déterminer expérimentalement le sens d'une émulsion par 3 méthodes :

- Conductimétrie : la conductivité mesurée est celle de la phase continue. Elle est de l'ordre du $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ pour une émulsion E/H, alors qu'elle est d'environ $1 \text{ mS}.\text{cm}^{-1}$ pour une émulsion H/E.
- Test de lavabilité à l'eau : déposées en petite quantité sur la peau, les émulsions H/E se rincent facilement à l'eau, à l'inverse des émulsions E/H.
- Méthode des colorants : on réalise en parallèle un test avec un colorant hydrophile (ex : érythrosine, rose) et un test avec un colorant lipophile (ex : Soudan III, marron). La diffusion du colorant dans l'émulsion signifie qu'il est soluble dans la phase continue.

3.2.2 Tensioactifs

Définition 3.2.1 — Tensioactif. Molécule amphiphile, c'est-à-dire qui présente deux parties de polarités différentes, l'une lipophile, l'une hydrophile. Ces molécules ont la propriété de modifier la tension interfaciale entre deux phases. On peut également les nommer agents de surface ou surfactants.

Lorsque les tensioactifs sont utilisés pour stabiliser une émulsion, ils sont appelés *émulsifiants*. Ils se positionnent de manière à ce que leur partie hydrophile établisse des liaisons hydrogène et des liaisons ioniques avec les molécules de la phase hydrophile, et que leur partie hydrophobe établisse des liaisons de Van der Waals avec les molécules de la phase lipophile (voir figure 3.8).

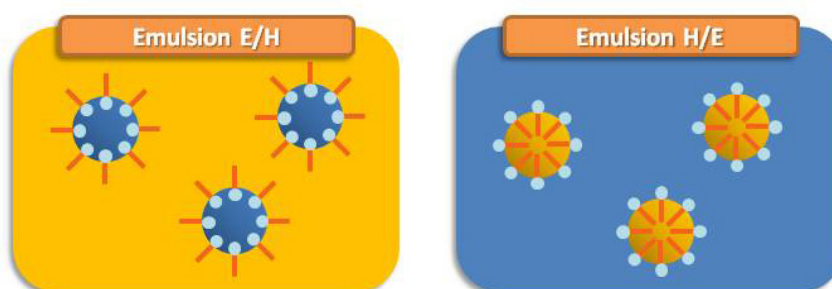


FIGURE 3.8 – Stabilisation des émulsions à l'aide de tensioactifs

Les grandes familles de tensioactifs ont déjà été évoquées dans le premier chapitre :

- Tensioactifs ioniques : pour certaines valeurs de pH, la partie polaire se trouve chargée positivement (tensioactifs cationiques) ou négativement (tensioactifs anioniques).
- Tensioactifs amphotères : présentent à la fois une charge positive et négative. Ces tensioactifs ne sont pas utilisés comme émulsifiants, mais plutôt comme détergents.
- Tensioactifs non ioniques : leur forme est indépendante du pH.

Exemple 3.2.1 Quelques composés tensioactifs :

Famille	Exemples	Formule générale
Anioniques	Sels d'acides gras (savons)	$R - \text{COO}^-, X^+$
	Alkylsulfates (ex : SDS)	$R - \text{OSO}_3^-, X^+$
Cationiques	Sels d'ammonium	$R - \text{NH}_3^+, X^-$
	Sels d'ammonium quaternaire	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2 - \text{N}^+ - \text{X}^- \\ \\ \text{R}_3 \\ \\ \text{R}_4 \end{array}$
Amphotères	Alkylbétaines	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R} - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Non ioniques	Dérivés du polyéthylène glycol (PEG)	$\text{R} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n -$
	Dérivés du sorbitane	Voir figure 3.9

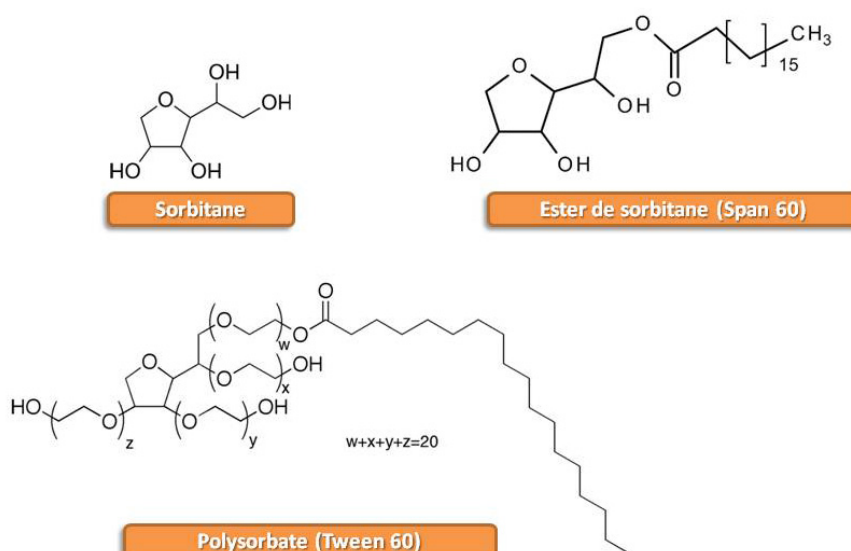


FIGURE 3.9 – Dérivés du sorbitane

3.2.3 Micelles

Au delà d'une certaine concentration, les tensioactifs s'organisent sous forme de micelles de manière à minimiser les interactions défavorables (voir figure 3.10).

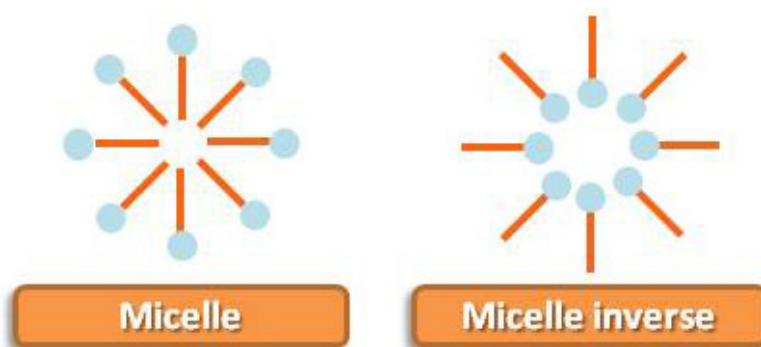


FIGURE 3.10 – Organisation de tensioactifs sous forme de micelles

Définition 3.2.2 — Concentration micellaire critique (CMC). Concentration à partir de laquelle les tensioactifs se regroupent pour former des micelles.

On peut déterminer expérimentalement la concentration micellaire critique par tensiométrie ou bien par conductimétrie lorsque les tensioactifs sont ioniques (voir figure 3.11).

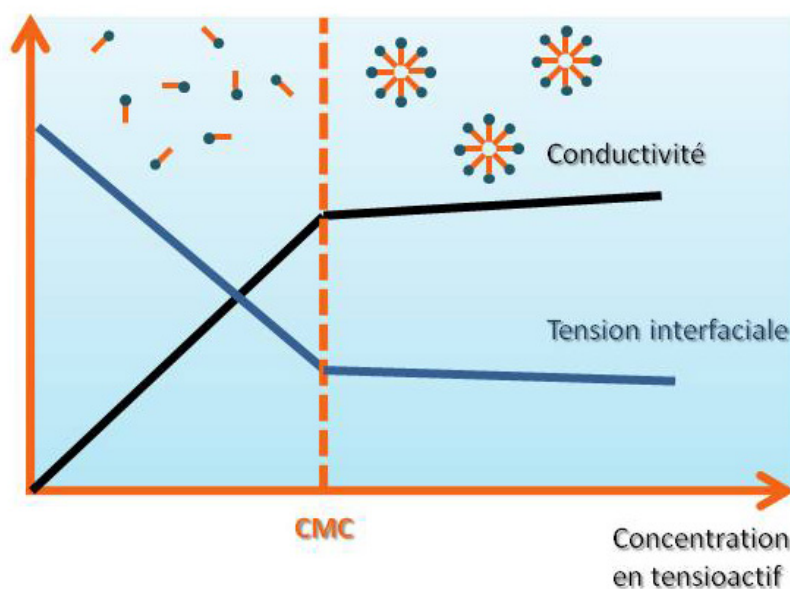


FIGURE 3.11 – Détermination expérimentale de la cmc

- R** En augmentant la salinité du milieu, les micelles passent d'une forme sphérique à une forme cylindrique. Ce phénomène a pour effet d'augmenter la viscosité du milieu. Cela est mis à profit dans les shampoings, notamment, dans lesquels du sel est parfois utilisé comme agent épaississant.

3.2.4 HLB d'un tensioactif

Définition 3.2.3 — Balance hydrophile-lipophile (HLB). Grandeur caractéristique d'un tensioactif permettant de chiffrer l'importance relative, en masse, de son pôle hydrophile par rapport à son pôle lipophile. L'échelle varie de 0 à 20 pour les tensioactifs non ioniques : plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande. Pour les tensioactifs ioniques, la valeur du HLB peut dépasser 20.

Tous les tensioactifs sont amphiphiles, mais ont une solubilité dominante :

- $HLB < 10$: tensioactifs plutôt lipophiles.
- $HLB > 10$: tensioactifs plutôt hydrophiles.

Classification des tensioactifs selon leur HLB

La valeur du HLB d'un tensioactif permet de donner une indication sur ses utilisations possibles. En voici, à titre indicatif, quelques exemples :

HLB	Rôle
1-3	Antimousse
3-6	Emulsifiant E/H
7-9	Mouillant
8-16	Emulsifiant H/E
13-15	Détergent
15-40	Solubilisant

- R** Le HLB ne peut être utilisé qu'à titre indicatif. En effet, il ne tient pas compte de facteurs importants comme la température, ou la salinité du milieu. De plus, un tensioactif peut jouer plusieurs rôles dans un même produit. Dans une crème lavante par exemple, il peut à la fois jouer le rôle d'émulsifiant et de détergent.

Méthodes de détermination

Il est possible d'évaluer grossièrement la valeur du HLB en observant le tensioactif étudié lorsqu'il est mélangé dans l'eau :

Observation	HLB
Deux phases séparées	1-3
Mélange grossier	3-6
Mélange laiteux peu stable	6-8
Mélange laiteux stable	9-10
Mélange opalescent	10-13
Mélange transparent	> 13

Il existe différentes méthodes de calcul théorique du HLB (méthode de Griffin, méthode de Davies), mais aucune ne peut être appliquée avec certitude à tous les types de tensioactifs.

Mélange de tensioactifs

L'utilisation d'un seul tensioactif n'assure pas une stabilité optimale. Lorsque l'on souhaite formuler une émulsion fine ou une microémulsion (voir section 3.2.6), on utilise généralement un couple de tensioactifs (l'un des deux est parfois appelé co-tensioactif). On peut calculer le HLB global correspondant à un ensemble de tensioactifs à partir de leurs fractions massiques :

$$HLB_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot HLB_i \quad (3.1)$$

où HLB_m désigne le HLB du mélange, HLB_i les HLB des tensioactifs et x_i leur fraction massique.

3.2.5 Formulation par la méthode HLB

RHLB ou HLB requis

Supposons que l'on cherche à formuler une émulsion à partir d'un corps gras. Les tensioactifs permettant de jouer le rôle d'émulsifiant dépendent de la nature chimique de ce corps gras, ainsi que du sens de l'émulsion souhaitée (E/H ou H/E).

Définition 3.2.4 — RHLB ou HLB requis. Grandeur caractéristique d'un corps gras indiquant la valeur du HLB du mélange de tensioactifs donnant une émulsion optimale avec ce corps gras.

Exemple 3.2.3 Quelques valeurs de RHLB :

Corps gras	Emulsion E/H	Emulsion H/E
Huile de coton	5	10
Cire d'abeille	4	12
Huile de vaseline	5-7	12
Acide stéarique	6	15
Huile minérale	8	11

Comme le HLB, le RHLB est une grandeur additive. Si plusieurs corps gras doivent être émulsionnés, le RHLB correspondant à ce mélange peut être déterminé par la formule suivante :

$$RHLB_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot RHLB_i \quad (3.2)$$

où $RHLB_m$ désigne le RHLB du mélange, $RHLB_i$ les RHLB des corps gras et x_i leur fraction massique.

Choix du couple de tensioactifs

Plusieurs critères de sélection sont à respecter :

- l'un des tensioactifs est hydrophile ($HLB > 10$), l'autre est hydrophobe ($HLB < 10$) ;
- on n'introduit pas un tensioactif anionique avec un tensioactif cationique, les deux étant incompatibles (ils précipitent) ;
- les propriétés des tensioactifs ne doivent pas changer dans la gamme de température d'utilisation.

Proportion des tensioactifs

Une fois les tensioactifs sélectionnés, on peut utiliser la formule 3.1 afin de déterminer leurs proportions relatives :

$$HLB_m = RHLB = x_1.HLB_1 + x_2.HLB_2$$

Et comme $x_1 + x_2 = 1$, on peut écrire :

$$x_1.HLB_1 + (1 - x_1).HLB_2$$

Soit finalement :

$$x_1 = \frac{RHLB - HLB_2}{HLB_1 - HLB_2}$$

La valeur de x_2 étant obtenue par l'équation $x_2 = 1 - x_1$.

3.2.6 Microémulsions

Définition 3.2.5 — Microémulsion. Système monophasique stable obtenu à partir de deux liquides immiscibles et de tensioactifs. Une microémulsion se reconnaît à son opalescence (milieu quasi transparent, parfois bleuté).

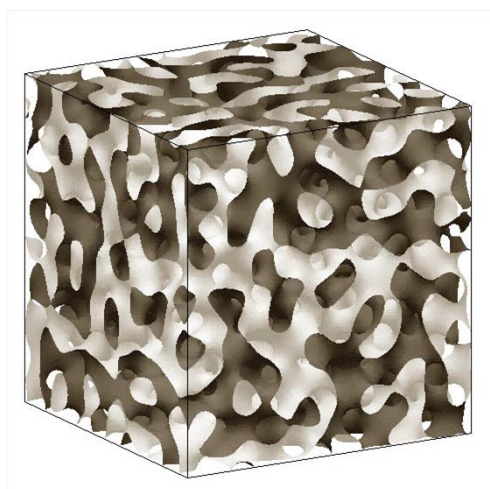


FIGURE 3.12 – Structure microscopique d'une microémulsion. Il ne s'agit ni d'une émulsion E/H, ni d'une émulsion H/E. Les deux liquides semblent ne former qu'une seule phase.

- R** L'intérêt des microémulsions est qu'elles permettent d'augmenter considérablement la pénétration des substances actives. De plus, leur aspect transparent est perçu positivement par les consommateurs. Elles sont utilisées en cosmétiques (ex : produits anticernes), dans le domaine pharmaceutique (solubilisation de principes actifs), mais également pour la protection des façades contre l'humidité (revêtements hydrofuges).

Utilisation des diagrammes ternaires

Les diagrammes ternaires représentent, sous forme de triangle équilatéral, les différents mélanges de trois composés. Chaque côté du triangle est gradué et orienté pour donner le pourcentage massique d'un des trois composants (voir figure 3.13).

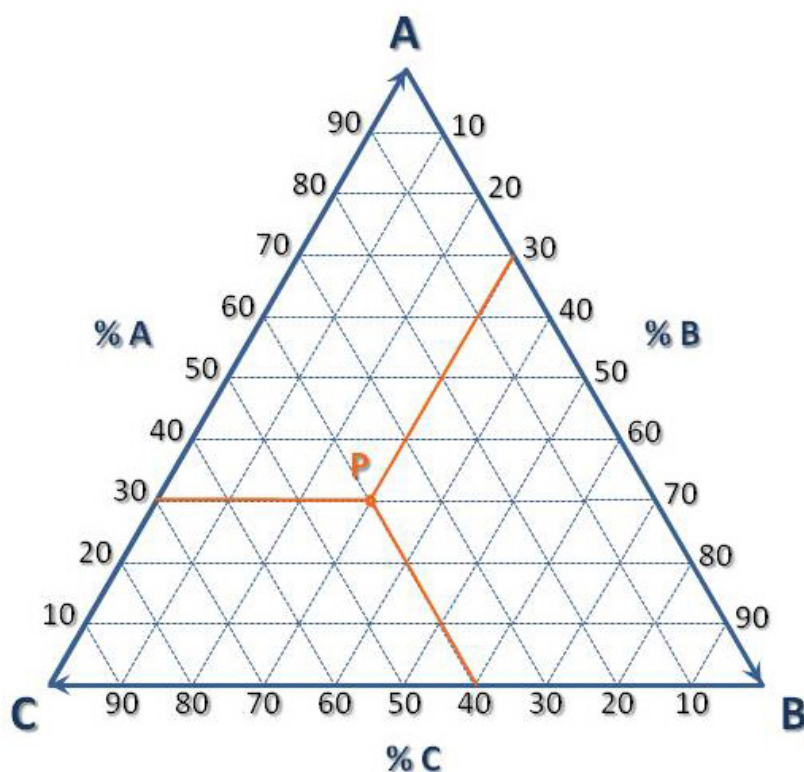


FIGURE 3.13 – Organisation d'un diagramme ternaire. Ici, le mélange P contient 30 % de composé A, 30 % de B et 40 % de C.

Il est alors possible de déterminer empiriquement le domaine de stabilité d'une microémulsion par observation de plusieurs mélanges : les mélanges translucides correspondent à la microémulsion. La figure 3.14 représente un tel diagramme.

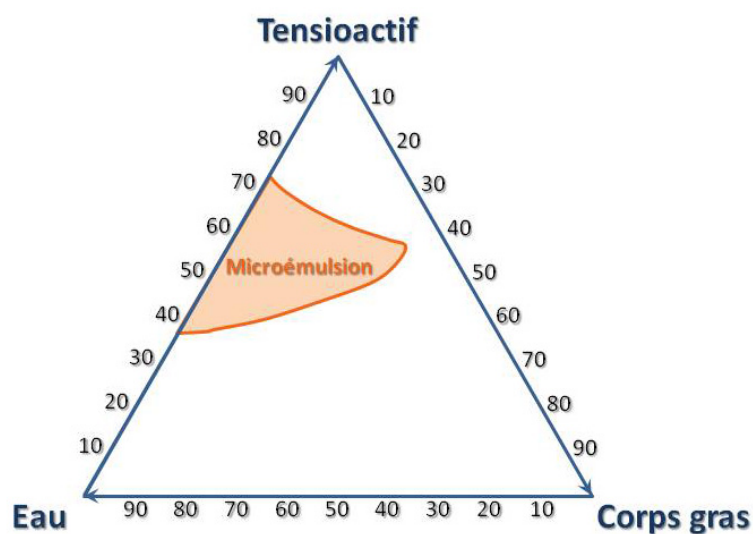


FIGURE 3.14 – Zone de stabilité d'une microémulsion

3.3 Cas des mousses

3.3.1 Formation et stabilisation des mousses

La plupart des tensioactifs introduits dans les formules ont également la propriété de stabiliser des interfaces eau-air (on se limitera ici aux mousses formées dans l'eau). L'agitation provoque alors la juxtaposition de bulles d'air (figure 3.15).

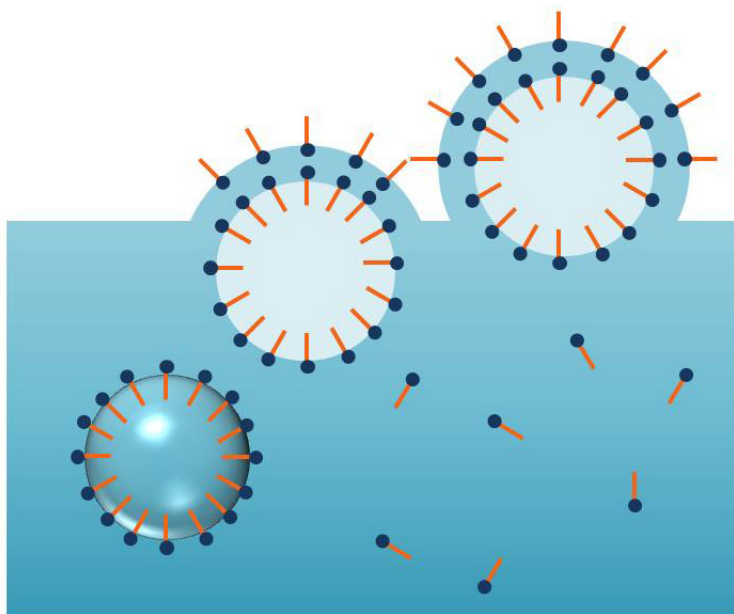


FIGURE 3.15 – Stabilisation de mousse par des tensioactifs

Choix des tensioactifs

Quels sont les tensioactifs les plus indiqués pour faire de la mousse ? Il faut d'abord distinguer deux aspects de leur action : la *moussabilité*, c'est-à-dire l'aptitude à former de la mousse, et la *stabilité* de la mousse, c'est-à-dire son aptitude à perdurer dans le temps.

Point important — Compromis entre moussabilité et stabilité.

La moussabilité peut être améliorée en diminuant la stabilité des micelles de tensioactifs, les rendant ainsi plus rapidement disponibles pour former de la mousse. Néanmoins, la cohésion de la couche de tensioactifs est dans le même temps diminuée, ce qui rend la mousse moins stable dans le temps. On cherchera donc un compromis entre ces deux effets ou on cherchera à maximiser l'un d'entre eux et à compenser l'effet de l'autre au moyen d'un troisième effet (ex : emploi d'un stabilisateur de mousse).

De manière générale, il est possible d'utiliser des tensioactifs anioniques avec une longue chaîne hydrophobe (12 à 14 atomes de carbone). Le dodécylsulfate de sodium (SDS) par exemple possède un bon pouvoir moussant. Cependant, la répulsion électrostatique entre les parties chargées négativement limite la densité de tensioactifs en surface et par conséquent la cohésion de la couche de tensioactifs, ce qui défavorise la stabilité de la mousse. La figure 3.16 indique des solutions possibles pour obtenir une meilleure stabilité :

- Éthoxylation du SDS pour former le laureth sulfate de sodium. Cela permet un arrangement compact qui augmente la cohésion intermoléculaire.
- Les alcools à longue chaîne (ex : dodécanol) peuvent être utilisés comme additifs supermoussants non ioniques.
- Les tensioactifs cationiques (en très faible quantité pour éviter une réaction de précipitation avec les anioniques) peuvent être utilisés comme additifs supermoussants ioniques (les oxydes d'alkylamine, par exemple, sont employés dans certains liquides vaisselle professionnels, dont les qualités moussantes sont très importantes).

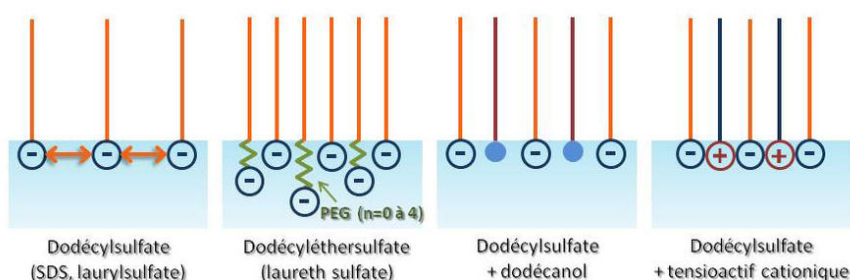


FIGURE 3.16 – Amélioration de la cohésion des couches de tensioactif, avec le laureth sulfate ou à l'aide d'additifs supermoussants

Autres facteurs importants

Plusieurs facteurs favorisent la formation et la stabilité des mousses :

- La quantité de tensioactif : les tensioactifs doivent être disponibles sous forme de

micelles, donc en concentration supérieure à la CMC *y compris une fois les bulles formées*. Pour obtenir cela, la concentration du tensioactif dans le produit doit être de 5 à 10 fois la CMC.

- La viscosité du milieu : un milieu plus visqueux permet d'obtenir des mousses plus stables. L'utilisation de polymères permet d'obtenir cela (ex : protéines).
- La dureté de l'eau : le pouvoir moussant des tensioactifs anioniques est généralement affaibli dans les eaux dures en raison des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qui interagissent avec les tensioactifs.
- La nature du gaz utilisé : la mousse sera plus stable si le gaz utilisé est peu soluble dans l'eau (ex : la mousse de la bière Guinness® est stable car formée à partir de diazote, alors que les autres bières utilisent du dioxyde de carbone, plus soluble dans l'eau que le diazote).

Applications en formulation

■ **Formule 3.1 — Mousse à raser.** La mousse aérosol est le produit de rasage le plus utilisé actuellement. Il s'agit d'une émulsion H/E, créant une mousse par l'expansion d'un gaz (appelé *pulseur*) au niveau de la valve. La mousse doit humidifier et ramollir le poil afin de faciliter le rasage, elle doit prévenir les irritations en protégeant la peau du rasoir par lubrification.

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (%)</i>
Eau purifiée	Milieu de dilution	77,9
Acide palmitique	Acide gras saturé en C16	6
Triéthanolamine	Base	5
Sodium laureth sulfate	Tensioactif	2
Glycérine	Hydratant et lubrifiant	2
Polyéthylène glycol	Émulsifiant	0,1
Hydroxyéthyl cellulose	Épaississant	1
Isopentane	Pulseur (gaz liquéfié)	6
Propyl, isobutyl, méthyl paraben	Conservateur	QS
Fragrance	Parfum	QS

Remarques sur la formule :

- Un savon est obtenu *in situ* par réaction acide-base entre l'acide palmitique et la triéthanolamine.
- La formation de mousse est ici favorisée par le sodium laureth sulfate (tensioactif anionique éthoxylé).
- La CMC du sodium laureth sulfate est de l'ordre de 8 mM, ce qui correspond à une part en masse de 0,2 % environ. La concentration utilisée est 10 fois supérieure à cette valeur.
- La mousse est stabilisée par l'épaississant.

■

■ **Formule 3.2 — Bain moussant.** Les bains moussants ont une formulation presque identique à celle des shampooings, mais avec des concentrations plus grandes de tensioactifs. L'utilisation de trop grandes quantités de ce produit peut être à l'origine d'irritations de la peau : un rinçage soigneux à l'eau claire est nécessaire.

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (%)</i>
Eau purifiée	Milieu de dilution	73,2
Disodiumsulfosuccinate	Tensioactif anionique	20,0
Sodium laureth sulfate	Tensioactif anionique	5,0
Hydroxyéthylcellulose	Épaississant	1
Sodium EDTA	Séquestrant	0,2
Phénoxyéthanol	Conservateur	0,6
Parfum, colorant		QS

Remarques sur la formule :

- Les tensioactifs anioniques sont choisis pour leur pouvoir moussant.
- L'éthoxylation de certains tensioactifs permet d'obtenir une mousse plus stable.
- Le disodium sulfosuccinate est un tensioactif anionique éthoxylé dont le mode d'action est semblable à celui du laureth sulfate. Cependant, ses molécules volumineuses ne pénètrent pas la peau, ce qui en fait un tensioactif moins irritant.
- On note également la grande concentration en agents tensioactifs, le produit étant destiné à être introduit en petites quantités dans un bain.
- Une eau dure défavorise la formation de mousse, ce que permet de corriger le séquestrant.

■

3.3.2 Mesure du pouvoir moussant

Méthode de Ross-Miles

Il s'agit d'une méthode simple, utile pour effectuer des comparaisons quantitatives entre solutions moussantes. Elle consiste à verser une quantité de liquide à étudier (200 mL) depuis une certaine hauteur (90 cm) dans un cylindre gradué contenant déjà du liquide (50 mL). La hauteur de la colonne de mousse formée est une mesure de la *moussabilité* de la solution à la température de l'expérience. Après avoir versé la solution, on peut suivre la variation de la hauteur de mousse dans la colonne en fonction du temps et prendre, comme estimation de la *stabilité* de la mousse, le temps pour qu'une fraction ou la totalité de la mousse disparaisse.

- R** Cette méthode présente toutefois un inconvénient : la hauteur de mousse reste souvent constante durant une période assez longue avant de commencer à décroître. Durant ce délai, la mousse vieillit mais ne se casse pas. On peut donc se demander s'il faut prendre l'origine des temps au moment où la mousse se forme ou au moment où elle commence à se casser. Ce point est corrigé dans la méthode mixte.

Méthode de Bikerman

Elle consiste à générer une mousse dans une colonne contenant une certaine quantité de solution (par exemple 20 mL) par injection d'un débit constant de gaz à travers un fritté ou tout autre dispositif produisant de petites bulles de taille définie. La mousse formée s'accumule dans la colonne et son volume augmente en fonction du temps. La partie supérieure de la mousse tend à s'élever dans la colonne en même temps qu'elle vieillit. Après un certain temps, la mousse de la partie supérieure est suffisamment vieille pour commencer à se casser, et cette tendance augmente avec le temps. La colonne

de mousse est alors soumise à deux effets opposés : la formation de mousse dans la partie inférieure qui se produit à vitesse constante et la rupture de la mousse dans la partie supérieure à vitesse croissante. Quand la vitesse de rupture devient égale à la vitesse de formation, la hauteur de mousse devient constante et on atteint un équilibre dynamique. La hauteur de la colonne de mousse en fonction du temps atteint alors un plateau, avec parfois certaines oscillations, dont la valeur donne une information qui combine moussabilité et stabilité.

Méthode mixte

La méthode mixte se base sur une caractéristique de la colonne de mousse en équilibre dynamique dans la méthode de Bikerman : l'équilibre dynamique entre formation en bas de la colonne et coalescence en haut. Si on arrête l'injection de gaz, la mousse ne se forme plus en bas de la colonne mais continue à se casser en haut. En conséquence, la hauteur de mousse commence à décroître immédiatement et on peut donc estimer la stabilité en fonction de la variation du volume de mousse à partir du moment où on arrête l'injection.

Point important — Effectivité d'un tensioactif.

Les solutions moussantes sont en général comparées pour des quantités égales de tensioactif. Néanmoins, si l'on veut déterminer l'effectivité d'un tensioactif, il est nécessaire d'étudier la moussabilité de solutions dont la concentration en tensioactif est égale à la CMC de celui-ci. On détermine alors la quantité maximale de mousse qu'il est susceptible de produire. ■

3.3.3 Destruction des mousses

La mousse peut également être un élément indésirable : une lessive textile pour machines ne doit pas trop mousser, par exemple. La formation de mousse est totalement indésirable lors de la fabrication ou de l'utilisation d'une peinture. Or, tous ces produits contiennent des tensioactifs et sont donc susceptibles de former de la mousse. Pour l'éviter, on introduit dans la formule des agents antimousse, destinés soit à prévenir la formation de mousse (antimousses proprement dits) ou bien à détruire les mousses une fois celles-ci formées (démoussants, désaérateurs).

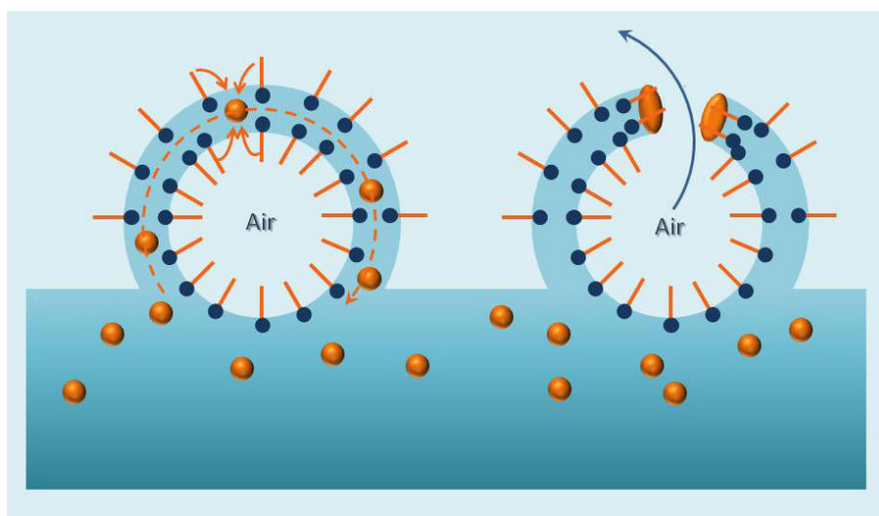


FIGURE 3.17 – Mode d'action d'un démoussant

La figure 3.17 indique le mode d'action d'un dé moussant. Il s'agit en général de substances très hydrophobes (HLB compris entre 1 et 3), insolubles dans le milieu (polymères siliconés, silices hydrophobes, polyurée, etc.). Leur action principale est alors de pénétrer la lamelle de mousse et de désorganiser les structures de tensioactifs la stabilisant.

4. Formuler en phase solvant

De nombreux produits sont aujourd'hui formulés en phase solvant (Voir exemple 6.3.2). Le principal enjeu pour le formulateur lorsqu'il développe un nouveau produit est le choix d'un solvant ou d'un mélange de solvants (natures et proportions des solvants). Mais comprendre la solubilité ouvre d'autres perspectives : substitution d'un solvant (par un agro-solvant par exemple, ou en raison d'un changement de législation), développement de produits plus respectueux de leur support (le but est alors d'éviter la solubilisation), maîtrise des problèmes de rétention de solvants, traitement des surfaces (dégraissage), etc.

Exemple 4.0.1 Produits formulés en phase solvant :

Produit	Soluté	Solvant principal
Vernis à ongles	Résine nitrocellulosique	Acétate d'éthyle
Eau de toilette	Parfum (huile essentielle)	Éthanol
Lotion après-rasage	Polyol (émollient)	Éthanol
Solution médicamenteuse	Glycérol	Eau
Laque acrylique	Résine acrylique	Méthyléthylcétone (MEK)
Colle « contact »	Polychloroprène	Mélange de solvants
Décapant chimique	Gélifiant	N-Methyl-2-pyrrolidone

Les paramètres de solubilité constituent un outil théorique pour prévoir la solubilité d'un composé non électrolyte (tel qu'un polymère, ce qui constitue ici le cas le plus fréquent). Différents modèles ont été élaborés : paramètre unique de solubilité (Hildebrand), systèmes tridimensionnels (Crowley, Hansen), bidimensionnels (Liebermann, Teas). Chacun de ces systèmes a pour objectif de réaliser un gain de temps en réduisant le nombre d'essais. Nous nous intéresserons ici à celui qui est aujourd'hui le plus utilisé, le système de Hansen.

Mais la solubilité ne constitue pas le seul critère de choix d'un solvant. D'autres facteurs doivent également être pris en compte : volatilité, phénomènes de rétention,

action sur le support (ex : détrempe d'une matière plastique, ou pénétration cutanée), inflammabilité, toxicité, coût, etc.

4.1 Comment quantifier la solubilité ?

4.1.1 Le phénomène de dissolution

La dissolution d'un polymère est un processus lent qui peut parfois prendre plusieurs heures, voire plusieurs jours, selon la structure du polymère (poids moléculaire, taux de cristallinité, polarité, taux de réticulation, etc.). Plusieurs phénomènes se produisent lors du processus de dissolution : gonflement des particules solides, formation d'un gel, puis obtention d'une solution translucide (voir figure 4.1).

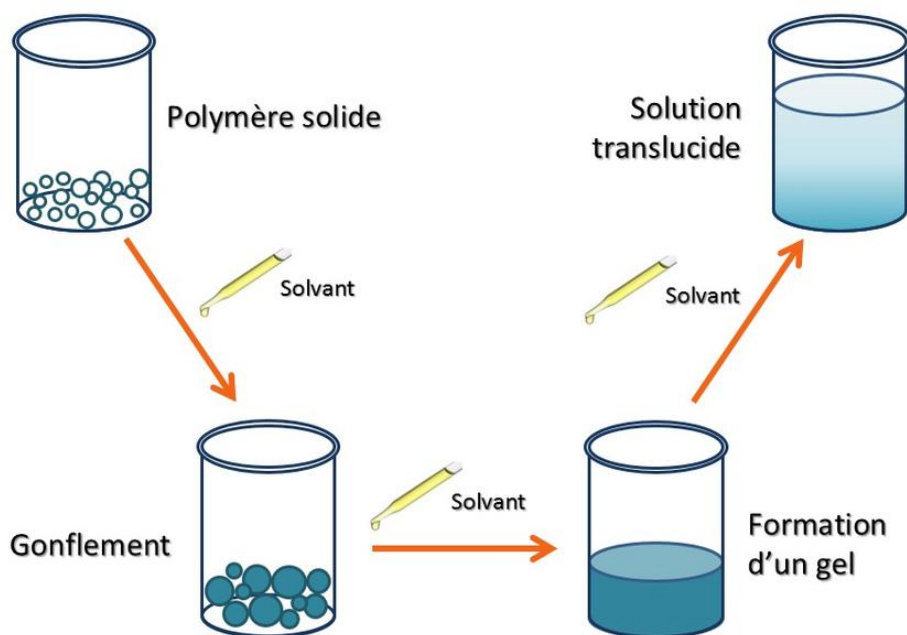


FIGURE 4.1 – Dissolution d'un polymère. Les différentes étapes du processus.

Définition 4.1.1 — solution. Mélange homogène (monophasique) résultant de la dissolution d'un ou plusieurs soluté(s) dans un solvant. On reconnaît généralement une solution à son aspect translucide.

Comment interpréter ces phénomènes ? Examinons pour cela ce qui se produit au niveau microscopique. Un polymère solide correspond à un ensemble de macromolécules enchevêtrées et en interaction les unes avec les autres. Lorsque l'on introduit un solvant, ses molécules pénètrent progressivement le polymère afin d'interagir avec les macromolécules. Les chaînes macromoléculaires s'éloignent, leurs interactions mutuelles diminuent, et ces macromolécules finissent par ne plus se « voir » : elles sont indépendantes et libres de leurs mouvements (voir figure 4.2) !

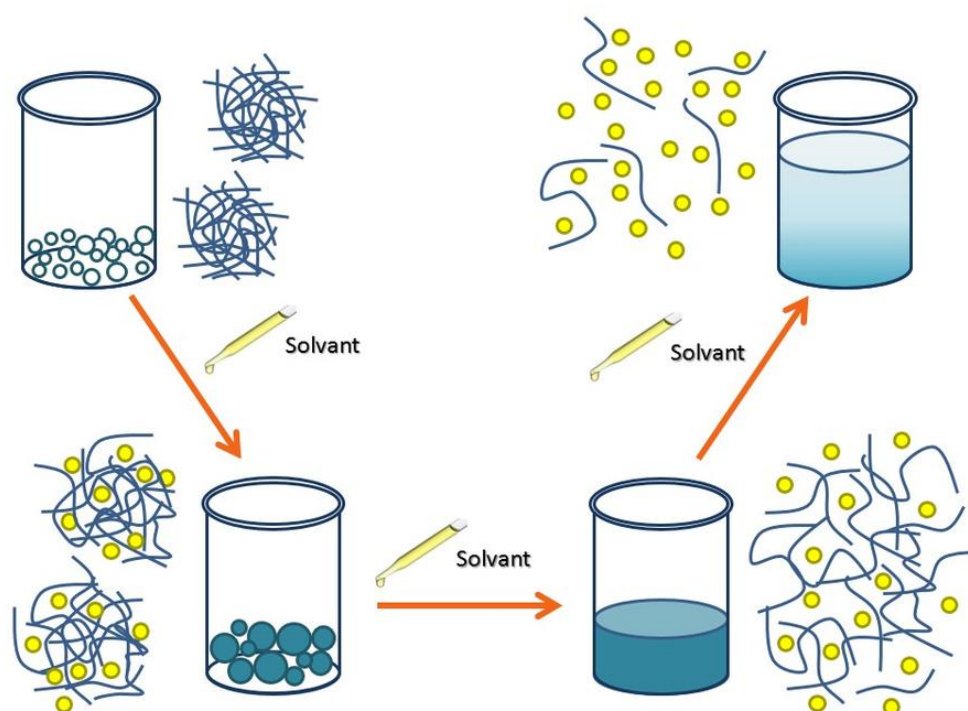


FIGURE 4.2 – Dissolution d'un polymère. Aspect microscopique.

4.1.2 Quelques définitions

Définition 4.1.2 — Solvant vrai. Liquide volatil pouvant dissoudre totalement une substance donnée (ici un polymère), dans les conditions d'utilisation.

Définition 4.1.3 — Plastifiant. Liquide non volatil pouvant dissoudre totalement une substance donnée (ici un polymère), dans les conditions d'utilisation.

Définition 4.1.4 — Diluant. Liquide non volatil au pouvoir solvant limité, voire nul. Cependant, une certaine quantité peut être tolérée en présence d'un solvant vrai. Il est ajouté pour réduire les coûts en solvant.

Définition 4.1.5 — Solvant latent. Liquide volatil dont le pouvoir solvant est quasi-nul lorsqu'il est employé seul. Cependant, il permet d'augmenter la solubilité lorsqu'il est utilisé conjointement à un autre solvant.

Exemple 4.1.1 Cas de la nitrocellulose :

- Solvants vrais : cétones (acétone, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone).
- Solvants latents : alcools (éthanol, butanol, isopropanol)

4.1.3 Les grandes familles de solvants

On peut classer les solvants selon :

- Leur polarité. Celle-ci est caractérisée par le moment dipolaire μ du solvant.
- Leur capacité à engager des liaisons hydrogènes. C'est le cas lorsqu'un solvant possède des atomes d'hydrogènes liés à des hétéroatomes (O, N, S principalement).

Il est ainsi d'usage de définir 3 groupes :

1. Solvants apolaires aprotiques : hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, etc.
2. Solvants polaires protiques : eau, alcools, éthers de glycol, acides carboxyliques, amines primaires et secondaires, etc.
3. Solvants polaires aprotiques : cétones, esters, etc.

4.1.4 Estimation du pouvoir solvant

Le pouvoir solvant peut être simplement défini comme l'aptitude d'un solvant à mettre en solution une substance donnée. Cependant, une telle définition ne permet pas de quantification. Plusieurs méthodes permettent d'évaluer empiriquement le pouvoir solvant. Citons les 4 principales.

Mesures viscosimétriques

Il s'agit d'une évaluation comparative, pratique lorsqu'on veut comparer le pouvoir solvant de différents solvants vis-à-vis d'une substance donnée. Il s'agit alors de réaliser des solutions *de même extrait sec* et de comparer les viscosités à bas gradient de vitesse de ces différentes solutions. Plus la viscosité de la solution est basse, plus le pouvoir solvant est élevé.

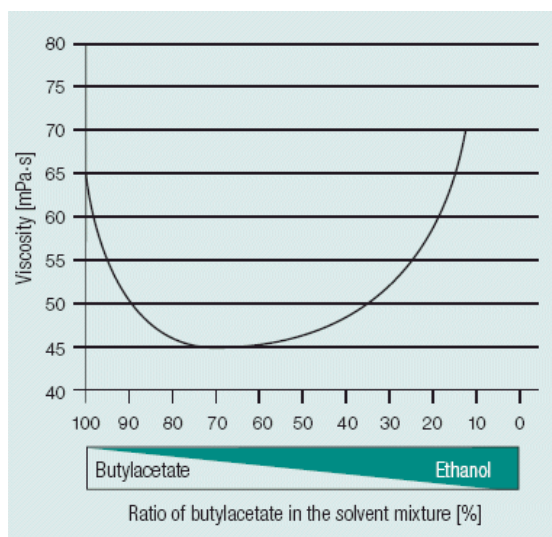


FIGURE 4.3 – Mise en évidence par viscosimétrie du rôle de solvant latent de l'éthanol dans un système nitrocellulose / acétate de butyle.

Taux de gonflement

Une pastille de polymère sec est réalisée, pesée, puis immergée dans le solvant étudié pendant 48 heures (le temps peut différer selon les méthodes et suivant la cinétique de gonflement du polymère). Cette pastille est à nouveau pesée et on peut alors calculer le taux de gonflement comme suit :

$$G = \frac{m_g - m_i}{m_i} \quad (4.1)$$

Où m_i est la masse initiale de polymère sec, et m_g la masse de polymère gonflé. On peut dès lors estimer que le pouvoir solvant sera d'autant plus grand que G sera élevé.

Indice Kauri-Butanol (IKB)

Cette méthode est limitée aux solvants hydrocarbonés : l'indice Kauri Butanol est surtout utilisé pour les méthodes de dégraissage par les solvants.

Définition 4.1.6 — Indice Kauri-Butanol (ASTM D 1133). Volume maximal de ce solvant que l'on peut ajouter à 20 g de solution standard de résine de kauri (conifère) dans du butanol sans avoir de trouble.

Comme la résine de kauri est soluble dans le butanol, mais pas dans les hydrocarbures, elle ne tolérera qu'un certain degré de dilution. Les meilleurs solvants seront donc ceux que l'on pourra ajouter en plus grande quantité.

Exemple 4.1.2 Les solvants aromatiques ont des IKB plus élevés que les aliphatiques :

IKB (hexane)	= 31
IKB (xylène)	= 98
IKB (toluène)	= 105

Point d'aniline (AP)

L'aniline est un composé soluble dans les solvants aromatiques et peu soluble dans les solvants aliphatiques.

Définition 4.1.7 — Point d'aniline. Température minimale pour obtenir la miscibilité entre un même volume d'aniline et de solvant étudié.

Exemple 4.1.3 Un produit dont le point d'aniline est élevé a une faible teneur en hydrocarbures aromatiques et, par conséquent, une haute teneur en hydrocarbures aliphatiques :

AP (hexane)	= 66 ° C
AP (xylène)	= 11 ° C
AP (toluène)	= 10 ° C

Le point d'aniline est souvent indiqué pour les solvants et diluants de nettoyage dont l'efficacité dépend du contenu aromatique.

4.2 Comment prévoir le pouvoir solvant ?

Les 3 méthodes exposées précédemment ne permettent qu'une mesure empirique du pouvoir solvant. Elles ne permettent cependant pas de prévoir *a priori* quel solvant pourra dissoudre un polymère donné. Or lorsqu'on souhaite formuler un produit, c'est bien ce que l'on cherche à faire afin de minimiser le nombre d'essais.

Prenons un cas concret pour illustrer ce problème. Supposons que l'on recherche un solvant pour solubiliser l'huile de lin. La méthode la plus simple, mais aussi la plus limitée est la méthode de la ressemblance : « Le semblable dissout le semblable » ; cette règle est cependant vague dès lors qu'on ne peut donner de définition précise au « semblable ». Afin de tenter d'apporter une réponse plus précise, Hildebrand a proposé un premier système fondé sur les lois de la thermodynamique.

4.2.1 Le paramètre de Hildebrand

Joel Hildebrand (1881-1983) était un chimiste américain. Il a suivi les cours de Van't Hoff et Nernst, qui figurent parmi les fondateurs de la chimie physique, le premier ayant notamment contribué à construire les bases de la thermodynamique chimique. En plus d'avoir été l'un des plus grands chimistes du 20^e siècle, Hildebrand affectionnait particulièrement son métier d'enseignant, et il est demeuré actif à l'université de Berkeley (Californie) jusqu'à l'âge de 100 ans !

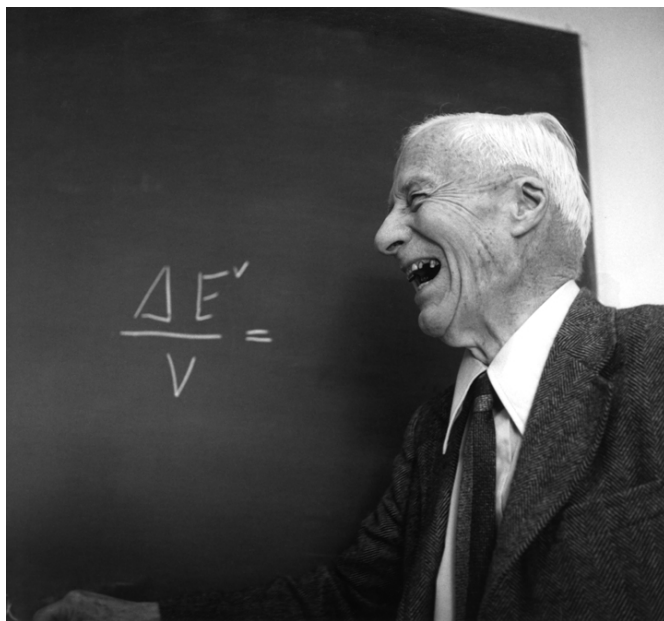


FIGURE 4.4 – Joel Hildebrand en 1975

Dès les années 1910, Hildebrand s'intéresse à la solubilité des non-électrolytes¹, et cherche à appliquer les principes de la thermodynamique à ce problème. En 1936, il introduit un paramètre destiné à évaluer la densité de cohésion dans les liquides, qu'il nomme *paramètre de solubilité* à partir de 1950. Voici son expression :

$$\delta = \sqrt{\frac{H_v - RT}{V_m}} \quad (4.2)$$

H_v correspond à la chaleur latente de vaporisation du liquide (unité : $J.mol^{-1}$).

RT correspond à l'énergie d'agitation thermique (unité : $J.mol^{-1}$).

V_m est le volume molaire du liquide (unité : $m^3.mol^{-1}$).

L'unité SI de δ est donc le $Pa^{1/2}$.

Précisons quelque peu cette équation. Les liquides se distinguent des gaz en ce que leurs molécules sont liées par des interactions moléculaires, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 : interactions de dispersion, de polarisation et liaison hydrogène. Pour dissoudre un composé, les molécules du solvant doivent vaincre cette cohésion dans le soluté, et s'immiscer entre ses molécules. Ce qui implique, dans le même temps, que la cohésion au sein du solvant soit vaincue par les molécules du soluté. Cela n'est possible

1. Un non-électrolyte est une substance qui ne conduit pas l'électricité lorsqu'on la dissout dans l'eau, c'est-à-dire qu'elle ne se dissocie pas sous forme d'ions.

que si les interactions au sein du solvant et au sein du soluté sont similaires. En effet, s'il y a une trop grande différence de cohésion, les molécules les plus fortement attirées demeureront liées entre elles, empêchant les plus faiblement attirées de les séparer (voir figure 4.5).

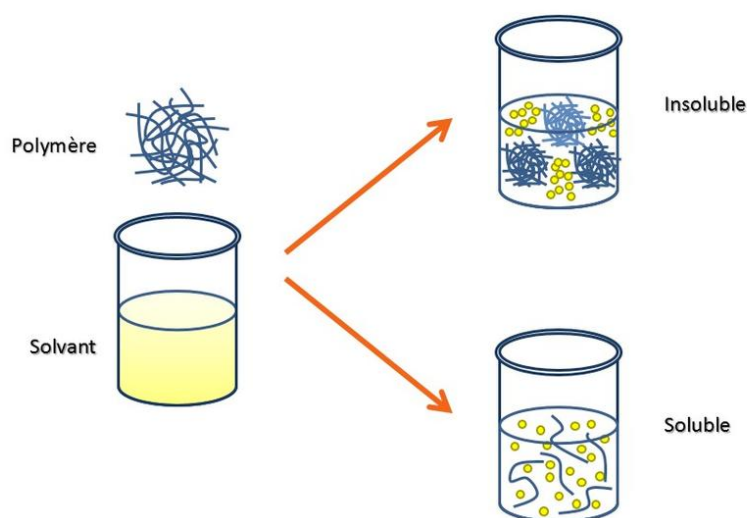


FIGURE 4.5 – Pour qu'il puisse y avoir solubilité, il faut que des interactions se créent entre le soluté et le solvant

Exemple 4.2.2 L'eau et l'huile sont immiscibles parce que les molécules d'eau sont plus fortement liées entre elles que les molécules d'huile. Dès lors, ces dernières sont incapables de s'immiscer entre elles.

L'idée de Hildebrand est très simple : il s'agit de quantifier cette énergie de cohésion à partir de la chaleur latente de vaporisation. En effet, s'il est nécessaire d'apporter beaucoup d'énergie (sous forme de chaleur) pour séparer les molécules du liquide et passer à l'état gazeux, cela signifie que la cohésion est très importante. À cette cohésion s'oppose néanmoins l'agitation thermique, dont l'effet sur les molécules du liquide est analogue à une répulsion. La véritable énergie de cohésion est donc $H_v - RT$, qui ramenée à l'unité de volume, devient une *densité d'énergie de cohésion*. Hildebrand a ensuite montré que pour prévoir le pouvoir solvant, il était commode d'utiliser la racine carrée de cette énergie de cohésion (il s'agit ici d'une commodité de calcul, qu'il n'est pas utile de détailler ici).

R Par la suite, le paramètre δ sera nommé *paramètre de Hildebrand* ou *paramètre total de solubilité*.

Revenons à notre exemple de l'huile de lin. Un solvant sera un bon solvant de l'huile de lin si son paramètre δ est proche de celui de l'huile de lin.

Bonne solubilité si δ (solvant) $\simeq$ δ (soluté).

Or, ces paramètres peuvent être calculés pour tous les solvants à partir des données de la thermodynamique. Le tableau 4.1 en donne quelques valeurs.

Solvant	δ (MPa ^{1/2})
n-pentane	14,4
n-hexane	14,9
n-heptane	15,3
Ether diéthylique	15,4
White spirit	16,1
Cyclohexane	16,8
Xylène	18,2
Acétate d'éthyle	18,2
Toluène	18,3
Chloroforme	18,7
Trichloroéthylène	18,7
Méthyl éthyl cétone (MEK)	19,3
Acétone	19,7
Alcool propylique	24,9
Ethanol	26,2
n-butanol	28,7
Méthanol	29,7
Propylène glycol	30,7
Ethylène glycol	34,9
Glycérol	36,2
Eau	48,0

TABLE 4.1 – Paramètres de Hildebrand de quelques solvants

Mais l'idée de Hildebrand va bien plus loin : il est désormais possible d'estimer le comportement des mélanges de solvants, connaissant les paramètres de ces solvants. Ainsi, un mélange de 2 parts (en volume) de toluène pour 1 part d'acétone aura pour paramètre de Hildebrand :

$$\begin{aligned}
 \delta (\text{mélange}) &= 2/3.\delta(\text{toluène}) + 1/3.\delta(\text{acétone}) \\
 &= 2/3.18,3 + 1/3.19,7 \\
 &= 18,7
 \end{aligned}$$

La puissance de la théorie de Hildebrand vient de cette possibilité d'ajuster le paramètre de solubilité de manière à obtenir un pouvoir solvant optimal. L'accord de cette théorie avec les faits d'expérience est discuté à la section suivante.

4.2.2 Corrélation avec les données empiriques

Question importante à ce stade : la théorie de Hildebrand semble astucieuse, mais est-ce qu'elle fonctionne ? Pour la tester, il a été nécessaire de réaliser de nombreuses expériences. L'une d'entre elles est basée sur notre exemple de l'huile de lin. Celle-ci a été mise en présence de plusieurs solvants et le degré de solubilité est estimé par une mesure

de taux de gonflement (voir équation 4.1). Les résultats sont représentés graphiquement (voir figure 4.6).

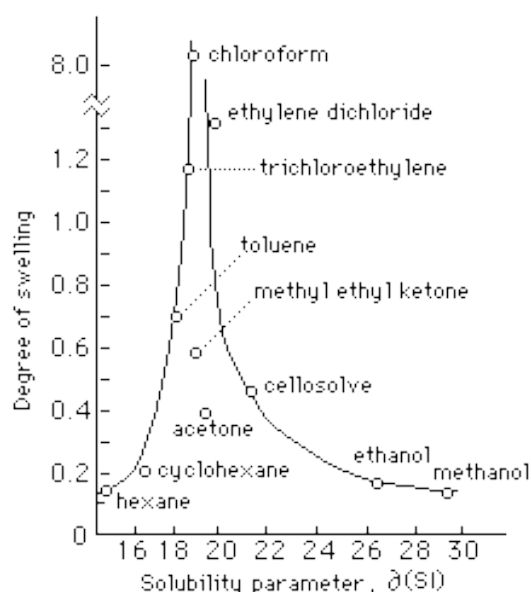


FIGURE 4.6 – Corrélation entre le taux de gonflement et le paramètre de Hildebrand

La figure 4.6 fait apparaître que les meilleurs solvants de l'huile de lin sont ceux dont le paramètre de Hildebrand est compris entre 19 et 20, ce qui donne une estimation du paramètre de l'huile de lin. Comme nous l'avons souligné plus haut, il est possible d'utiliser des solvants dont les paramètres de solubilité sont hors de cette zone, à condition de les mélanger dans des proportions judicieuses, et surtout que ces solvants soient miscibles. D'autres vérifications expérimentales ont été réalisées : la figure 4.7 représente la corrélation entre l'indice Kauri Butanol et le paramètre de Hildebrand. Cette corrélation est bonne pour les solvants dont l'IKB est supérieur à 35.

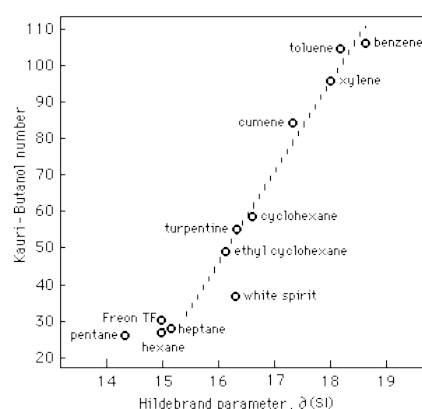


FIGURE 4.7 – Corrélation entre l'indice IKB et le paramètre de Hildebrand

Néanmoins, la figure 4.6 fait également apparaître des anomalies. Par exemple, on pourrait s'attendre à obtenir de très bons résultats avec l'acétone et la MEK dont les paramètres de Hildebrand valent respectivement 19,7 et 19,3. Or, cela n'est pas le cas. Cela vient du fait que le modèle de Hildebrand est trop simpliste, car il considère les

interactions moléculaires de manière *globale* sans distinguer les contributions respectives de la dispersion, de la polarisation et des liaisons hydrogène.

Il n'est pas possible de prévoir le pouvoir solvant à l'aide d'un paramètre unique. Il est nécessaire de distinguer les 3 termes de l'interaction moléculaire : dispersion, polarisation, liaison hydrogène.

Exemple 4.2.5 Le toluène et le chloroforme ont des paramètres de Hildebrand très proches, respectivement 18,3 et 18,7. Pourtant ces deux solvants sont très différents par la nature de leurs interactions moléculaires : le chloroforme est plus polaire et peut accepter des liaisons hydrogène ; le toluène est très peu polaire, mais plus volumineux, entraînant des interactions de dispersion importantes. Le seul paramètre de Hildebrand ne permet donc pas de mettre en évidence les différences entre ces deux solvants.

Des systèmes plus complexes que le système de Hildebrand ont donc été élaborés pour résoudre ces difficultés. Il s'agit des systèmes tridimensionnels et des systèmes bidimensionnels.

4.2.3 Systèmes tridimensionnels. Théorie de Hansen.

Afin de pouvoir prévoir de manière précise le pouvoir solvant, il faut donc utiliser 3 paramètres, ce qui permet de prendre en compte chaque type d'interaction. Mais cela n'est pas sans poser de difficulté, car si les chaleurs latentes de vaporisation sont faciles à obtenir, et en fin de compte l'énergie de cohésion globale, il est difficile de chiffrer précisément la contribution de chaque interaction. Plusieurs systèmes ont ainsi été élaborés de manière à améliorer le système de Hildebrand :

- Système de Crowley (1966) : consiste à ajouter au paramètre δ deux autres paramètres pour tenir compte de la polarité (paramètre μ correspondant au moment dipolaire²), et de la liaison hydrogène (paramètre γ correspondant à l'indice de liaison hydrogène de Gordy³).
- Système de Hansen (1966) : consiste à subdiviser le paramètre δ en trois paramètres δ_d , δ_p , δ_h correspondant respectivement aux contributions de la dispersion, de la polarisation et de la liaison hydrogène à la densité d'énergie de cohésion.

Le système de Hansen étant actuellement le plus utilisé, c'est celui-ci que nous décrirons par la suite. L'intérêt de ce système est que les trois paramètres sont des grandeurs équivalentes, s'exprimant dans la même unité :

$$\delta_d = \sqrt{\frac{E_d}{V_m}} \quad ; \quad \delta_p = \sqrt{\frac{E_p T}{V_m}} \quad ; \quad \delta_h = \sqrt{\frac{E_h}{V_m}} \quad (4.3)$$

Où E_d , E_p et E_h sont respectivement les énergies de dispersion, de polarisation et de liaison hydrogène.

Or l'énergie globale de cohésion correspond à la somme de ces trois termes :

$$E_{totale} = E_d + E_p + E_h$$

2. Les tables de moments dipolaires sont aisément disponibles dans la littérature.

3. Paramètre obtenu par méthode spectroscopique.

Par conséquent, on en déduit que le paramètre de Hildebrand peut être déduit des paramètres de Hansen à partir de l'équation suivante :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4.4)$$

Le tableau 4.2 en annexe indique les valeurs des paramètres de Hansen de différents solvants.

Exercice 4.1 Calculer les paramètres de Hildebrand de la MEK et du chloroforme.
Conclusion ?

4.3 Utilisation du système de Hansen

4.3.1 Carte de solubilité

Le système de Hansen permet une représentation spatiale des solvants, ainsi que de la substance à dissoudre (voir figure 4.8). Chaque espèce est représentée dans un espace à trois dimensions (espace de Hansen) par un point de coordonnées $(\delta_d, \delta_p, \delta_h)$. Il est ainsi possible d'établir, pour un polymère par exemple, une carte de solubilité, c'est-à-dire une représentation de la zone correspondant aux solvants vrais (voir figure 4.9).

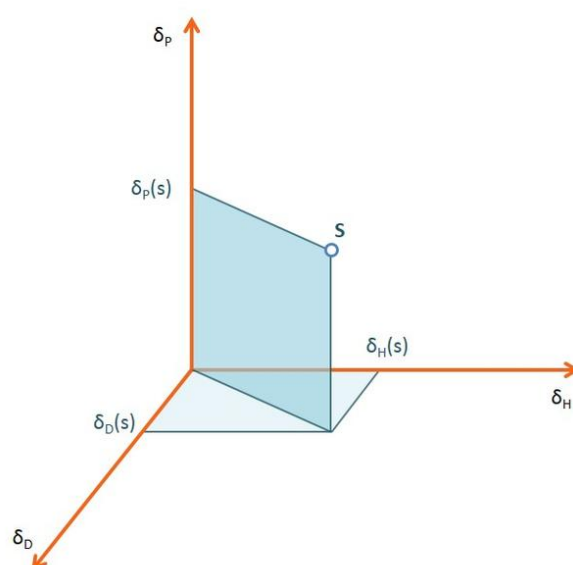


FIGURE 4.8 – Représentation spatiale d'un solvant dans le système de Hansen.

On constate que lorsque l'on double la valeur de δ_d , la zone de solubilité correspond à une sphère (voir figure 4.9). Plus un solvant sera proche du centre de la zone de solubilité, plus grand sera le pouvoir solvant. Plus généralement, on peut déterminer si un solvant S est capable de solubiliser un polymère donné, connaissant le centre C, ainsi que le rayon R de la sphère de solubilité du polymère. Pour cela, il suffit que ses coordonnées $(\delta_d(S), \delta_p(S), \delta_h(S))$ vérifient l'inégalité suivante :

$$4[\delta_d(S) - \delta_d(C)]^2 + [\delta_p(S) - \delta_p(C)]^2 + [\delta_h(S) - \delta_h(C)]^2 < R^2 \quad (4.5)$$

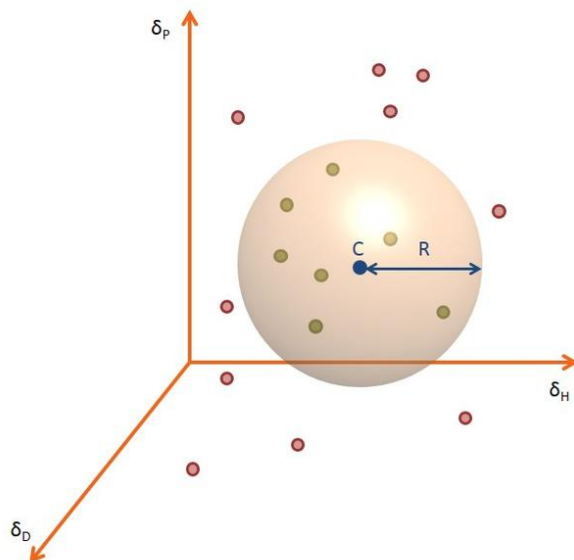


FIGURE 4.9 – Sphère de solubilité d'un polymère.

4.3.2 Systèmes bidimensionnels. Hansen 2D

Le système de Hansen a pour avantage de pouvoir prévoir de manière précise la solubilité. Mais le maniement des espaces en 3 dimensions étant peu commode, il est possible de sacrifier (un peu) la précision en revenant à un espace à 2D, plus pratique à manier. Pour cela, on peut se contenter de représenter les solvants dans le plan $(\delta_p(S), \delta_h(S))$ car pour les solvants usuels, le paramètre $\delta_d(S)$ varie peu. Dans ce cas, la zone de solubilité correspond à un cercle.

4.3.3 Mélanges de solvants. Solvants latents

Le grand intérêt des paramètres de solubilité est de pouvoir prévoir le comportement des mélanges de solvants, de manière à obtenir une solubilité optimale. Prenons l'exemple d'un mélange M de MEK et de xylène, dont les fractions volumiques respectives sont 0,25 et 0,75 (autrement dit un mélange 25 %-75 % en volumes). Les paramètres de solubilité de ce mélange peuvent facilement être calculés :

$$\begin{cases} \delta_p(M) &= 0,25 \times \delta_p(MEK) + 0,75 \times \delta_p(xylène) \\ \delta_h(M) &= 0,25 \times \delta_h(MEK) + 0,75 \times \delta_h(xylène) \end{cases} \quad (4.6)$$

Soit encore :

$$\begin{cases} \delta_p(M) &= 0,25 \times 9,0 + 0,75 \times 1,0 = 3 \\ \delta_h(M) &= 0,25 \times 5,1 + 0,75 \times 3,1 = 3,6 \end{cases} \quad (4.7)$$

Appelons respectivement A et B les points correspondant à la MEK et au xylène dans l'espace de Hansen (figure 4.10). Le point correspondant au mélange M se trouvera alors sur le segment AB, avec :

$$\frac{AM}{AB} = 0,75$$

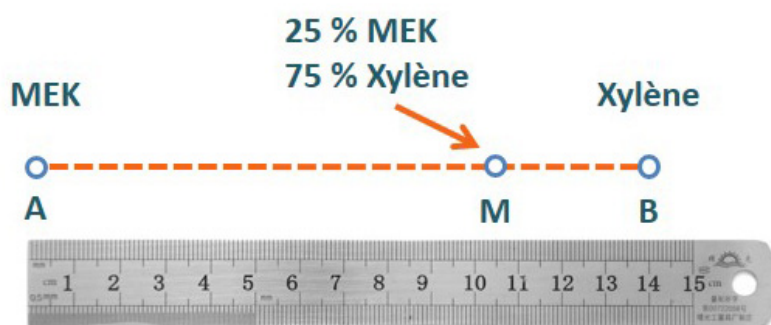


FIGURE 4.10 – Représentation graphique du mélange (25% MEK, 75% Xylène).

On peut à présent généraliser. Soit un mélange M de n solvants $S_1, S_2 \dots S_n$, de fractions volumiques respectives $v_1, v_2 \dots v_n$. On a alors :

$$\begin{cases} \delta_p(M) &= v_1 \times \delta_{p1} + v_1 \times \delta_{p2} + \dots + v_n \times \delta_{pn} \\ \delta_h(M) &= v_1 \times \delta_{h1} + v_1 \times \delta_{h2} + \dots + v_n \times \delta_{hn} \end{cases} \quad (4.8)$$

Le point correspondant au mélange dans l'espace de Hansen sera alors le barycentre des points correspondants aux solvants affectés des pondérations $v_1, v_2 \dots v_n$.

Les développements précédents permettent de comprendre la notion de solvant latent. En effet, un solvant peut très bien être hors de la zone de solubilité, mais associé à un autre solvant il peut contribuer à améliorer le pouvoir solvant. Une représentation graphique permet facilement de s'en convaincre (figure 4.11).

4.4 Volatilité des solvants

4.4.1 Définitions

Définition 4.4.1 — Vaporisation. Passage de l'état liquide à l'état gazeux.

Définition 4.4.2 — Température d'ébullition. À une pression p donnée, un liquide se vaporise à une température appelée température d'ébullition (ou température de vaporisation) qui dépend de p .

- Si $T > T_{eb}$ la phase gazeuse est la phase stable.
- Si $T < T_{eb}$ la phase liquide est la phase stable.

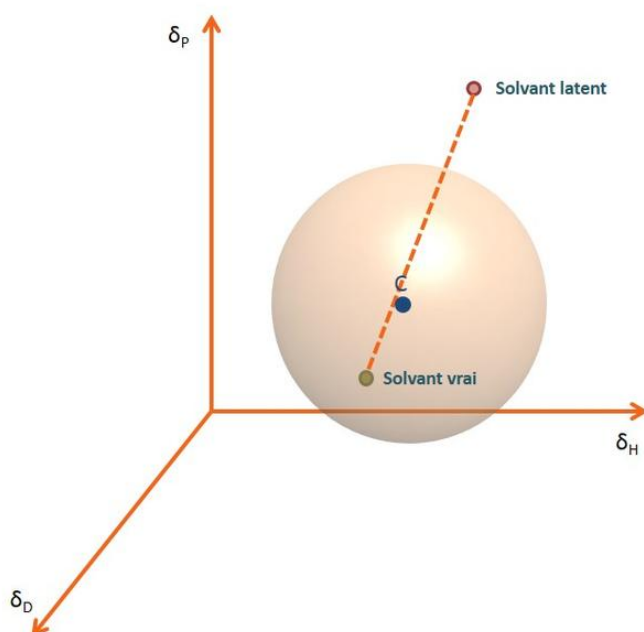


FIGURE 4.11 – Ajouté en petite quantité au solvant vrai, le solvant latent améliorera la solubilité, bien qu'il ne soit pas lui-même un bon solvant.

Exemple 4.4.1 — Peut-on faire cuire des pâtes au sommet de l'Everest ?

L'eau ne bout pas à la même température à Valenciennes et au sommet de l'Everest.

Eau ($p=1,013$ bar) : $T_{eb}=100$ ° C

Eau ($p=0,2$ bar ; Everest) : $T_{eb}=70$ ° C

Pour faire cuire correctement des aliments, il faut une température minimale de 90 ° C. Par conséquent, les pâtes ne pourront pas cuire convenablement au sommet de l'Everest !

Lorsque l'on parle de volatilité des solvants, le phénomène qui nous intéresse n'est pas l'ébullition mais l'évaporation. Reprenons notre exemple de l'eau : sa température d'ébullition est de 100 ° C à 1 atm, mais cela n'empêche pas l'eau dans un verre, ou les flaques d'eau de s'évaporer à température ambiante ... Pourquoi ? Il faut comprendre que lorsqu'on parle de pression, on parle de *pression partielle en eau*, liée à la contribution des molécules d'eau à la force pressante. Ainsi, la pression « vue » par les molécules en surface du liquide n'est pas la même que la pression en son sein. Le concept de *pression de vapeur saturante* permet de mieux saisir cela.

Définition 4.4.3 — Pression de vapeur saturante. Dans une enceinte fermée contenant un liquide en équilibre avec sa vapeur, la pression de cette dernière est appelée pression de vapeur saturante. Cette pression ne dépend que de la température de l'enceinte (elle ne dépend pas de la masse d'eau liquide ni du volume de l'enceinte).

- Si $P > P_{sat}$ la phase liquide est la phase stable.
- Si $P < P_{sat}$ la phase gazeuse est la phase stable.

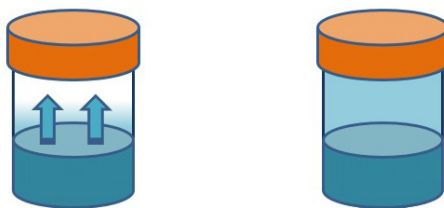


FIGURE 4.12 – L'évaporation cesse lorsque la pression de vapeur atteint la valeur P_{sat} .

Exemple 4.4.2 — Quelques valeurs de pressions de vapeur saturante.

Éthylène glycol, 20 ° C :	$5 \cdot 10^{-3}$ bar
Eau, 20 ° C :	$23 \cdot 10^{-3}$ bar
Éthanol, 20 ° C :	$58,3 \cdot 10^{-3}$ bar
Formaldéhyde, 20 ° C :	4,357 bar
Eau, 70 ° C :	0,2 bar
Eau, 100 ° C :	1,013 bar

La pression de vapeur saturante d'un composé donné est un bon indice de sa volatilité : l'eau et l'éthylène glycol, par exemple, sont peu volatils, leur pression de vapeur saturante étant basse. À l'inverse, le formaldéhyde a une pression de vapeur saturante élevée ; il est donc très volatil. Mais nous verrons que d'autres facteurs (vitesse d'évaporation notamment) entrent en jeu pour évaluer la volatilité.

L'évaporation et l'ébullition présentent en résumé les différences suivantes :

- L'évaporation a lieu à toutes les températures (même inférieures à la température d'ébullition) ; elle s'effectue à la surface du liquide.
- L'ébullition a lieu à une température fixe pour une pression totale donnée. Elle se déroule au sein du liquide avec formation de bulles.

Définition 4.4.4 — Composé organique volatil (COV), selon l'OMS. Substance organique dont la pression de vapeur saturante est supérieure à 0,01 kPa à 20 ° C. Les substances dont le point d'ébullition est compris entre 100 ° C et 240 ° C sous 1 bar sont ainsi toujours définies comme étant des COV.

Définition 4.4.5 — Composé organique volatil (COV), selon la norme ISO 16000-6 (2011). Composés organiques collectés sur Tenax TA, désorbés de façon thermique, élués sur une colonne non polaire ou légèrement polaire en chromatographie gazeuse et dont les pics sont compris entre ceux du n-hexane et du n-hexadécane (n-C6 - n-C16), quantifié en équivalents de toluène. Cette définition couvre toutes les substances organiques dont la température d'ébullition est comprise approximativement entre 68 ° C et 287 ° C sous 1 bar.

4.4.2 Vitesse d'évaporation. Taux d'évaporation.

Il est très difficile de mesurer les vitesses d'évaporation absolues en raison du nombre de paramètres importants à contrôler (température, débit d'air, etc.). C'est pourquoi la littérature fournit en général des taux d'évaporation relatifs, en utilisant un solvant de

référence (souvent l'acétate de butyle).

Définition 4.4.6 — Taux d'évaporation. Le taux d'évaporation E d'un solvant donné peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$E(\text{solvant}) = \frac{t_{90}(n - \text{butylacétate})}{t_{90}(\text{solvant})}$$

Où t_{90} désigne le temps nécessaire pour que 90 % de la masse d'un échantillon s'évapore dans des conditions données.

Les méthodes de mesure les plus courantes sont les suivantes :

- Utilisation d'une thermobalance et suivi de la masse de solvant en fonction du temps.
- Méthode plus simple : temps de disparition d'une tache sur un papier filtre.

Exemple 4.4.3 — Quelques valeurs de taux d'évaporation.

Solvant	E (à 25 ° C)
n-hexane	6,82
Toluène	2
White spirit	0,01 à 0,5
Ethanol	1,7
Ethylène glycol	0,01
Acétone	6,06
MEK	4,03

Les solvants peuvent alors être classés en 3 familles selon leur taux d'évaporation :

- solvants lourds : $E < 0,8$.
- solvants moyens : $0,8 < E < 3$.
- solvants légers : $E > 3$.

4.4.3 Application à la formulation

L'utilisation des cartes de solubilité doit être complétée des informations sur la volatilité des solvants. La marche à suivre dépend du type de produit à développer, des supports, etc. Néanmoins, quelques règles générales peuvent être suivies en première approche :

- Lorsqu'on formule avec plusieurs solvants, on utilise généralement un solvant lourd, un solvant léger et un solvant moyen afin de réguler l'évaporation.
- Le point correspondant au mélange se déplace dans l'espace de Hansen lors du séchage : élimination des solvants légers, puis moyens, pour ne garder que les lourds à la fin. Exception : formation d'azéotropes entre les solvants, et dans ce cas le point correspondant se fixe lorsqu'il atteint la composition de l'azéotrope.
- En raison des considérations précédentes, les solvants les plus proches du centre de solubilité sont de préférence légers. De même les solvants lourds seront de préférence hors de la zone de solubilité pour éviter les phénomènes de rétention de solvants.

4.5 Dangers liés aux solvants

Trois grandes catégories de risque sont liées aux solvants : la nocivité et la toxicité ; l'inflammabilité ; l'explosivité.

4.5.1 Nocivité et toxicité

Les solvants peuvent présenter différents dangers pour l'homme, selon leurs caractéristiques chimiques, leur mode de pénétration dans l'organisme (inhalation, contact cutané, ingestion), la quantité absorbée et les individus. Les catégories de danger sont classées en fonction soit des effets constatés chez l'homme soit, le plus souvent, de données expérimentales. Elles sont repérées par les pictogrammes représentés à la figure 4.13.



FIGURE 4.13 – Pictogrammes liés à la nocivité et à la toxicité.

Les dangers sont également énoncés par des codes dangers (codes H pour hazard) et des conseils de prudence généraux (codes P pour precaution). Il est également nécessaire de prendre en compte la valeur limite d'exposition professionnelle des solvants manipulés. Cette valeur limite correspond à une concentration dans l'air que peut respirer une personne pendant un temps donné sans risque d'altération pour la santé même si des modifications physiologiques sont parfois tolérées.

Définition 4.5.1 — Valeur limite d'exposition à court terme (VLE). Valeur maximale mesurée sur 15 minutes à laquelle peut être exposé un opérateur sans risque d'effets toxiques immédiats.

Définition 4.5.2 — Valeur moyenne d'exposition (VME). C'est la valeur moyenne maximale admissible pondérée pour 8 h/j et 40 h/semaine de travail.

4.5.2 Inflammabilité

Définition 4.5.3 — Point éclair. Température minimale à laquelle, dans des conditions d'essais spécifiées, un liquide émet suffisamment de gaz inflammable, capable de s'enflammer momentanément en présence d'une source d'inflammation.

La valeur du point éclair et la méthode utilisée pour sa détermination sont mentionnées dans la fiche de données de sécurité fournie par le fabricant. Une substance inflammable est repérée par le pictogramme suivant :



FIGURE 4.14 – Pictogramme CLP matières inflammables.

La nouvelle réglementation CLP définit 3 catégories d'inflammabilité :

- Inflammabilité de catégorie 1 et 2 : substances dont le point éclair est inférieur à 23 ° C. C'est leur température d'ébullition, inférieure ou supérieure à 35 ° C, qui distingue leur degré d'inflammabilité.
- Inflammabilité de catégorie 3 : substances dont le point éclair est compris entre 23 ° C et 60 ° C.

4.5.3 Explosivité

L'emploi de liquides inflammables présente un danger par suite de l'inflammabilité des vapeurs produites et de leur faculté de former avec l'air des mélanges explosibles. On sait que l'inflammation, éventuellement explosive, d'une atmosphère contenant des vapeurs combustibles se produit lorsqu'elles sont mélangées à de l'air en proportion convenable et qu'un apport d'énergie suffisant permet d'amorcer la réaction de combustion. La plupart des vapeurs inflammables en mélange avec l'air sont susceptibles d'exploser en s'enflammant au moins dans certaines conditions. Les concentrations limites d'inflammabilité délimitent le domaine d'explosivité.

Définition 4.5.4 — Limite inférieure d'inflammabilité ou d'explosivité (LII ou LIE). Concentration minimale en volume dans le mélange au-dessus de laquelle le mélange peut s'enflammer.

Définition 4.5.5 — Limite supérieure d'inflammabilité ou d'explosivité (LSI ou LSE). Concentration maximale en volume dans le mélange au-dessous de laquelle le mélange peut s'enflammer.

4.6 Annexe : Paramètres de Hansen de quelques solvants

Solvant	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
Alcanes			
n-butane	14,1	0,0	0,0
n-pentane	14,5	0,0	0,0
n-hexane	14,9	0,0	0,0
n-heptane	15,3	0,0	0,0
n-octane	15,5	0,0	0,0
isooctane	14,3	0,0	0,0
n-dodécane	16,0	0,0	0,0
Cyclohexane	16,8	0,0	0,2
Méthylcyclohexane	16,0	0,0	0,0
Hydrocarbures aromatiques			

Solvant	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
Benzène	18,4	0,0	2,0
Toluène	18,0	1,4	2,0
Naphtalène	19,2	2,0	5,9
Styrène	18,6	1,0	4,1
<i>o</i> -Xylène	17,8	1,0	3,1
Ethylbenzène	17,8	0,6	1,4
<i>p</i> -diéthylbenzène	18,0	0,0	0,6
Dérivés halogénés			
Chlorométhane	15,3	6,1	3,9
Chlorure de méthylène	18,2	6,3	6,1
1,1-dichloroéthylène	17,0	6,8	4,5
Chloroforme	17,8	3,1	5,7
1,1-dichloroéthane	16,6	8,2	0,4
1,2-dichloroéthane	19,0	7,4	4,1
Trichloroéthylène	18,0	3,1	5,3
Tétrachlorure de carbone	17,8	0,0	0,6
Chlorobenzène	19,0	4,3	2,0
<i>o</i> -dichlorobenzène	19,2	6,3	3,3
1,1,2-trichlorotrifluoroéthane	14,7	1,6	0,0
Ethers			
Tetrahydrofurane	16,8	5,7	8,0
1,4-dioxane	19,0	1,8	7,4
Diéthyléther	14,5	2,9	5,1
Dibenzyléther	17,4	3,7	7,4
Cétones			
Acétone	15,5	10,4	7,0
Méthyléthylcétone (MEK)	16,0	9,0	5,1
Cyclohexanone	17,8	6,3	5,1
Diéthyl cétone	15,8	7,6	4,7
Acetophénone	19,6	8,6	3,7
Méthylisobutylcétone (MIBK)	15,3	6,1	4,1
Méthylisoamylcétone	16,0	5,7	4,1
Isophorone	16,6	8,2	7,4
Di-(isobutyl)cétone	16,0	3,7	4,1
Esters			
Carbonate d'éthylène	19,4	21,7	5,1
Acétate de méthyle	15,5	7,2	7,6
Formate d'éthyle	15,5	7,2	7,6
1,2-carbonate de propylène	20,0	18,0	4,1
Acétate d'éthyle	15,8	5,3	7,2
Carbonate de diéthyle	16,6	3,1	6,1
Sulfate de diéthyle	15,8	14,7	7,2
Acétate de butyle	15,8	3,7	6,3

Solvant	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
Acétate d'isobutyle	15,1	3,7	6,3
2-éthoxyacétate d'éthyle	16,0	4,7	10,6
Acetate d'isoamyle	15,3	3,1	7,0
Isobutyrate d'isobutyle	15,1	2,9	5,9
Composés azotés			
Nitrométhane	15,8	18,8	5,1
Nitroéthane	16,0	15,5	4,5
2-nitropropane	16,2	12,1	4,1
Nitrobenzène	20,0	8,6	4,1
Ethanolamine	17,2	15,6	21,3
Ethylène diamine	16,6	8,8	17,0
Pyridine	19,0	8,8	5,9
Morpholine	18,8	4,9	9,2
Analine	19,4	5,1	10
N-méthyl-2-pyrrolidone	18,0	12,3	7,2
Cyclohexylamine	17,4	3,1	6,6
Quinoline	19,4	7,0	7,6
Formamide	17,2	26,2	19,0
N,N-Diméthylformamide	17,4	13,7	11,3
Composés soufrés			
Disulfure de carbone	20,5	0,0	0,6
Diméthylsulphoxide	18,4	16,4	10,2
Ethanethiol	15,8	6,6	7,2
Alcools			
Méthanol	15,1	12,3	22,3
Ethanol	15,8	8,8	19,4
Alcool allylique	16,2	10,8	16,8
Propan-1-ol	16,0	6,8	17,4
Propan-2-ol	15,8	6,1	16,4
Butan-1-ol	16,0	5,7	15,8
Butan-2-ol	15,8	5,7	14,5
Isobutanol	15,1	5,7	16,0
Alcool benzylique	18,4	6,3	13,7
Cyclohexanol	17,4	4,1	13,5
Diacétone alcool	15,8	8,2	10,8
Ethylèneglycolmonoéthyléter (EGEE)	16,2	9,2	14,3
Diethylèneglycolmonométhyléter (DGME)	16,2	7,8	12,7
Diethylèneglycolmonoéthyléter (2-EEE)	16,2	9,2	12,3
Ethylèneglycolmonobutyl éter	16,0	5,1	12,3

Solvant	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
Diéthylèneglycolmonobutyléther	16,0	7,0	10,6
Décan-1-ol	17,6	2,7	10,0
Acides carboxyliques			
Acide formique	14,3	11,9	16,6
Acide acétique	14,5	8,0	13,5
Acide benzoïque	18,2	7,0	9,8
Acide oléique	14,3	3,1	14,3
Acide stéarique	16,4	3,3	5,5
Composés phénoliques			
Phénol	18,0	5,9	14,9
Résorcinol	18,0	8,4	21,1
m-Crésol	18,0	5,1	12,9
Salicylate de méthyle	16,0	8,0	12,3
Polyols			
Ethylène glycol	17,0	11,0	26,0
Glycérol	17,4	12,1	29,3
Propylène glycol	16,8	9,4	23,3
Diéthylène glycol	16,2	14,7	20,5
Triéthylène glycol	16,0	12,5	18,6
Dipropylène glycol	16,0	20,3	18,4
Eau	15,6	16,0	42,3

TABLE 4.2 – Paramètres de Hansen de quelques solvants

5. Introduction à la rhéologie

Une crème solaire agréable à étaler, un yaourt onctueux, une peinture qui ne fait pas de coulures ... Tous ces produits, dont le confort d'utilisation est une qualité primordiale pour l'utilisateur, ont un point commun : leur rhéologie a été optimisée. Maîtriser la rhéologie d'un produit formulé demande de connaître quelques notions liées à la viscosité et au comportement rhéologique de manière à être capable de réaliser des mesures pertinentes. C'est l'objet de ce chapitre. Il faut ensuite être capable de sélectionner des additifs rhéologiques en fonction de leur famille chimique, de leur mode d'action, de manière à agir spécifiquement sur certaines propriétés que l'on souhaite modifier (la facilité d'application, l'onctuosité, les coulures, etc.). Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

Mais avant toute chose ... La rhéologie est la science qui traite de l'écoulement, des déformations, et plus généralement de la *viscosité*, de l'*élasticité* des matériaux sous l'action de contraintes. Elle permet de caractériser des comportements intermédiaires entre ceux des liquides et des solides.



FIGURE 5.1 – Solide ou liquide ? Pour de nombreux matériaux, tout dépend de la contrainte, de son intensité, de sa durée. Chaque matériau est caractérisé par un comportement, que les mesures rhéologiques doivent mettre en évidence.

5.1 Comment définir la viscosité ?

5.1.1 Comportements visqueux et élastiques

Contrairement aux corps purs, qui n'existent qu'à l'état liquide, solide ou gazeux, les mélanges ont des comportements rhéologiques généralement complexes. Ainsi, leur réponse à une contrainte dépend bien souvent de l'*intensité* et de la *durée* de cette contrainte.

Exemple 5.1.1 — Influence de la contrainte : le dentifrice. Le dentifrice, lorsqu'il est soumis à des contraintes faibles, a des propriétés analogues à celles d'un solide (forme propre, pas d'écoulement sous son propre poids), mais plus proche d'un liquide lorsqu'on le soumet à des contraintes plus fortes (il se déforme et s'écoule lorsque l'on presse le tube qui le contient).

Exemple 5.1.2 — Influence du temps : l'expérience de la goutte de poix. Il s'agit d'une expérience menée à l'université du Queensland (Brisbane, Australie) par Thomas Parnell (1881-1948) et John Mainstone (1935-2013). Elle fut démarrée en 1927, le but étant de montrer à des étudiants que certaines substances en apparence solides sont en réalité des liquides (ce sont ces substances que l'on appelle des *poix*). Ainsi, le goudron est un liquide très visqueux qui semble solide mais qui forme à température ambiante des gouttes, bien que très lentement. Entre 1927 et 2014, 8 gouttes sont tombées lors de l'expérience : en 1938, 1947, 1954, 1962, 1970, 1979, 1988, 2000, 2014. John Mainstone n'a malheureusement pu voir la chute d'aucune de ces gouttes ... En 2000, une webcam avait été installée peu avant la chute de la huitième goutte, mais un problème technique s'est produit la nuit même où celle-ci a eu lieu ! La seule goutte dont on a pu voir la chute est la dernière (vidéo disponible sur le site de l'université du Queensland). Mais John Mainstone, décédé 8 mois plus tôt, n'a pas pu la voir ...

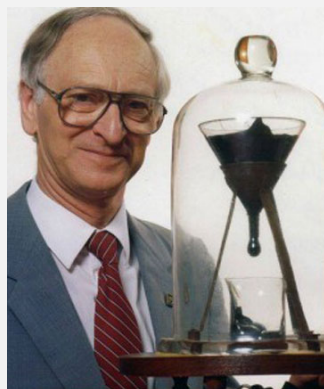


FIGURE 5.2 – Le professeur John Mainstone (en 1990, deux ans après la chute de la septième goutte).

Tous ces comportements sont en réalité intermédiaires entre les 2 comportements limites suivants :

- Comportement visqueux : le matériau se déforme indéfiniment lorsqu'on applique une force constante. La déformation est permanente : lorsqu'on relâche la contrainte, le matériau reste déformé. La viscosité correspond à une dissipation de l'énergie.
- Comportement élastique : lorsqu'on applique une force constante, le matériau

atteint un équilibre et arrête de se déformer. La déformation est réversible : lorsqu'on relâche la contrainte, le matériau reprend sa forme initiale. L'élasticité correspond à un stockage puis une restitution de l'énergie.

Un comportement intermédiaire entre le comportement visqueux et le comportement élastique est dit *viscoélastique*.

Nous nous limiterons à l'étude de la viscosité dans ce chapitre et ne traiterons pas de l'élasticité.

5.1.2 Déformation de cisaillement

Nous nous limiterons ici aux déformations de cisaillement (voir figure 5.3). L'application manuelle d'une crème, l'application d'une peinture à la brosse, au rouleau ou au pistolet, le mélange, etc. sont toutes des déformations de cisaillement.



FIGURE 5.3 – Déformation de cisaillement.

Notion de gradient de vitesse

La couche supérieure est solidaire de l'outil d'application : elle se déplace donc à la même vitesse V . La couche inférieure est solidaire du support : elle est immobile. Il s'établit entre ces deux couches un *gradient de vitesse* (autrement dit un « dégradé » de vitesse ou encore une vitesse de déformation). La vitesse $v(z)$ en un point quelconque du liquide dépend donc uniquement de la hauteur z de ce point. Mathématiquement, le gradient de vitesse correspond à la dérivée de cette grandeur par rapport à la variable z :

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz}$$

Il est toutefois possible de simplifier cette expression en considérant que v varie linéairement en fonction de z (écoulement de Couette plan) :

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{e} \quad (5.1)$$

V est la vitesse de la couche supérieure, imposée par l'outil d'application (unité : m.s^{-1}).
 e est l'épaisseur de produit cisailé (unité : m).

L'unité SI de $\dot{\gamma}$ est donc la s^{-1} .

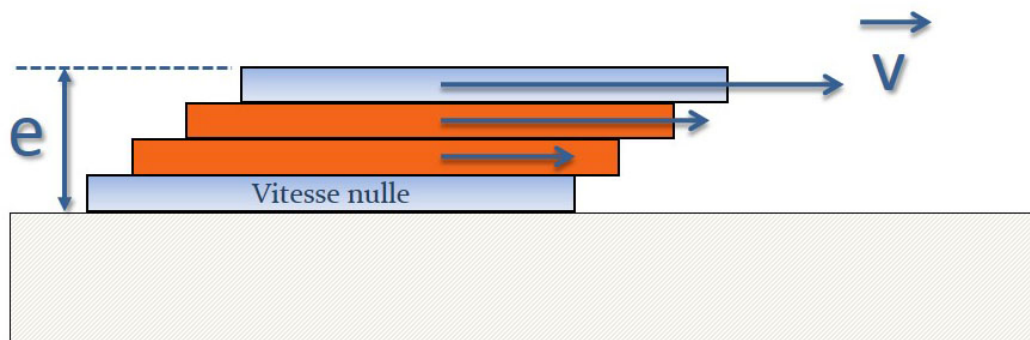


FIGURE 5.4 – Gradient de vitesse.

Exercice 5.1 Évaluer l'ordre de grandeur du gradient de vitesse pour les situations suivantes : application d'une peinture au rouleau, étalement d'une crème solaire, mélange d'un yaourt. ■

Exemple 5.1.5 — Ordres de grandeur. Le gradient de vitesse est une caractéristique importante de la déformation considérée. Il traduit la vitesse de déformation de la matière. Il est donc important de bien choisir le gradient de vitesse lors d'une mesure de viscosité, selon la propriété étudiée. Voici quelques ordres de grandeur :

Situation	Gradient de vitesse typique
Sédimentation	10^{-4} s^{-1}
Coulure	10^{-2} s^{-1}
Extrusion (ex : dentifrice)	1 s^{-1}
Mélange	10 s^{-1}
Étalement	10^2 s^{-1}
Application au rouleau	10^3 s^{-1}
Pulvérisation	10^6 s^{-1}

Notion de contrainte de cisaillement

Soit F l'intensité de la force appliquée sur une surface S de matériau. La contrainte de cisaillement à l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5.2)$$

F s'exprime en N.

S s'exprime en m^2 .

L'unité SI de σ est donc le N.m^{-2} soit le Pa.

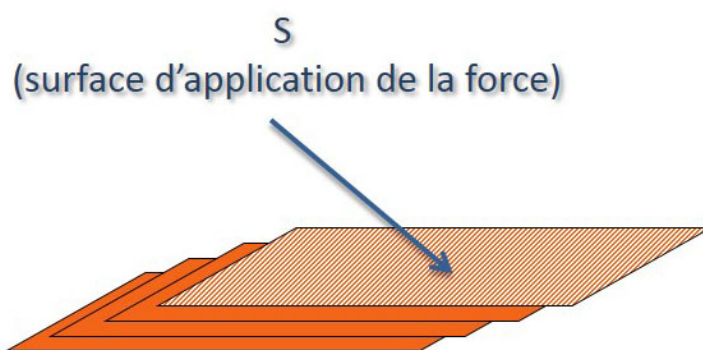


FIGURE 5.5 – Lors d’une déformation de cisaillement, le rapport de l’intensité de la force à sa surface d’application définit la contrainte de cisaillement.

5.1.3 Viscosité dynamique

La viscosité dynamique correspond à la résistance à la déformation, pour une contrainte donnée (ou un gradient de vitesse donné). Elle peut être calculée à partir du gradient de vitesse considéré, ainsi que la contrainte de cisaillement nécessaire pour maintenir ce gradient de vitesse :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (5.3)$$

σ s’exprime en Pa.

$\dot{\gamma}$ s’exprime en s^{-1} .

L’unité SI de η est donc le Pa.s. Certains utilisent parfois le poiseuille (noté Pl), ancienne unité SI. 1 Pl vaut 1 Pa.s. Le poise (noté P ou Po) est également une ancienne unité, mais encore très employée dans l’industrie. 1 Pa.s vaut 10 poises.

Point important — La viscosité dépend de nombreux paramètres.

η est une fonction de la température (et de la pression). Il est donc capital, lorsqu’on exprime le résultat d’une mesure de viscosité, de préciser la température de travail.

η est une fonction du gradient de vitesse, ainsi que de la contrainte. Une mesure ponctuelle de viscosité ne caractérise donc pas un matériau de manière univoque !

Un matériau n’est pas caractérisé par une viscosité mais par son comportement rhéologique (voir section 5.2). ■

5.1.4 Viscosité cinématique

La viscosité cinématique correspond à la résistance à l’écoulement. Elle fait intervenir dans son expression la masse volumique ρ du matériau :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (5.4)$$

η s’exprime en Pa.s.

ρ s’exprime en $kg.m^{-3}$.

L’unité SI de ν est donc le $Pa.s.kg^{-1}.m^3$, autrement dit le $m^2.s^{-1}$. Une unité usuelle

(système cgs) de ν est le Stokes (noté St). $1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 10^6 \text{ cSt}$.

R La viscosité cinématique se mesure habituellement avec une coupe de viscosité (Ford, ISO, etc.). On mesure alors un temps d'écoulement.

Exercice 5.2 — Lien entre temps d'écoulement et viscosité cinématique. Soit une coupe, de volume V , à la base de laquelle une conduite permet l'écoulement des fluides qu'elle contient. Cette conduite a un rayon R et une longueur L . Montrer que le temps nécessaire pour vider la coupe est proportionnel à la viscosité cinématique du fluide. On utilisera pour cela la loi de Poiseuille, qui permet de calculer le débit volumique Q_V dans une conduite (rayon R , longueur L) en fonction de la différence de pression ΔP :

$$Q_V = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \Delta P$$

5.2 Les différents comportements rhéologiques

Quel est le liquide le plus visqueux : le miel ou la mayonnaise ? D'un côté, le miel s'écoule plus facilement que la mayonnaise, de l'autre, il offre plus de résistance lorsqu'on le mélange ... En réalité, la question ainsi posée n'a pas de sens.

Point important Un fluide ne peut pas être caractérisé par une valeur unique de viscosité. Celle-ci en effet change selon la contrainte. Il faut parler en termes de *comportement rhéologique*, celui-ci étant déduit d'un *rhéogramme*.

5.2.1 Notion de rhéogramme

Un *viscosimètre* est un outil de contrôle-qualité permettant de réaliser des mesures ponctuelles de viscosité à bas gradient de vitesse (ex : viscosimètre Brookfield), à moyen gradient de vitesse (ex : viscosimètre Stormer) ou à haut gradient de vitesse (ex : viscosimètre cône/plan). Lorsque l'on souhaite caractériser le comportement rhéologique d'un matériau, il est nécessaire d'employer un *rhéomètre*, qui est un outil d'investigation. Avec ce type d'appareil, il est possible de faire varier les conditions de mesure (contrainte de cisaillement, gradient de vitesse) est de tracer des graphiques appelés *rhéogrammes*. Les rhéogrammes les plus fréquents sont les suivants :

- Courbe de viscosité : $\eta = f(\dot{\gamma})$.
- Courbe d'écoulement : $\sigma = f(\dot{\gamma})$.

Toutefois, bien d'autres types de mesures peuvent être réalisés selon le type de produit à analyser et les performances à optimiser : détermination du seuil d'écoulement (voir section 5.2.3), évaluation de la thixotropie (voir section 5.2.5), mesures dynamiques (relaxation, fluage, régime sinusoïdal), etc.

Nous nous limiterons ici aux courbes de viscosité et d'écoulement, qui permettent très simplement d'établir le « profil rhéologique » d'un matériau.

5.2.2 Fluides newtoniens

L'eau, la plupart des solvants, les huiles minérales (silicones), s'écoulent toujours de la même manière, quelle que soit la contrainte, à condition que la température et la pression restent constantes. Ce sont des fluides dits *newtoniens*.

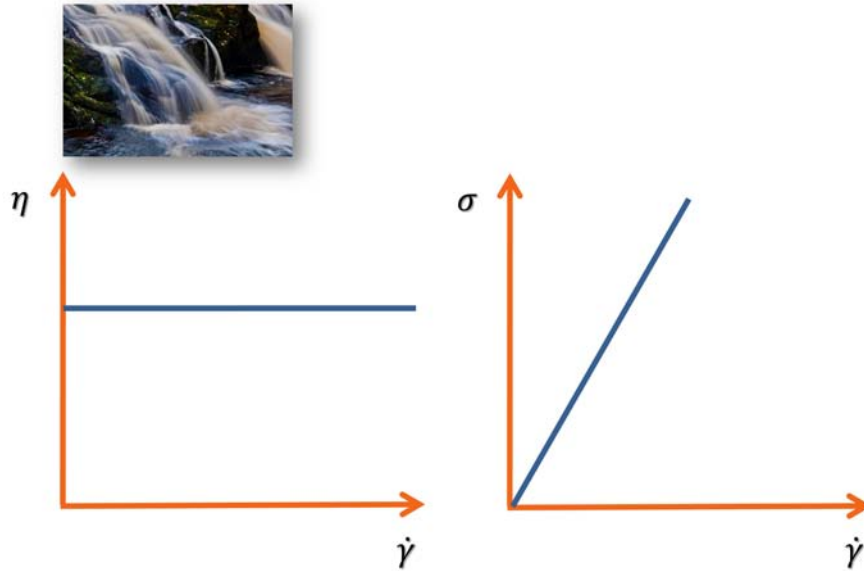


FIGURE 5.6 – Comportement newtonien.

Exemple 5.2.2 — Viscosités de quelques fluides newtoniens. Les fluides newtoniens sont les seuls à pouvoir être décrits par une viscosité unique (à T et P fixés). Voici quelques valeurs :

Fluide	Viscosité à 20 ° C (Pa.s)
Eau	10^{-3}
Huile d'olive	0,1
Glycérine	1,5
Miel	10
Bitume	10^8

5.2.3 Comportements non newtoniens rhéofluidifiants

Dans ce cas, la viscosité dynamique η diminue lorsque la contrainte augmente. A chaque valeur de σ et $\dot{\gamma}$ correspond une viscosité appelée *viscosité apparente*.

Comportement plastique idéal

Le comportement plastique idéal est plus proche du solide déformable que du liquide. Il s'agit par exemple du comportement du beurre ou bien de la colle en bâtonnet. Ces matériaux conservent une forme propre mais au delà d'une certaine contrainte, ils commencent à se déformer. Cette valeur seuil de la contrainte est appelée *seuil d'écoulement*.

- R** Par opposition au comportement élastique, le comportement plastique est caractérisé par des déformations *permanentes* : une fois la contrainte relâchée, le matériau conserve la forme qui lui a été donnée.

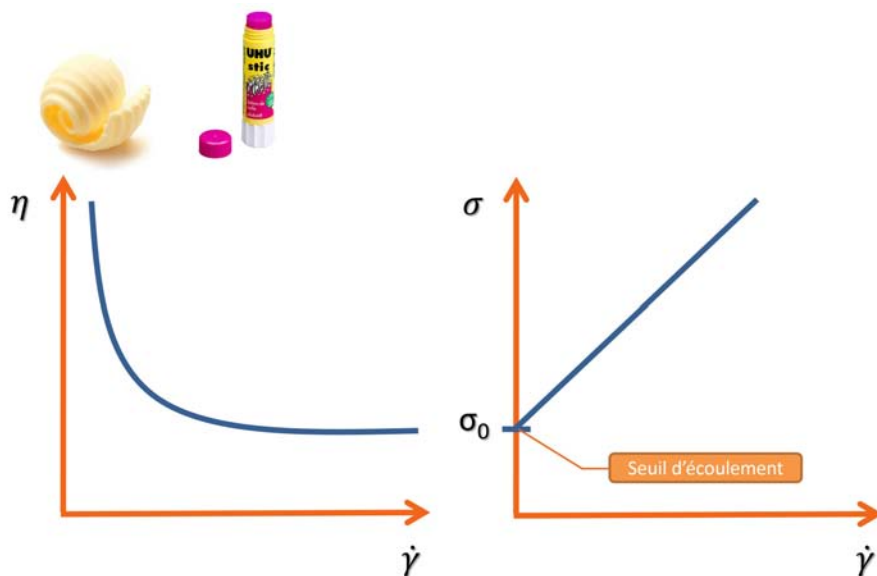


FIGURE 5.7 – Comportement plastique idéal.

Comportement plastique non idéal

Ce comportement est très proche du comportement plastique idéal mais la viscosité s'effondre plus rapidement au-delà du seuil d'écoulement. Ce comportement correspond en général à des liquides gélifiés, typiquement la pâte dentifrice, ou une mayonnaise bien ferme.

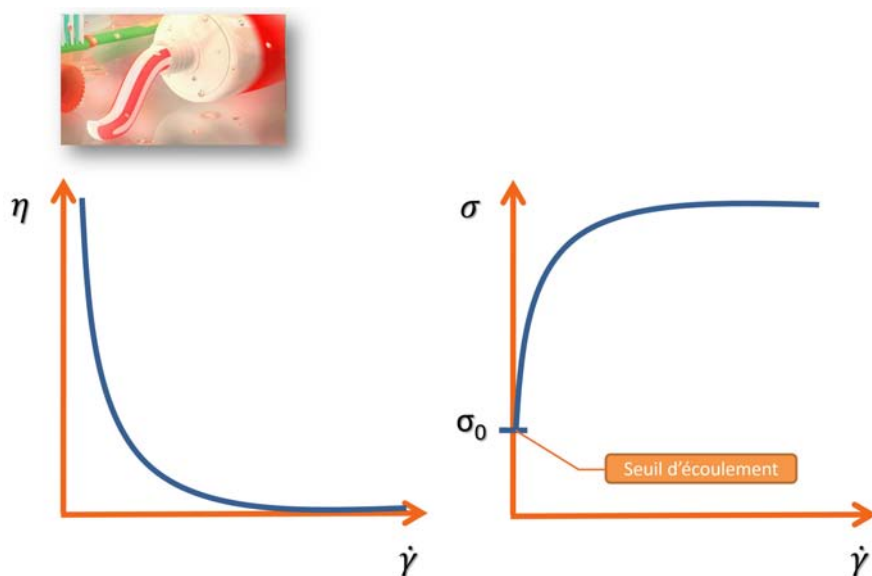


FIGURE 5.8 – Comportement plastique non idéal.

Comportement pseudoplastique

Le comportement pseudoplastique correspond à des liquides onctueux, quasi-gélifiés, mais ne présentant pas de seuil d'écoulement. C'est par exemple le cas de la danette® ou des peintures en dispersion aqueuse.

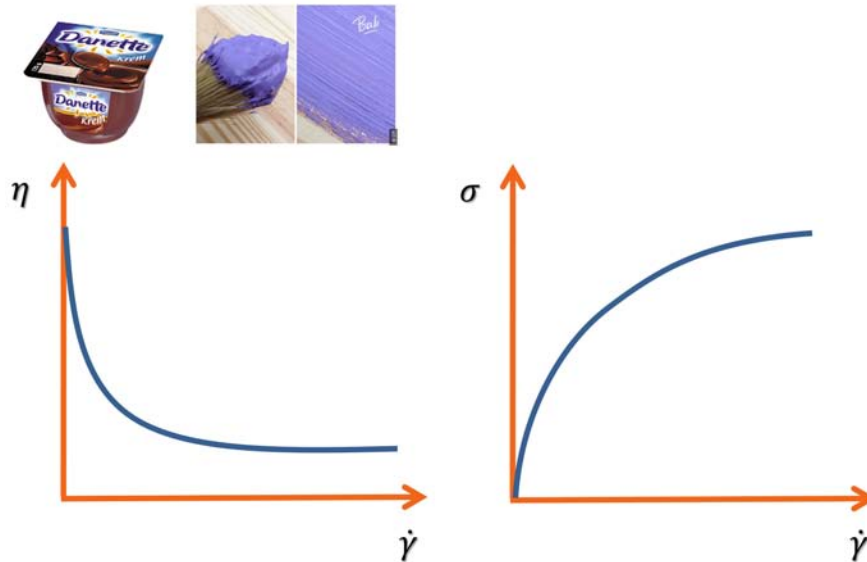


FIGURE 5.9 – Comportement pseudoplastique.

5.2.4 Comportements non newtoniens rhéoépaississants (ou dilatants)

Dans ce cas, la viscosité dynamique η augmente lorsque la contrainte augmente. Le comportement dilatant est en général un comportement non désiré : il est souvent le signe d'une instabilité.

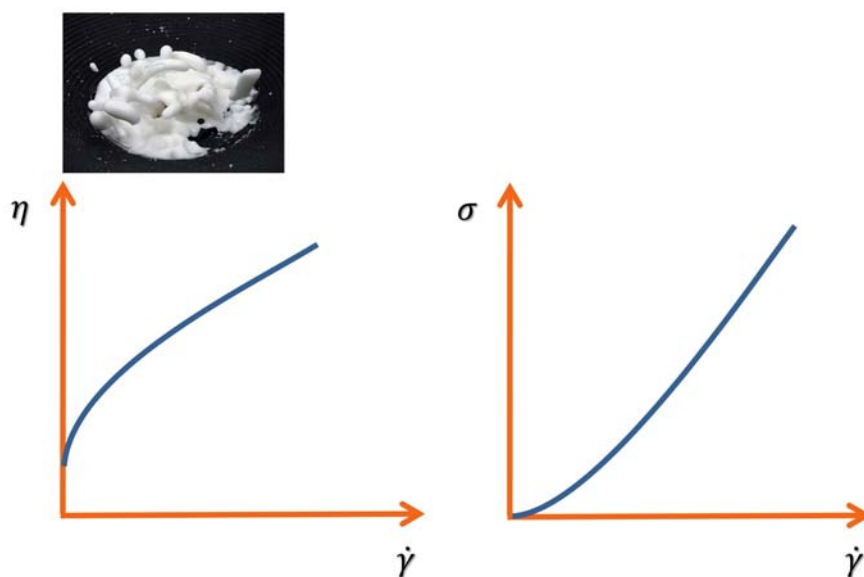


FIGURE 5.10 – Comportement dilatant.

Les solutions concentrées de maïzena sont un bon exemple de comportement dilatant.

5.2.5 Comportements dépendant du temps

À la variation de la viscosité avec la contrainte (ou le gradient de vitesse) peut s'en ajouter une autre : la variation en fonction du *temps*. Dans ce cas, la viscosité change au cours du temps, même si on lui applique une contrainte constante :

- Si la viscosité diminue, le comportement est dit thixotrope. C'est le cas (de loin) le plus fréquent.
- Si la viscosité augmente, le comportement est rhéopectique.

Thixotropie

Définition 5.2.1 — Thixotropie. Comportement rhéologique caractérisé par une diminution *au cours du temps* de la viscosité apparente sous contrainte constante. Cette diminution est *réversible* : une fois la contrainte relâchée, le matériau reprend progressivement sa texture initiale.

Le ketchup est un bon exemple de fluide thixotrope. Pour pouvoir le verser, il est d'abord nécessaire d'agiter la bouteille de manière à faire chuter la viscosité. Une fois au repos, la viscosité du ketchup augmente progressivement jusqu'à atteindre sa valeur de départ.

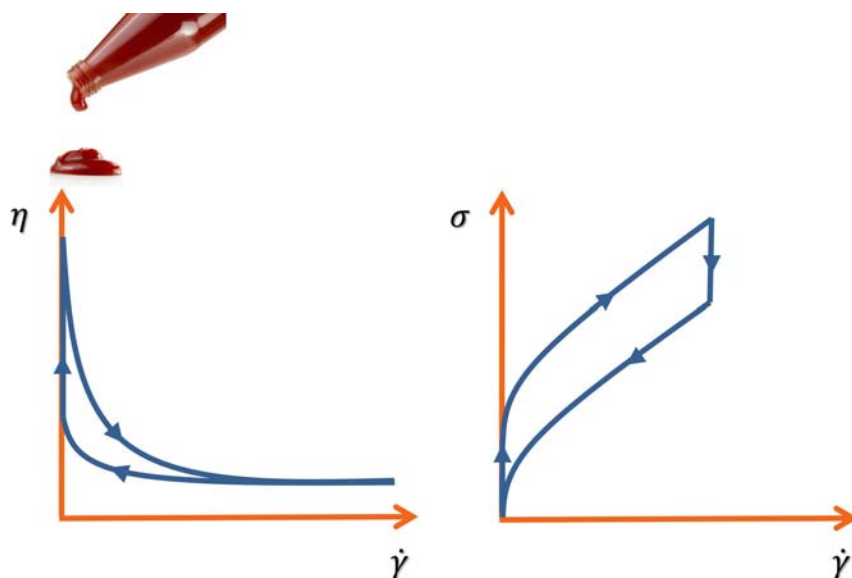


FIGURE 5.11 – Comportement thixotrope.

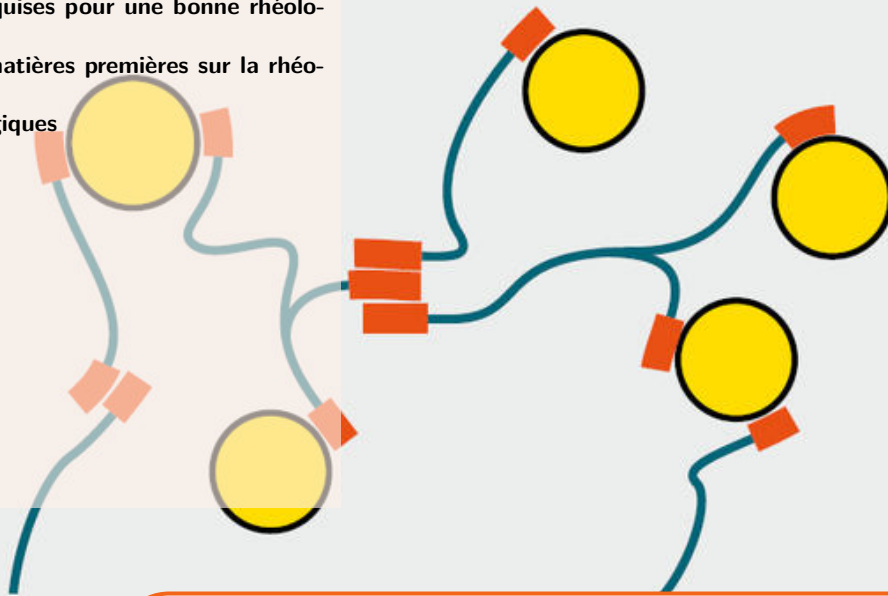
Antithixotropie

Définition 5.2.2 — Antithixotropie. Comportement rhéologique caractérisé par une augmentation *au cours du temps* de la viscosité apparente sous contrainte constante. Cette augmentation est *réversible* : une fois la contrainte relâchée, le matériau reprend progressivement sa texture initiale.

Ce comportement est relativement rare. Exemples : crème Chantilly, pâte à crêpe.

 Par abus, on parle parfois de *rhéopexie* pour désigner l'antithixotropie, bien que

les deux termes ne désignent pas tout à fait le même phénomène. La rhéopexie désigne la solidification d'un système thixotrope sous l'effet d'un mouvement doux et régulier.



6. Modifier la rhéologie d'un produit

Nous avons vu au chapitre précédent comment établir le profil rhéologique d'un produit en traçant son rhéogramme. À chaque produit correspond un rhéogramme idéal répondant aux exigences du client (selon le mode d'utilisation et les propriétés attendues). Il est ainsi possible de définir un « cahier des charges rhéologique » définissant le comportement attendu aux différents moments de la vie du produit : fabrication, stockage, application, etc. Pour atteindre les objectifs de ce cahier des charges, il est essentiel de bien sélectionner les matières premières entrant dans la composition de la formule. Mais cela ne suffit généralement pas : on recourt alors à des additifs rhéologiques (principalement des épaississants) permettant de corriger spécifiquement certaines propriétés : viscosité à haut ou à bas gradient, seuil d'écoulement, thixotropie, etc.

L'objectif de ce chapitre est de montrer comment la structure chimique des matières premières influe sur la rhéologie du produit, de décrire le mode d'action des différents épaississants afin d'être en mesure de les sélectionner de manière pertinente.

6.1 Les qualités requises pour une bonne rhéologie

6.1.1 Stockage

Dans les formules contenant des pulvérulents, ceux-ci peuvent sédimenter sous l'effet de la gravité au cours d'un stockage parfois très long. La stabilité au stockage est également appelée *tenue en pot*. La loi de Stokes permet d'évaluer la vitesse de sédimentation, et plus généralement la vitesse de descente (ou de montée, selon la densité) d'une sphère rigide dans un fluide visqueux (voir figure 6.1) :

$$v_z = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot D^2 \cdot g}{18\eta} \quad (6.1)$$

v_z est la vitesse de descente en m.s^{-1} ($v_z > 0$ dans le cas de la sédimentation)

ρ_s et ρ_f sont respectivement les masses volumiques du solide et du milieu en kg.m^{-3}

D est le diamètre de la sphère en m

g est l'accélération de la pesanteur en m.s^{-2}

η est la viscosité dynamique du fluide à bas gradient de vitesse (en Pa.s).

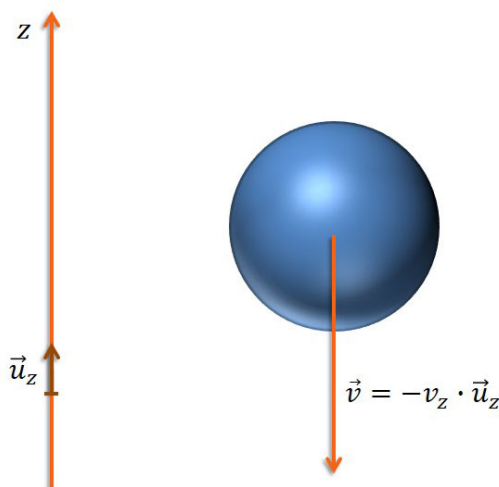


FIGURE 6.1 – Sphère en descente dans un fluide visqueux sous l'effet de la gravité

Exercice 6.1 — Démonstration de la loi de Stokes. À partir d'un bilan des forces appliqué à la sphère, retrouver la loi de Stokes. La vitesse v_z sera calculée au moment où le régime permanent est atteint, c'est-à-dire quand le mouvement est rectiligne uniforme. On considère que les 3 forces suivantes s'exercent sur la sphère de rayon R :

Force de gravitation : $\vec{F}_1 = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho_s \cdot g \cdot \vec{u}_z$

Poussée d'Archimède : $\vec{F}_2 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho_f \cdot g \cdot \vec{u}_z$

Résistance du milieu : $\vec{F}_3 = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R \cdot \vec{v}$

Exercice 6.2 — Évaluation d'une vitesse de sédimentation

1. Évaluer la vitesse de sédimentation d'une suspension de carbonate de calcium dans l'eau (à 20°C), les particules ayant un rayon $R=10 \mu\text{m}$.
2. Supposons que la suspension soit réalisée dans un récipient de hauteur $h = 20 \text{ cm}$. En combien de temps y aura-t-il sédimentation complète du carbonate de calcium ?
3. Quelle doit être la valeur de la viscosité du milieu pour ramener cette durée à une semaine ?
4. Comment varie le temps de sédimentation si le rayon des particules est multiplié par 10 ?

Données :

Viscosité de l'eau à 20°C : $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$

Densité spécifique du carbonate de calcium : $\rho_s = 2750 \text{ kg.m}^{-3}$

L'augmentation de la viscosité à bas gradient de vitesse permet d'améliorer la tenue au stockage. Idéalement, un comportement à seuil (plastique idéal ou non idéal) permet de figer les particules en suspension dans le milieu et donc d'empêcher toute sédimentation. La loi de Stokes nous indique qu'il est possible de jouer sur d'autres facteurs : l'utilisation de particules fines, ainsi qu'une bonne dispersion de celles-ci ralentit fortement la vitesse

de sédimentation. La différence de masse volumique entre les particules et le milieu joue également un rôle, mais le formulateur a peu de prise sur ce paramètre.

6.1.2 Prise en main du produit

La prise en main du produit prend des formes diverses selon sa nature. Voici quelques exemples de propriétés à prendre en compte :

- Tenue d'un shampoing dans la main au moment de l'application. Un shampoing trop liquide a tendance à couler entre les doigts. Cette propriété est liée à la viscosité du shampoing à bas gradient de vitesse.
- Transfert d'une peinture vers le support sans coulures. Cette caractéristique est encore liée à la viscosité à bas gradient de vitesse.
- Extrusion d'un dentifrice hors de son conditionnement (gradient de vitesse : environ 1 s^{-1}).
- Onctuosité d'une crème dessert, comportement au mélange. Il s'agit ici de la viscosité à moyen gradient de vitesse (environ 10 à 100 s^{-1}).

6.1.3 Utilisation, application

Les propriétés d'application sont souvent liées à la viscosité à haut gradient de vitesse (au delà de 100 s^{-1}). Ici, il faut en général trouver un compromis : un produit trop visqueux sera désagréable à appliquer, alors qu'un produit trop liquide risque d'être trop « maigre » à l'application (épaisseur déposée insuffisante). Quelques exemples :

- Étalement d'une crème solaire (gradient de vitesse : environ 100 s^{-1}). On recherche ici un compromis entre l'applicabilité (facilité d'étalement, sensation agréable) et le garnissant (capacité du produit à se déposer en couches épaisses).
- Application d'une colle en bâtonnet ou d'un rouge à lèvres (gradient de vitesse : environ 100 à 1000 s^{-1}).
- Application d'une peinture au rouleau (gradient de vitesse : environ 10^3 à 10^4 s^{-1}). Comme pour la crème solaire, on recherche un compromis entre la brossabilité (facilité d'application) et le garnissant.
- Pulvérisation d'un déodorant (gradient de vitesse : environ 10^6 s^{-1}). Ici, il faut que le brouillard soit suffisamment fin (viscosité basse) pour que le produit s'applique en fines couches.

6.1.4 Propriétés après application

Le retour au repos, c'est-à-dire le comportement du produit une fois la contrainte relâchée, est également très important. Cette propriété dépend beaucoup de la thixotropie du produit : la viscosité après cisaillement d'un produit très thixotrope demeurera faible durant le temps nécessaire à la reprise de viscosité (restructuration) ; à l'inverse, la viscosité d'un produit non thixotrope reprendra instantanément sa valeur de départ. Là encore, il y a souvent un compromis à trouver pour obtenir un comportement idéal :

- Viscosité trop basse à bas gradient de vitesse après cisaillement : tendance à la coulure.
- Viscosité trop haute à bas gradient de vitesse après cisaillement : problème d'aspect (traces d'application, tendu insuffisant) ou mauvais étalement (adhésif qui ne couvre pas bien la surface d'une pièce à coller, par exemple).

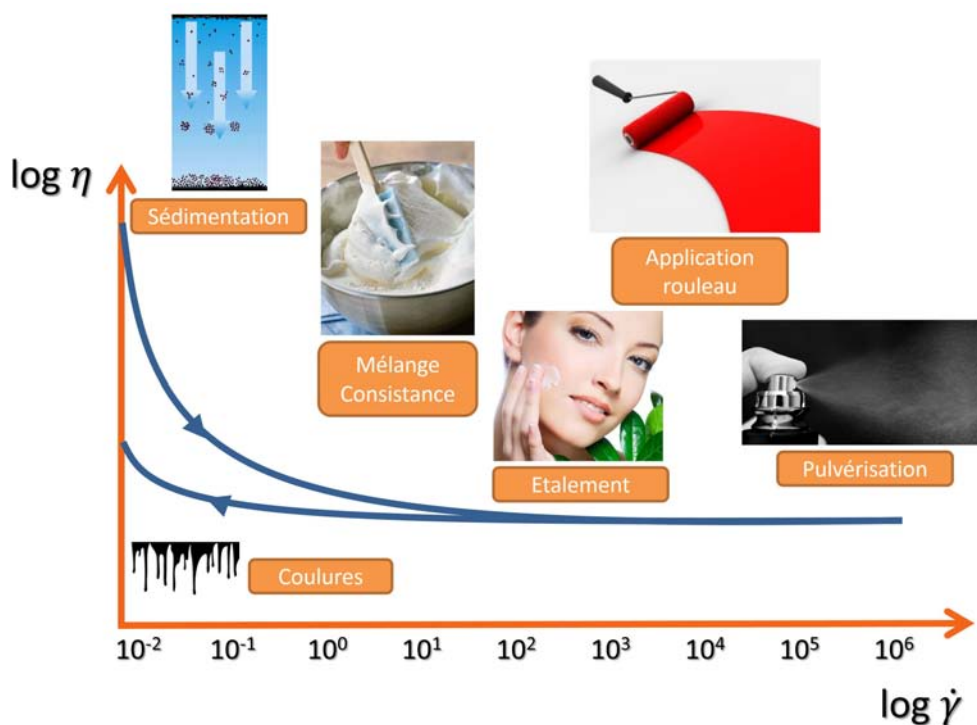


FIGURE 6.2 – Quelques propriétés rhéologiques et le gradient de vitesse associé

6.2 Influence des matières premières sur la rhéologie

6.2.1 Résines et solvants

Certains produits se présentent sous forme d'une solution d'un polymère dans un solvant organique : vernis à ongles, laques, etc. Le comportement rhéologique de ces produits est en général un comportement newtonien, la viscosité dépendant essentiellement de la longueur de la chaîne principale du polymère.

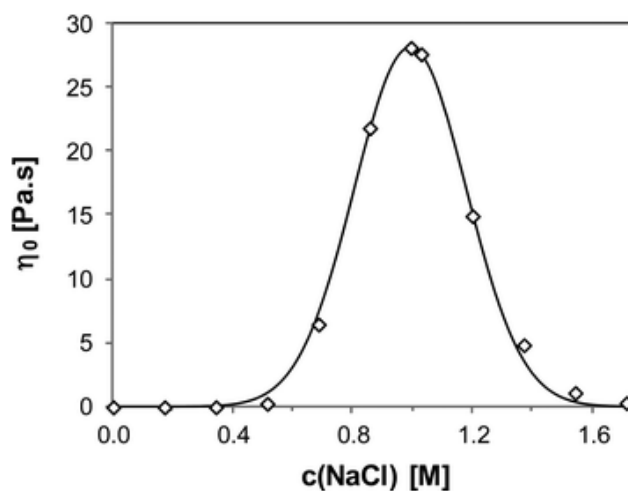


FIGURE 6.3 – Effet du sel sur la viscosité d'une solution de tensioactifs dans l'eau

Les émulsions et dispersions aqueuses, non modifiées par des additifs, ont généralement

un comportement rhéofluidifiant. Des paramètres tels que le pH¹ et la salinité du milieu peuvent dans certains cas fortement influencer sur leur mode d'action. Pour illustrer le second paramètre, citons le cas des shampoings. L'une des solutions employées pour augmenter leur viscosité (à bas gradient de vitesse) est d'y introduire du sel. Cette introduction aura pour effet de diminuer la solubilité du tensioactif dans l'eau, et par conséquent la formation de micelles et l'augmentation de la viscosité (voir figure 6.3).

Les micelles formées peuvent avoir différentes morphologies, selon la concentration en tensioactif et la salinité du milieu : on parle de micelles géantes ou micelles cylindriques pouvant présenter une forme de bâtonnet ou de ver (« wormlike micelle ») comme l'indique la figure 6.4.

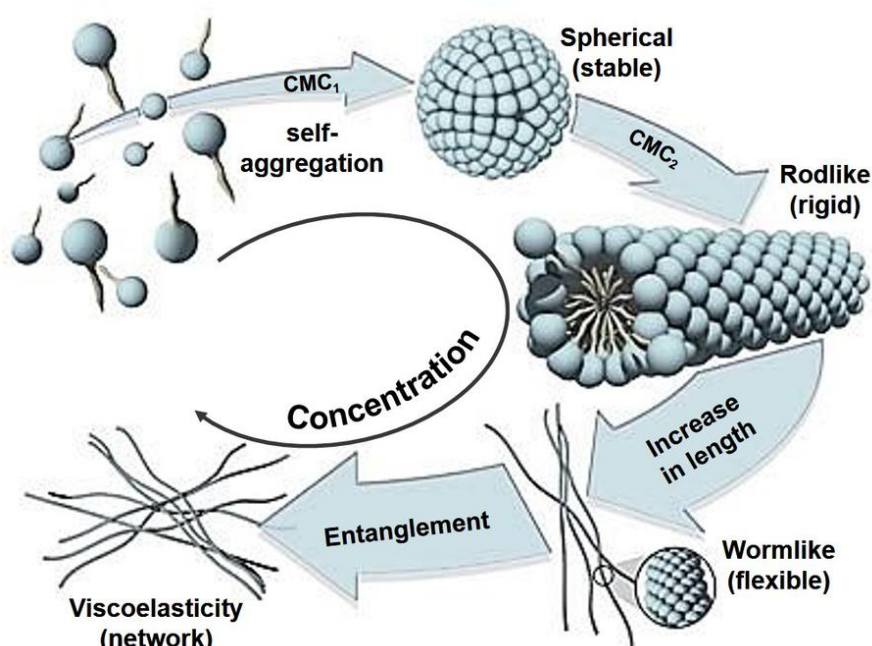


FIGURE 6.4 – Formation de micelles géantes

6.2.2 Dispersants

Les dispersants influencent directement la rhéologie du produit. Cet effet peut être constaté en réalisant une *courbe de défloculation* : on réalise d'abord une suspension concentrée (slurry) d'un pigment, le dioxyde de titane par exemple, en dispersant celui-ci dans une petite quantité d'eau (extrait sec de 80 % environ). On suit alors la viscosité à bas gradient de vitesse de cette suspension en fonction du taux de dispersant ajouté (voir figure 6.5).

Dans un premier temps, le dispersant provoque une diminution de la viscosité réduisant les attractions entre particules solides. Le minimum de viscosité correspond à la dosologie optimale en dispersant, on appelle ce point le *flow point*. On observe ensuite un palier, puis parfois (selon le type de dispersant) une remontée de la viscosité causée par le surdosage.

1. Voir plus bas avec les épaississants de type ASE (section 6.3.2).

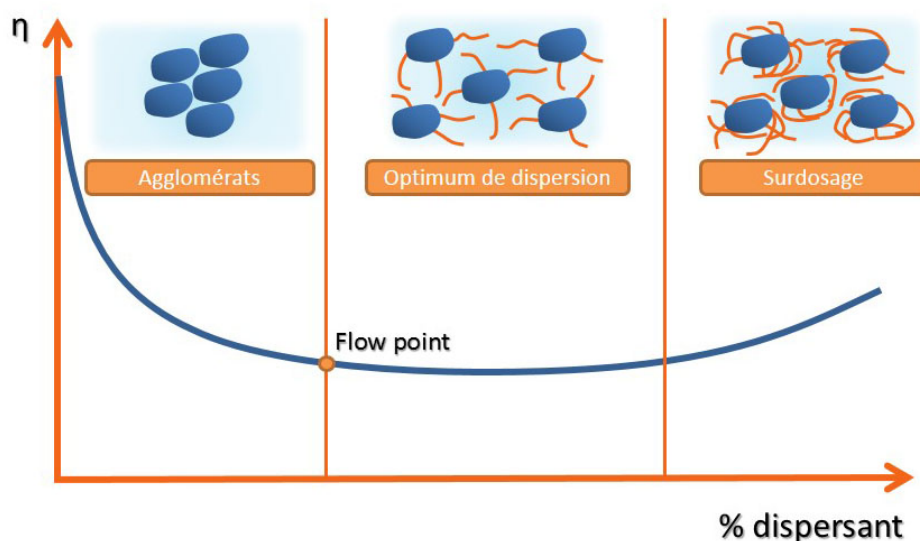


FIGURE 6.5 – Courbe de défloculation

6.3 Additifs rhéologiques

6.3.1 Gélifiants minéraux pour les produits en phase solvant

Le comportement qui prédomine en phase solvant est le comportement newtonien, problématique dans certains cas si la viscosité est insuffisante (coulures, sédimentation, etc.). Il est possible de modifier cela en utilisant des épaississants en poudre, dont l'effet est d'augmenter la viscosité à bas gradient de vitesse et donc d'améliorer la stabilité au stockage. On utilise principalement des argiles modifiées, c'est-à-dire des particules de silice sur lesquelles sont greffés divers groupements (hydrophiles ou hydrophobes, selon l'effet recherché). En voici quelques exemples : bentonite, hectorite, silice pyrogénée (passée à la flamme).

Exemple 6.3.1 — Produits utilisant des épaississants minéraux.

Domaine	Exemple
Adhésifs	Colle polychloroprène
Peintures	Laque en phase solvant
Cosmétiques	Brillant à lèvres, vernis à ongles (voir figure 6.7)
Produits ménagers	Gel désodorisant

Le mode d'action de ces épaississants dépend des modifications réalisées, du type de solvant, ou encore de la forme des particules (sphériques ou, le plus souvent, lamellaires). Nous retiendrons que la gélification est due à un effet d'*organisation* des particules (voir figure 6.6), similaire à un château de cartes par exemple, leurs interactions avec le solvant étant défavorables et des liaisons entre les particules pouvant se former (dans le cas présent liaisons hydrogène). Les molécules de solvant sont piégées dans le réseau ainsi formé, et leur volume libre diminue (mécanisme d'exclusion volumique). Cela provoque une gélification.

Par ailleurs, lorsqu'on soumet le gel à une contrainte, il se produit facilement une rupture des liaisons entre particules de silice (fragilité des liaisons hydrogène), et par suite une déstructuration du réseau formé. Le comportement est donc rhéofluidifiant,

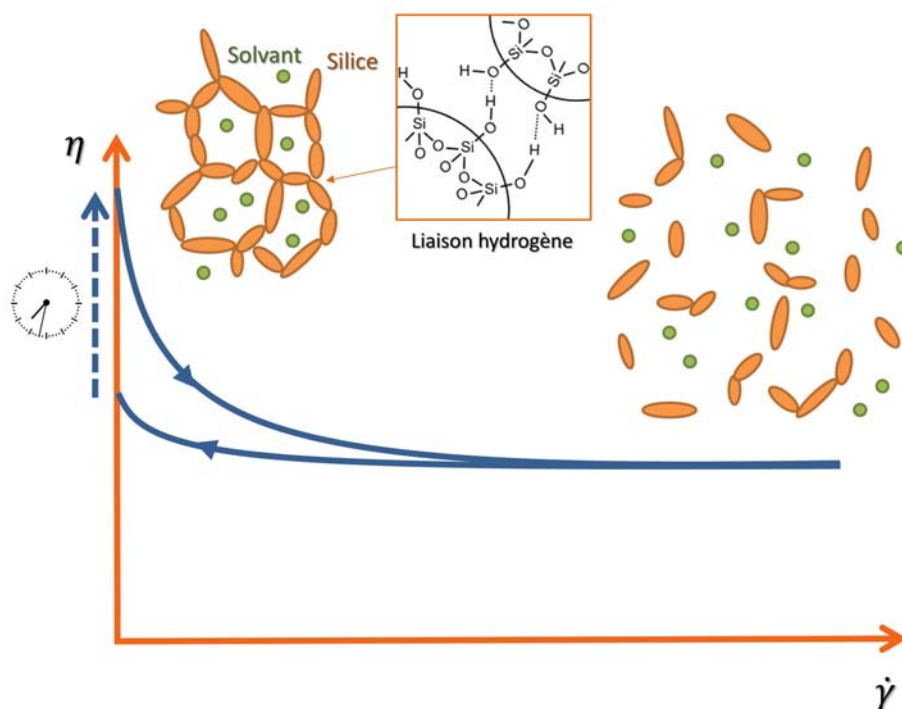


FIGURE 6.6 – Mode d'action des gélifiants minéraux

avec en plus de la thixotropie, car la rupture de la structure due à la contrainte n'est pas définitive : si l'échantillon est ramené au repos, une restructuration due à la reformation des liaisons hydrogène s'effectue au cours du temps.



FIGURE 6.7 – Stabilisation d'un vernis à ongles avec un épaississant minéral. À gauche, le vernis non stabilisé sédimente. À droite, le vernis stabilisé à l'aide de silice pyrogénée.

R Il existe également des gélifiants organiques pour la phase solvant (ex : dérivés de la dextrine), mais ceux-ci sont moins utilisés.

6.3.2 Modification de la rhéologie en phase aqueuse

Gélifiants, épaississants non associatifs

Les épaississants non associatifs sont utilisés pour augmenter la viscosité à bas gradient de vitesse. On les appelle également gélifiants, leur rôle étant de gélifier la phase continue (phase aqueuse ici). Les propriétés apportées au milieu sont les suivantes :

- Comportement rhéofluidifiant non thixotrope.
- Seuil d'écoulement important.
- Pas d'effet à haut gradient.

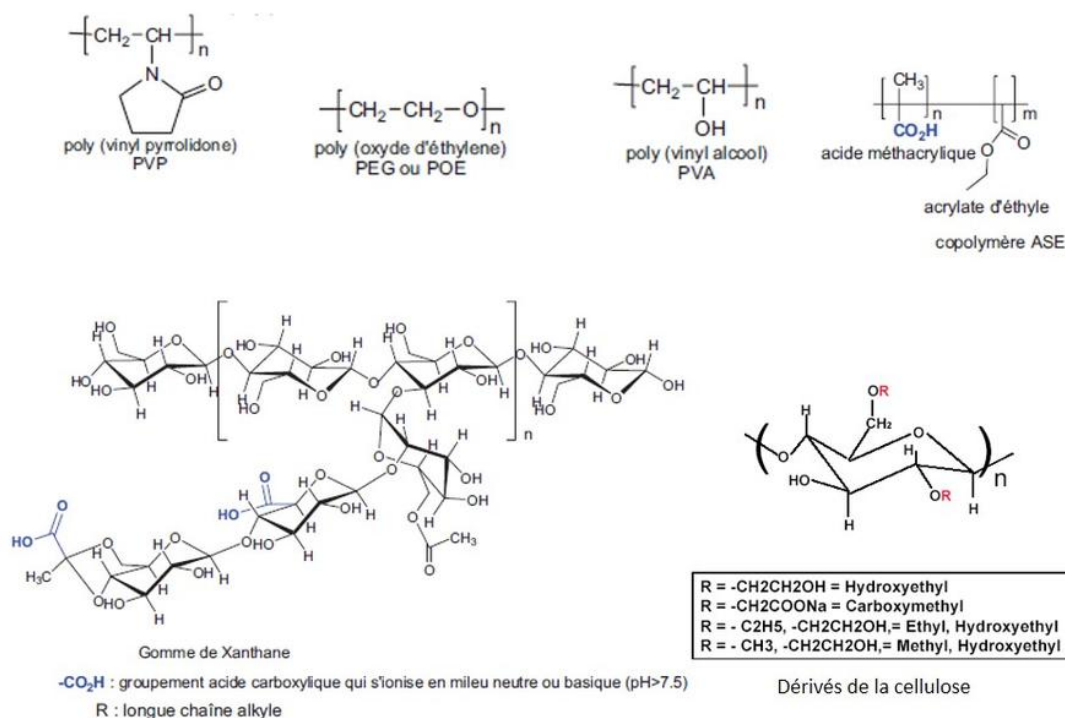


FIGURE 6.8 – Quelques exemples d'épaississants non associatifs



FIGURE 6.9 – La gomme de xanthane est très utilisée en tant que gélifiant alimentaire

Ces additifs sont souvent employés pour améliorer la stabilité au stockage, et empêcher les coulures lors de la prise en main du produit. Il s'agit en général de polymères hydrophiles (figure 6.8), qui agissent en se déployant au contact de l'eau (figure 6.10).

Exemple 6.3.2 — Produits utilisant des épaississants non associatifs.

Domaine	exemples d'épaississants utilisés
Peintures, adhésifs	Dérivés de la cellulose, ASE
Cosmétiques	Gomme de xanthane, ASE, carbopol, PVP
Alimentaire	Gomme de xanthane, alginates

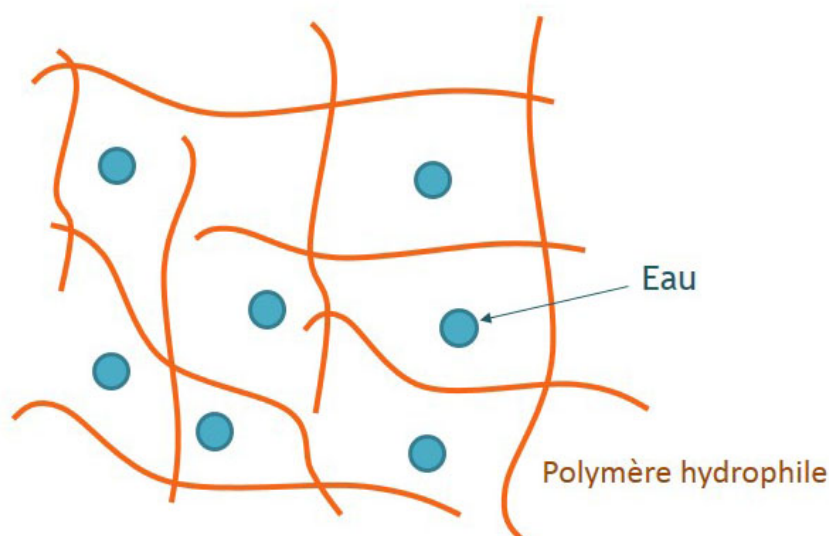


FIGURE 6.10 – Mode d'action des épaississants non associatifs

Parmi ces épaississants, les acryliques ont la particularité de n'être actifs qu'en milieu basique (figure 6.11). On les nomme également ASE (alkali soluble emulsion = émulsion soluble en milieu alcalin). En milieu acide, les macromolécules forment des pelotes, en raison des liaisons hydrogène entre les groupes carboxyle. La déprotonation de ces groupes sous l'effet d'une base provoque l'apparition de groupes carboxylates chargés -COO^- et les forces répulsives entraînent un déploiement des chaînes dans le milieu.

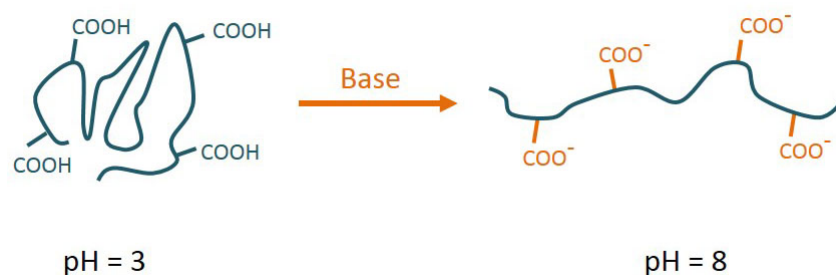


FIGURE 6.11 – Mode d'action des épaississants acryliques non associatifs (ASE).

Épaississants associatifs et associants

Les épaississants associatifs sont efficaces à tous les gradients de vitesse (même les plus élevés), de manière à obtenir un comportement proche du comportement newtonien. En agissant à haut gradient de vitesse, leur rôle est surtout d'agir sur le comportement à l'application (ex : amélioration du garnissant d'une crème solaire ou d'une peinture). Les propriétés apportées au milieu sont les suivantes :

- Forte augmentation de la viscosité à haut et bas gradient de vitesse.
- Possibilité de conférer à un produit en phase aqueuse un comportement quasi-newtonien : la viscosité ne s'effondre pas avec le cisaillement.
- Possibilité d'obtenir un comportement thixotrope (épaississants associants, voir plus bas).

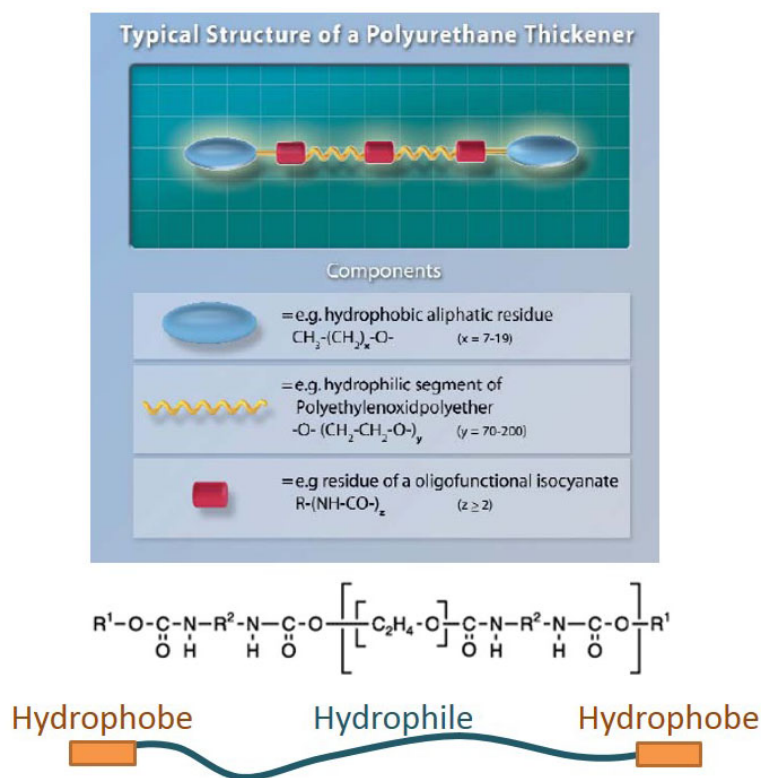


FIGURE 6.12 – Structure d'un épaississant polyuréthane

Leur particularité est de comporter dans leur structure des groupes hydrophobes (ex : chaînes carbonées). La figure 6.12 montre la structure d'un épaississant polyuréthane (HEUR : Hydrophobically modified Ethoxylated URethane). La chaîne principale est hydrophile, alors que les terminaisons sont hydrophobes. Cela permet un déploiement en phase aqueuse, et un mécanisme d'exclusion volumique similaire aux épaississants non associatifs. Mais en plus de cela, les parties hydrophobes peuvent interagir avec les autres constituants hydrophobes de la formule (voir figure 6.13). Ces liaisons sont dites associatives, ou interactions hydrophobes. Elles ont la particularité de résister au cisaillement, ce qui explique l'apport de viscosité à haut gradient.

Il existe également des épaississants acryliques modifiés hydrophobiquement (HASE). Comme pour les ASE, ces épaississants nécessitent pour être efficaces d'être en milieu basique.

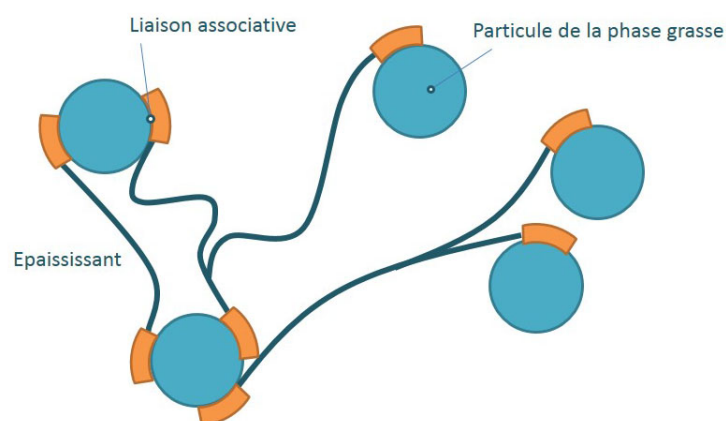


FIGURE 6.13 – Mode d'action des épaississants associatifs

Pour obtenir de la thixotropie, un mécanisme associant peut s'ajouter au mécanisme associatif. À partir d'une certaine concentration en épaississant, il se forme en effet des micelles : les parties hydrophobes des molécules d'épaississant s'associent entre elles (liaison associante, voir figure 6.14). Ces liaisons ne résistent pas au cisaillement, contrairement aux liaisons associatives, et se reforment progressivement au repos (restructuration), d'où la thixotropie.

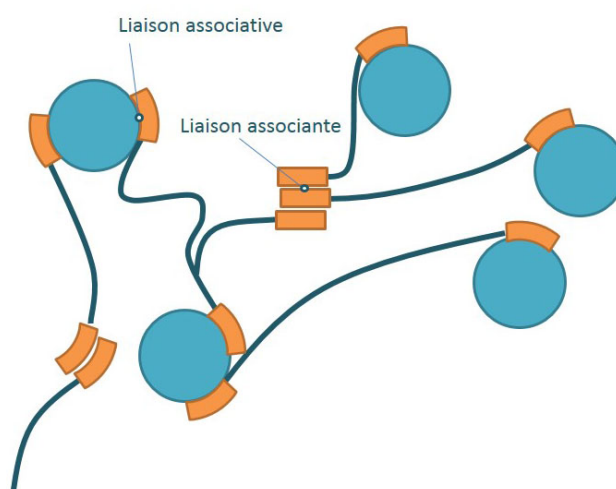


FIGURE 6.14 – La liaison associative résiste à haut gradient de vitesse, alors que la liaison associante ne résiste pas

7. Comment améliorer le mouillage ?

Un liquide peut mouiller un support, c'est-à-dire s'étaler pour former un film, ou ne pas mouiller pour rester sous forme de gouttes. La première situation est très souvent recherchée en formulation. Un adhésif par exemple, doit s'étaler de manière régulière sur la surface des pièces à assembler (figure 7.1a) ; il est essentiel qu'un lubrifiant mouille correctement les matériaux afin d'augmenter leur durée de vie ; les insecticides pour le traitement des plantes contiennent des adjuvants pour favoriser le mouillage (figure 7.1b) ; une peinture mal formulée pourra former des cratères (figure 7.1c) ; un mascara doit s'étaler facilement sur les cils, etc. Mais le mouillage d'un support n'est pas le seul cas à prendre en compte. Les poudres constituent également des solides dont il faut assurer le mouillage par les liquides de la formule : incorporation facile des pigments dans les peintures ou les cosmétiques (figure 7.1d), mise en solution de poudres dans l'alimentaire (cacao, lait en poudre, etc.).

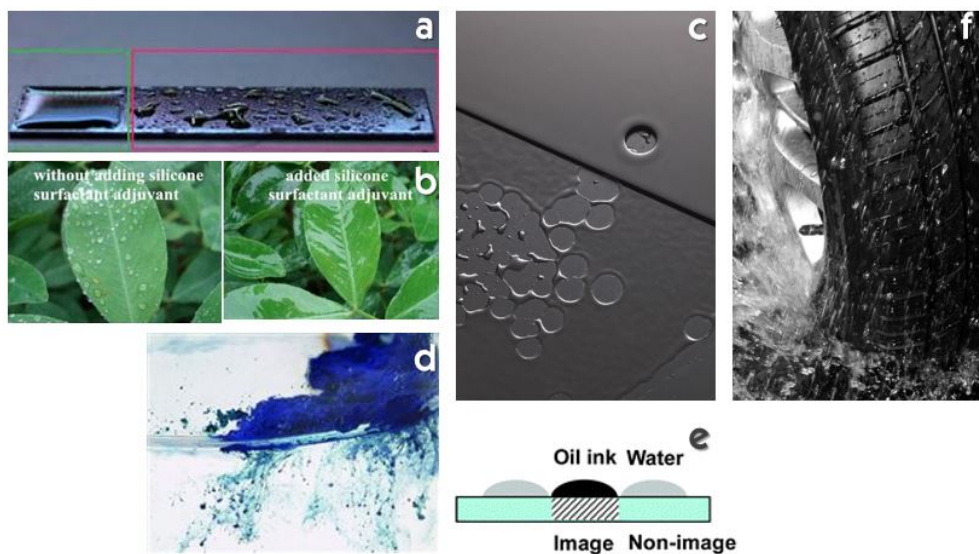


FIGURE 7.1 – Situations dans lesquelles le mouillage intervient

Notons enfin que la situation de mouillage n'est pas toujours souhaitée : on cherche parfois, au contraire, à l'éviter : hydrofugation des bétons ; revêtements anti-adhésifs ; procédé offset, qui impose que l'encre ne mouille que la forme imprimable, une solution de mouillage se déposant sur les autres zones (figure 7.1e) ; traitement des pneus pour adhérer même sur une surface mouillée (figure 7.1f).

Pour maîtriser le mouillage, il faut d'abord comprendre les phénomènes physico-chimiques qui le sous-tendent, notamment le rôle de la tension interfaciale. Cela nous permettra de dégager un critère de mouillage, que nous appliquerons ensuite à différentes situations : traitement de surfaces, additifs employés en formulation pour favoriser l'étalement des liquides ou le mouillage de poudres, additifs permettant au contraire d'empêcher le mouillage.

7.1 Tension interfaciale et phénomène de mouillage

7.1.1 Qu'est-ce que le mouillage ?

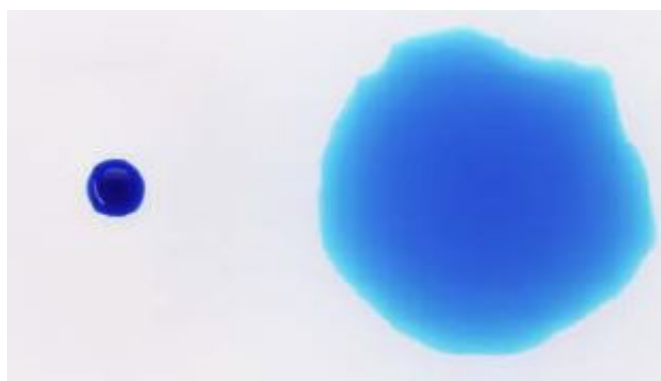


FIGURE 7.2 – À gauche : mauvais mouillage ; à droite : bon mouillage

Définition 7.1.1 — Mouillage. Étude du comportement d'un liquide déposé sur un solide.

La qualité du mouillage peut être évaluée à partir de la forme de la goutte, notamment de l'angle avec lequel elle rejoint le solide. Ce dernier est appelé *angle de contact*, plus sa valeur est élevée moins le mouillage est bon.

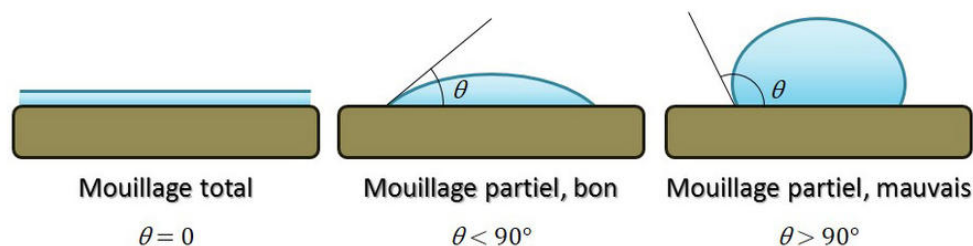


FIGURE 7.3 – Représentation de l'angle de contact θ dans différentes situations de mouillage

Le cas où $\theta = 0$ est un cas extrême pour lequel l'étalement du liquide se fait jusqu'à ce qu'un film mince recouvre totalement le support. Dans ce cas, on n'est plus réellement dans une situation d'équilibre, l'interface entre la phase solide et la phase gazeuse étant instable. On appelle cette situation *mouillage total*. Dans la pratique, on se satisfera généralement d'un *bon mouillage* ($\theta < 90^\circ$). À l'inverse, on considérera que le liquide ne mouille pas le support dès lors que $\theta > 90^\circ$ (*mauvais mouillage*). Dans le cas des surfaces *superhydrophobes*, on observe fréquemment des angles de contact $\theta > 150^\circ$ (effet lotus, voir figure 7.4).



FIGURE 7.4 – Effet lotus

7.1.2 La tension interfaciale

Origine physique et définition

L'angle de contact et le mouillage sont liés à une caractéristique fondamentale de toute interface : la *tension interfaciale*. Considérons une goutte d'eau. L'eau est un liquide, c'est-à-dire un état condensé : les molécules s'attirent. Au sein du liquide, les molécules bénéficient d'interactions attractives avec toutes leurs voisines et sont dans un état « heureux ». Au contraire, à la surface du liquide, elles perdent la moitié des interactions cohésives et sont « malheureuses » (voir figure 7.5). Elles « poussent » vers l'intérieur du liquide ... un peu comme des personnes qui chercheraient à entrer dans le métro à l'heure de pointe ! En raison de cette « tension », la surface d'un liquide ressemble à la membrane d'un ballon de baudruche, elle a tendance à se contracter de manière à minimiser sa superficie.

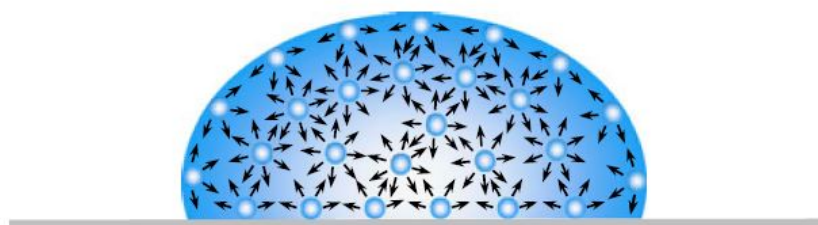


FIGURE 7.5 – L'origine physique de la tension superficielle : les molécules en surface perdent la moitié des interactions attractives et « poussent » vers l'intérieur du liquide.

Définition 7.1.2 — Tension interfaciale. Energie à fournir pour augmenter de 1 m^2 la surface de contact entre deux phases différentes. La tension interfaciale s'exprime en N.m^{-1} (on rencontre parfois une ancienne unité : $1 \text{ dyne.cm}^{-1} = 1 \text{ mN.m}^{-1}$).

R Le terme *tension superficielle* (ou *tension de surface*) est habituellement réservé aux interfaces entre les milieux denses (solides, liquides) et les gaz.

De nombreux phénomènes résultent de l'existence de tensions de surface : des objets légers, bien que plus denses que l'eau, ne coulent pas car ils ne peuvent pas pénétrer la « membrane » que constitue sa surface (figures 7.6a et 7.6b) ; les liquides en apesanteur ont une forme sphérique de manière à minimiser leur superficie (figures 7.6c et 7.6d) ; les cheveux mouillés « collent » sous l'action de la tension superficielle (figure 7.6e).

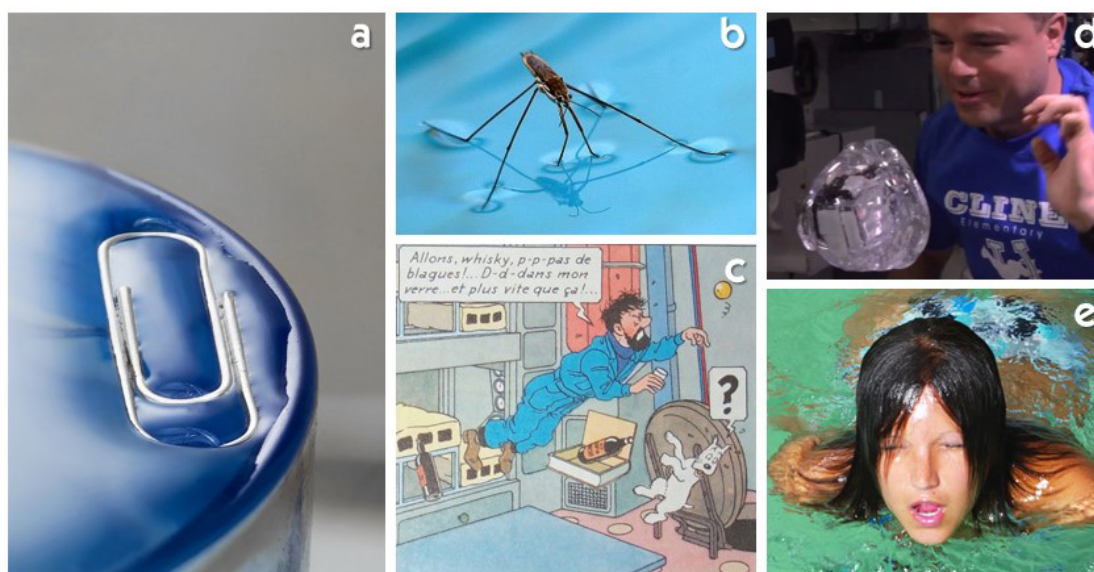


FIGURE 7.6 – Quelques conséquences de la tension interfaciale

Techniques de mesure

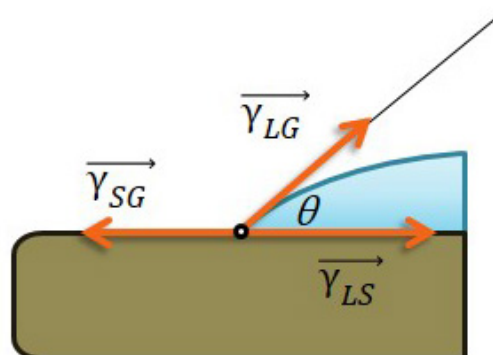
Les méthodes de mesure de la tension interfaciale sont nombreuses. En voici les plus classiques :

- Méthode de Wilhelmy : on plonge une lame (ou un anneau) dans un bain de liquide et on mesure la force capillaire sur cette lame lorsqu'on l'arrache du liquide.
- Montée du liquide dans un capillaire fin.
- Méthodes de goutte : il est possible de déduire la tension superficielle d'un liquide en fonction de la forme de la goutte dans divers états (posée, tournante, pendante).

Toutes ces méthodes exigent beaucoup de précautions. Les surfaces des liquides se contaminent très facilement, ce qui diminue généralement leur énergie de surface. Les solides doivent aussi être soigneusement préparés (flamme, dégraissage ...).

Exemple 7.1.1 — Tensions superficielles de quelques liquides.

Liquide	Tension superficielle à 20 °C (mN.m ⁻¹)
Perfluorocarbures	8-15
Hydrocarbures	18-30
Polydiméthylsiloxane (silicone)	20
Solvants polaires	22-50
Eau	73
Eau + 10% NaCl	76
Eau + 0.1% tensioactif	32
Mercure	485

7.1.3 À la recherche d'un critère de mouillage**Loi de Young-Dupré**FIGURE 7.7 – Détermination de θ à partir des forces capillaires

Il nous est désormais possible de prévoir théoriquement le mouillage à partir des tensions interfaciales relatives aux phases en présence. Il suffit d'écrire l'équilibre des forces capillaires agissant sur la ligne de contact (encore appelée ligne triple), comme indiqué sur la figure 7.7. Par projection sur le plan solide on obtient :

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{LS}$$

On en déduit alors l'équation de Young-Dupré, permettant de déduire l'angle de contact des tensions interfaciales :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}} \quad (7.1)$$

On peut constater que l'angle θ n'est pas défini si $\gamma_{SG} - \gamma_{LS} > \gamma_{LG}$, ce qui correspond au mouillage total. On remarque également qu'un liquide sera d'autant plus mouillant que sa tension superficielle est basse, alors qu'un solide sera d'autant plus mouillant que sa tension superficielle est élevée. L'équation de Young est difficilement utilisable telle quelle car le terme γ_{LS} ne peut pas être déterminé de manière indépendante : il est une fonction de γ_{SG} et des interactions spécifiques entre le solide et le liquide. C'est

pourquoi plusieurs modèles ont été élaborés pour avoir accès à cette grandeur. Nous n'étudierons ici que le plus simple, le critère de Zisman.

Critère de Zisman

Les travaux de Zisman ont permis de dégager un critère de mouillage plus simple à manipuler que l'équation de Young-Dupré. Celui-ci fait intervenir une *tension critique de surface*, γ_C , déterminée expérimentalement en mesurant l'angle de contact d'une série de liquides homologues. On en déduit le critère suivant :

$$\begin{aligned}\gamma_{LG} > \gamma_C &: \text{mouillage partiel} \\ \gamma_{LG} < \gamma_C &: \text{mouillage total}\end{aligned}$$

Exemple 7.1.4 — Tensions critiques de quelques solides.

Solide	γ_C (mN.m ⁻¹)
Téflon	18
Polypropylène	29
Acier non traité	29
Polyéthylène	31
PVC	39
Acier phosphaté	43
Nylon	46
Verre propre	150

De ce qui précède, on déduit que la plupart des huiles et solvants organiques s'étalent sur les matières plastiques, mais pas l'eau. En revanche, l'eau s'étale sur le verre propre. Le problème est que le verre propre, dont l'énergie de surface est élevée, ne le reste pas longtemps : toute poussière ou graisse à son contact s'y adsorbe puisqu'elle est susceptible de diminuer cette énergie de surface. Le verre, dans les conditions habituelles où nous le voyons (vitre, pare-brise, lunettes), n'est mouillé que partiellement par l'eau. Remarquons enfin le rôle essentiel de la phosphatation de l'acier, traitement qui permet d'augmenter substantiellement sa mouillabilité. Les traitements de surface font l'objet de la section suivante.

7.2 Le traitement des surfaces

De la section précédente, nous pouvons déduire que traiter une surface solide afin d'augmenter sa mouillabilité revient à augmenter sa tension critique de surface. Plusieurs méthodes peuvent être employées, que nous regrouperons en deux catégories : les méthodes physiques, généralement plus simples à mettre en œuvre et surtout moins coûteuses, puis les méthodes chimiques.

7.2.1 Méthodes physiques

Les méthodes physiques n'impliquent pas de transformation de la surface mais plutôt une restitution de celle-ci dans un état propre et sain de manière à obtenir une tension de surface la plus élevée possible. Voici les principales méthodes :

- Simple nettoyage et dépolissage.

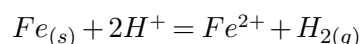
- Dégraissage à l'aide de solvants adaptés (principalement pour les métaux).
- Création de rugosité pour faciliter l'accroche : ponçage, détrempé contrôlée des matières plastiques à l'aide de solvants agressifs.

7.2.2 Méthodes chimiques

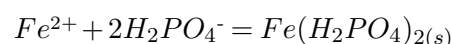
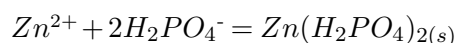
Il s'agit ici de transformer chimiquement la surface du solide de manière à augmenter sa tension superficielle. Nous en présentons ici les plus classiques.

Conversion chimique des métaux

Les procédés de conversion chimique consistent en la formation de composés inorganiques complexes parfaitement adhérents au métal traité. La phosphatation est l'une des conversions chimiques les plus employées. On peut alors utiliser pour traiter l'acier un bain phosphatant constitué de phosphate de zinc $Zn(H_2PO_4)_2$ et d'acide phosphorique H_3PO_4 . La présence de ce dernier provoquera alors la dissolution du fer à l'interface métal-solution :



Il résulte de cette réaction une augmentation du pH qui va provoquer la précipitation de sels métalliques phosphatés :



Le substrat ainsi transformé présente une tension superficielle supérieure à celle du métal original mais la conversion crée de plus un état de passivation donc une excellente résistance à la corrosion.



FIGURE 7.8 – Passage d'un pièce dans un bain phosphatant

Traitement des matières plastiques

Les valeurs des tensions superficielles critiques révèlent que certaines matières plastiques comme le polyéthylène et le polypropylène sont particulièrement difficiles à mouiller. Certains traitements de surface industriels (pour la mise en peinture ou les assemblages collés par exemple) sont destinés à rendre leur surface polaire afin d'augmenter leur tension superficielle :

- Le flammage consiste à approcher la surface du solide d'une source de chaleur (brûleur). Cela provoque des réactions d'oxydation qui ont pour effet de créer des groupes polaires (-OH, -COOH, ...) ainsi que des radicaux libres. La méthode est cependant peu reproductible et présente des risques de lésions thermiques.
- Traitement au plasma, traitement corona (figure 7.9) : il s'agit de « combustions froides ». La surface est oxydée par un plasma, c'est-à-dire un gaz de particules chargées. Celui-ci est obtenu à l'aide d'un générateur de haute tension. La différence entre le traitement au plasma et le traitement corona vient de ce que le premier est réalisé sous atmosphère inerte (argon par exemple) et le second à l'air libre, ce qui affaiblit le transfert d'énergie.

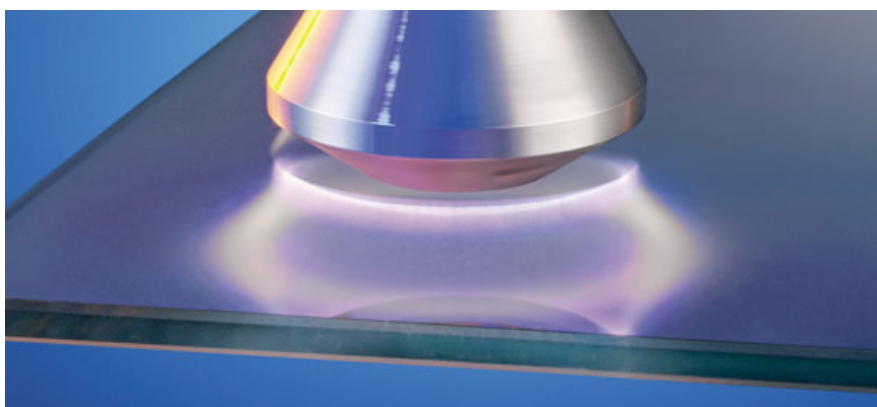


FIGURE 7.9 – Traitement au plasma

7.3 Additifs pour maîtriser le mouillage en formulation

7.3.1 Additifs pour le mouillage de poudres

L'emploi d'un agent mouillant est souvent nécessaire lorsque l'on formule avec des poudres (pigments, charges, etc.). Son rôle est d'améliorer leur incorporation dans la phase liquide afin de maximiser leur efficacité. Il s'agit généralement d'un tensioactif qui permet ainsi de diminuer la tension superficielle du liquide et donc sa capacité de mouillage.

7.3.2 Additifs pour le mouillage de substrats

Le mouillage des substrats, comme celui des poudres, est favorisé par une diminution de la tension superficielle du liquide. La différence avec les agents mouillants vus précédemment vient de groupes permettant un positionnement de l'additif à l'interface substrat-phase liquide. On utilise généralement des tensioactifs siliconés sur lesquels sont greffés différents groupes : modifications organiques, groupes alkyls, etc. (voir figure 7.10).

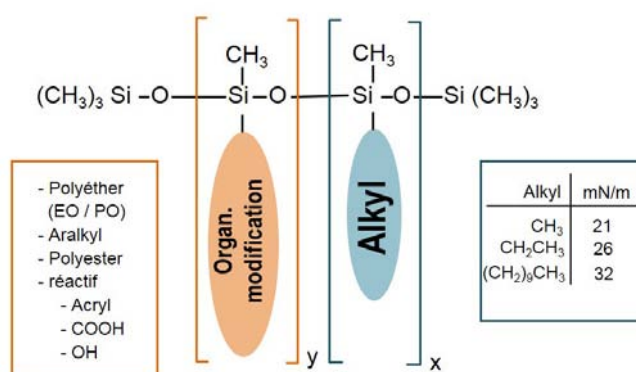


FIGURE 7.10 – Additifs siliconés pour le mouillage de substrats

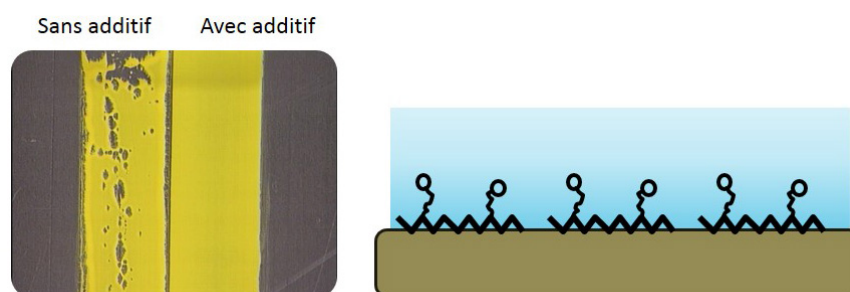


FIGURE 7.11 – Correction d'un problème de cratères sur une peinture à l'aide d'un additif siliconé

L'intérêt de ces tensioactifs est que la diminution de la tension superficielle ne conduit pas à une formation trop importante de mousse. La figure 7.12 compare le volume de mousse produite à partir d'un tensioactif fluoré et un tensioactif siliconé.

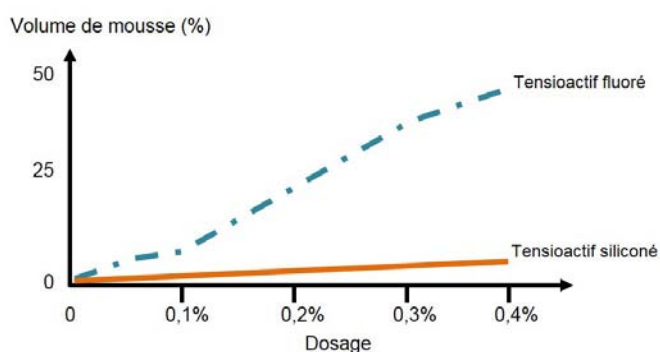


FIGURE 7.12 – Volume de mousse produite à partir de tensioactifs fluorés et siliconés

7.3.3 Faut-il toujours améliorer le mouillage ?

Dans certains cas, il peut être intéressant de diminuer la mouillabilité d'une surface (voir exemples cités en introduction). En raison de leur basse tension superficielle, les silicones sont à nouveau une solution de choix pour réaliser cela : lorsqu'on les emploie

à cet effet, ils sont nommés *agents hydrophobants*. Toute la difficulté réside dans le bon positionnement de l'additif en surface du film formé, ce qui dépend de la quantité introduite ainsi que des modifications réalisées sur le polymère : ces groupes doivent permettre une certaine compatibilité avec la phase liquide de manière à éviter l'apparition de défauts (peau d'orange, etc.) ; cela doit être modéré, le positionnement en surface résultant essentiellement de l'incompatibilité (voir figure 7.13).

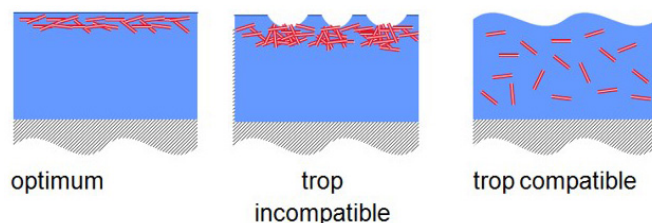


FIGURE 7.13 – Positionnement d'un additif siliconé selon sa compatibilité avec le milieu

Pour modifier la compatibilité d'un silicone avec un liquide (souvent l'eau), on agit généralement sur la longueur de la chaîne de polysiloxane. Une chaîne longue conduit à une grande hydrophobie.

8. Formation des films

De nombreux produits formulés font appel à des matières filmogènes, c'est-à-dire propres à former un film. Les plus courants sont les peintures, vernis, encres et adhésifs. Dans ce cas, les produits filmogènes sont appelés *liants* (c'est le terme que nous utiliserons dans ce chapitre) et ont pour fonction d'assurer la cohésion du film ainsi que son adhésion au support. On peut cependant trouver des exemples de produits filmogènes dans d'autres domaines comme les cosmétiques (crème dépilatoire, mascara, vernis à ongles, ...), ou les produits agroalimentaires (enrobage, glaçage). Ces produits seront ici classés selon le mode de formation du film, c'est-à-dire de séchage.

8.1 Les différents modes de séchage

Définition 8.1.1 — Séchage. Ensemble des transformations physiques et/ou chimiques qui provoquent le passage *irréversible* du film de l'état liquide à l'état solide. On obtient alors un film *homogène*.

Il y a alors formation de liaisons physiques et/ou chimiques :

- Entre les molécules de liant (cohésion).
- Entre les molécules de liant et les molécules du support (adhésion).

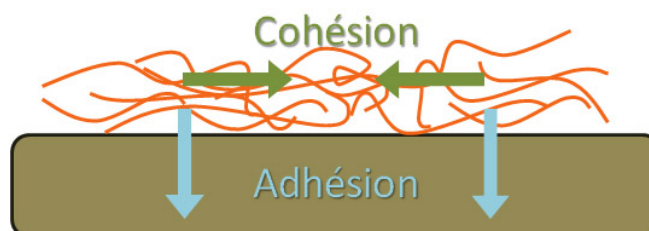


FIGURE 8.1 – Forces adhésives et cohésives

8.1.1 Séchage physique

C'est principalement le cas des liants thermoplastiques. On a alors formation de liaisons physiques (Van der Waals, liaisons hydrogène) entre les macromolécules. On distinguera 3 modes de séchage physique :

- simple évaporation du solvant : cas des liants thermoplastiques en solution (en phase organique dans la majorité des cas) ;
- coalescence : cas des liants thermoplastiques en dispersion (en phase aqueuse dans la majorité des cas) ;
- fusion : cas des produits solides (peintures en poudre, adhésifs « hot-melt »).

8.1.2 Séchage chimique

C'est principalement le cas des liants thermodurcissables, dont les macromolécules sont capables de former entre elles des liaisons covalentes, ce qui provoque leur durcissement. On distinguera quatre modes de séchage chimique :

- siccatisation : séchage provoqué par le dioxygène de l'air ;
- mélange de deux composants (base + durcisseur) ;
- cuisson ou catalyse ;
- action des rayonnements (ultraviolets dans la majorité des cas).

8.2 Séchage physique

8.2.1 Simple évaporation du solvant

Dans ce cas, le liant est *solubilisé*. Le système est donc homogène dès le départ (solution) : on obtient donc, par simple évaporation du solvant, un film homogène.



FIGURE 8.2 – Formation d'un film par évaporation du solvant

Le séchage par évaporation du solvant est un séchage très rapide qui permet facilement d'obtenir des hauts brillants. L'inconvénient est lié à l'impact des solvants sur l'environnement et sur la santé de l'utilisateur.

Exemple 8.2.1 Quelques produits séchant par évaporation du solvant :

Produit	Liant	Solvant
Peinture aérosol	Acrylique	MEK
Vernis à ongles	Nitrocellulose	Ester
Laque brillante pour ameublement	Nitrocellulose	Alcool ou ester
Colles humectables (timbres)	Gomme arabique	Eau

Liants nitrocellulosiques

La nitrocellulose est un polymère obtenu par nitration de la cellulose. Dans le cas des liants nitrocellulosiques, la substitution n'est que partielle. Suivant le taux de nitration, on distingue deux types de nitrocellulose :

- Cellulose de type A (la moins nitrée) : soluble dans les alcools (on utilise en général l'éthanol).
- Cellulose de type E (la plus nitrée) : soluble dans les esters (on utilise l'acétate d'éthyle ou l'acétate de butyle).

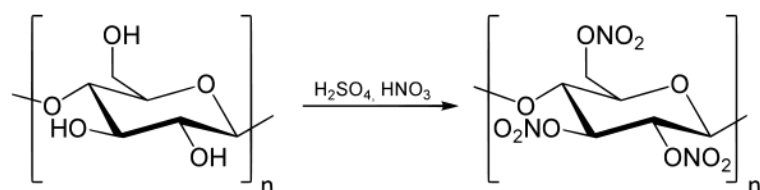


FIGURE 8.3 – Nitration de la cellulose. Pour obtenir les liants nitrocellulosiques, la substitution n'est que partielle

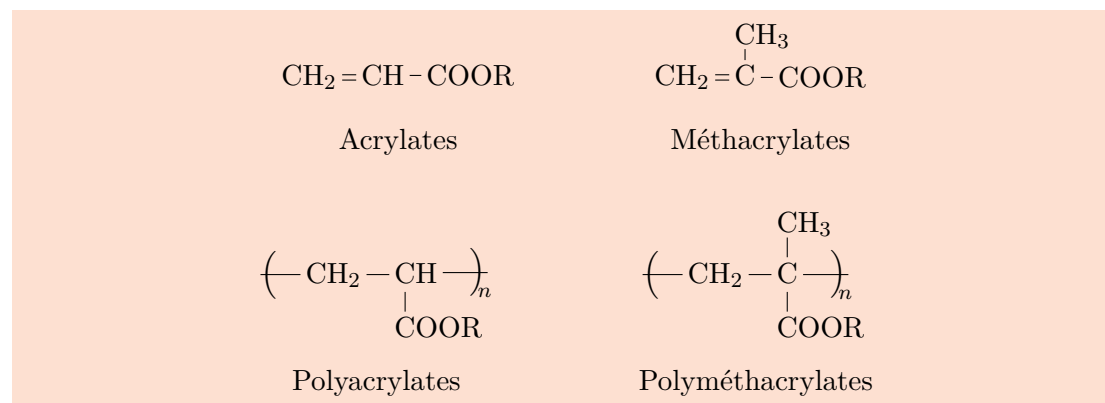
Le tableau 8.1 indique les propriétés générales et des utilisations des liants nitrocellulosiques.

Avantages	Inconvénients	Utilisations
Haut brillant	Inflammable	Vernis à ongles
Séchage rapide	Film rigide,	Encres d'imprimerie
Grande dureté	parfois cassant	Laques
		Finition du cuir

TABLE 8.1 – Propriétés et utilisations des liants nitrocellulosiques

Liants acryliques en phase solvant

Les liants acryliques présentent une très grande variété de propriétés, et une compatibilité avec de nombreux supports, ce qui en fait l'une des familles de liants les plus utilisées dans l'industrie des peintures. La famille des acryliques correspond aux polyacrylates et polyméthacrylates :



Concernant les liants acryliques, les principales propriétés auxquelles s'intéresse le formulateur sont déterminées par la température de transition vitreuse (T_g). Le tableau 8.2 indique quelques propriétés des liants acryliques selon la valeur de la T_g .

	Basse T_g	Haute T_g
Avantages	Flexibilité Adhérence Faible besoin en agents de coalescence	Peu salissant Résistance au blocking
Inconvénients	Salissant Problème de blocking	Grand besoin en agents de coalescence Faible adhérence Rigidité
Utilisations	Adhésifs Sous-couche d'adhérence (primaire)	Peinture bâtiment

TABLE 8.2 – Propriétés des liants acryliques selon la valeur de la T_g

R Le phénomène de *blocking* se caractérise par un collant superficiel d'un film de peinture. Cela peut conduire au collage de deux surfaces en contact, ce qui peut arriver avec des portes ou des fenêtres.

8.2.2 Coalescence

Description

Dans ce cas, le liant est *dispersé* (en phase aqueuse dans la majorité des cas). Le milieu est donc hétérogène. La formation d'un film homogène ne sera possible que si les particules dispersées sont suffisamment molles pour coalescer. Cela ne peut se produire qu'à une certaine température appelée *température minimale de formation du film* (TMF), liée à la T_g (température de transition vitreuse) du polymère. En deçà de cette température, le film ne se forme pas : on obtient une couche fissurée, voire poudreuse.

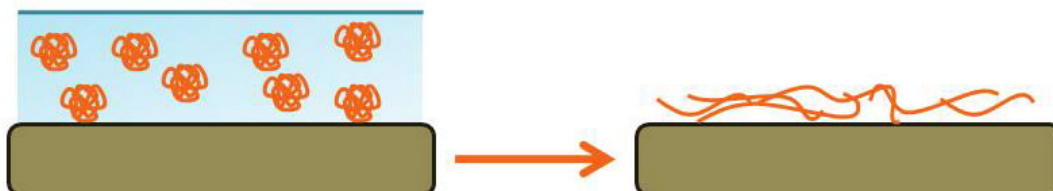


FIGURE 8.4 – Formation d'un film par coalescence : passage d'un état hétérogène à un état homogène

Dans le cas où la TMF est supérieure à la température ambiante, il est nécessaire de recourir à des additifs spécifiques pour obtenir un film homogène : les *agents de coalescence*.

Définition 8.2.1 — Agent de coalescence. Solvant volatil du liant permettant un abaissement provisoire de la TMF.

Il est également possible, dans le cas de liants très rigides voire cassants (T_g élevée), d'employer des *plastifiants*.

Définition 8.2.2 — Plastifiant. Solvant non volatil du liant permettant un abaissement durable de la TMF.

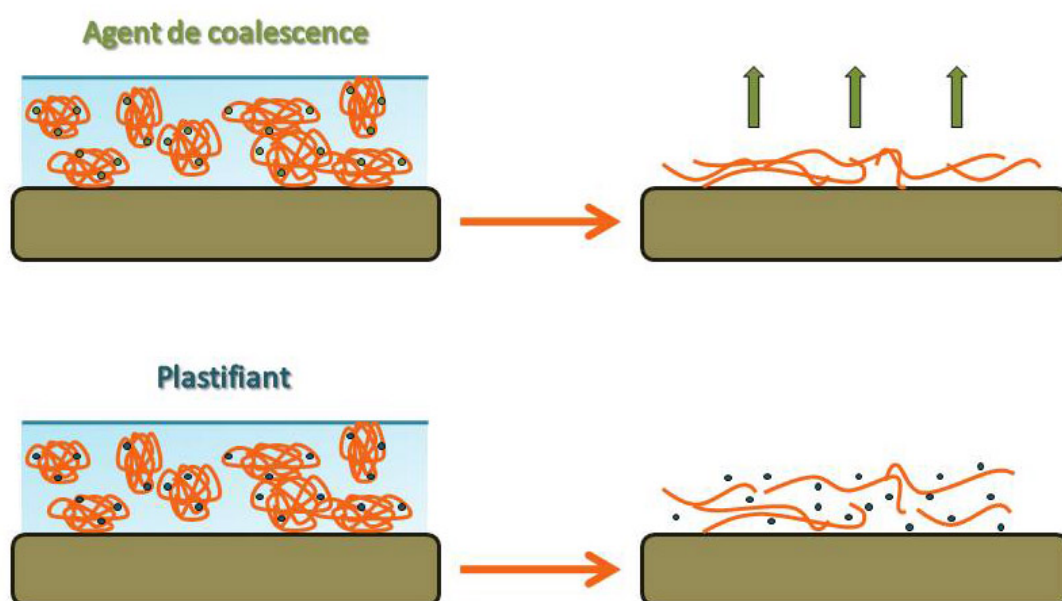


FIGURE 8.5 – Les agents de coalescence, volatils, s'échappent du film lors du séchage, alors que les plastifiants, non volatils, demeurent dans le film, modifiant sa T_g

Exemple 8.2.4 — Cas des core-shell. L'utilisation d'agents de coalescence, qui sont des composés organiques volatils (COV), est problématique pour le respect de l'environnement et de la santé de l'utilisateur. On pourrait s'en affranchir en utilisant des liants de basse T_g , mais ces liants ont l'inconvénient d'être collants en surface, donc salissants. Les « core-shell » sont une solution intéressante pour combiner des films durs et des faibles besoins en agents de coalescence. Cette technologie, rendue possible par la polymérisation en émulsion, est caractérisée par des particules dispersées composites, formées d'un « cœur » (core) de haute T_g , et d'une « coquille » (shell) de basse T_g .

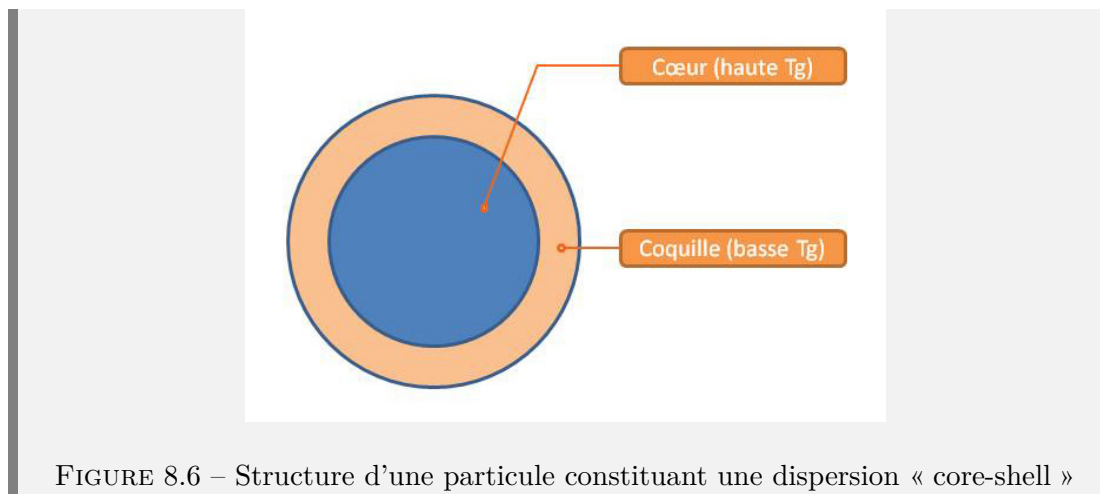


FIGURE 8.6 – Structure d'une particule constituant une dispersion « core-shell »

Les dispersions acryliques : le bon compromis

Les liants acryliques présentent l'avantage d'être très versatiles : il est facile de modifier leur structure de manière à obtenir une T_g adaptée (voir section 8.2). Ils sont également résistants aux UV, et possèdent de bonnes propriétés mécaniques.

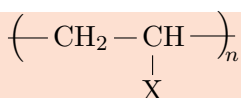
- R** Pour diminuer le prix des liants acryliques, on réalise souvent une copolymérisation avec le styrène. Ces copolymères styrène-acrylique présentent cependant l'inconvénient d'être moins résistants et plus jaunissants.

Les domaines d'emploi des dispersions acryliques sont assez variés :

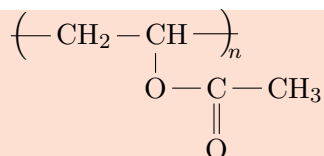
- peintures décoratives (grand public, bâtiment) ;
- peintures de façade ;
- vernis et lasures pour boiseries.

Les dispersions vinyliques : plus économiques

La famille des liants vinyliques regroupe tous les polymères de formule générale



à l'exception des acrylates, qui appartiennent à la famille des acryliques. Parmi les plus utilisés, on retiendra polyacétate de vinyle (PVA ou PVAc) de formule :



Le PVAc est un liant cassant, et sensible aux supports basiques comme les bétons (risque de saponification). Pour l'assouplir, on réalise en général une plastification interne, c'est-à-dire une copolymérisation avec un monomère qui permet de diminuer la T_g (voir chapitre 12).

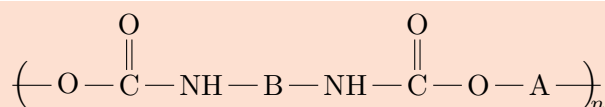
Le prix modéré des dispersions vinyliques en fait des liants très utilisés pour la formulation des revêtements. On les retrouve dans les domaines suivants :

- enduits pour le bâtiment ;
- peintures décoratives bon marché.

Les dispersions polyuréthanes : pour des films de haute qualité

Les dispersions aqueuses de polyuréthane, les plus coûteuses, permettent d'obtenir des films souples et résistants à de nombreuses contraintes mécaniques. Dès lors, elles sont réservées aux revêtements pour le bâtiment de haute qualité, ainsi qu'aux revêtements industriels.

Formule générale d'un polyuréthane :



8.2.3 Fusion

Ce mode de formation de film est celui des peintures en poudre ou encore des adhésifs de type hotmelt. Le liant est généralement thermoplastique, de température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante. En réalité, l'élévation de température ne provoque pas un phénomène de fusion, mais plutôt une transition vitreuse. Les particules de liant forment un film homogène qui durcit après refroidissement. Certaines peintures en poudre utilisent également des systèmes thermodurcissables : après fusion (ou ramollissement) de la poudre, un durcisseur est libéré ce qui provoque des réactions de réticulation.

8.3 Séchage chimique

Il y a alors formation de liaisons covalentes, fortes. Les films formés par séchage chimique sont en général plus résistants aux agressions mécaniques (déformation, abrasion, choc, rayure, etc.) et chimiques (solvants, humidité, etc.).

Une fragilité du film est en général le signe de mauvaises conditions de réticulation.

8.3.1 Siccation

Définition 8.3.1 — Siccation. Oxydation des insaturations d'un polymère (huiles siccatives, résines alkydes) par l'oxygène, conduisant à la formation de liaisons covalentes entre les macromolécules.

Le séchage par siccation s'effectue très lentement. Il peut cependant être accéléré en présence de siccatifs, qui sont des composés métalliques solubles (exemple : sels organiques de cobalt). Lors du stockage, les siccatifs peuvent cependant provoquer la formation de peaux au-dessus des peintures, en particulier lorsque le conditionnement a déjà été ouvert. On utilise alors des agents anti-peau, qui sont des inhibiteurs de la siccation (exemple : cétoximes) qui forment avec les siccatifs des complexes réversibles inactifs. Etant volatils, ces agents s'évaporent après l'application de la peinture, et les siccatifs retrouvent leur efficacité.

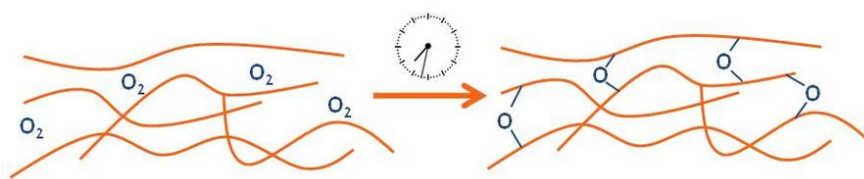


FIGURE 8.7 – Principe de la siccation

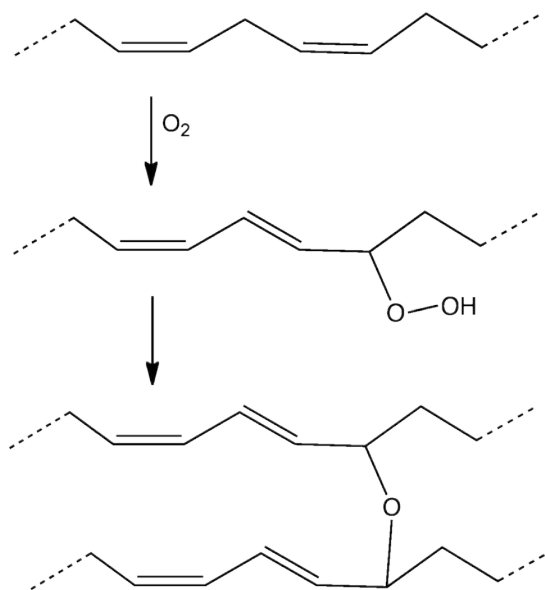


FIGURE 8.8 – Mécanisme simplifié de la réaction de siccation

Huiles siccatives

Il s'agit de triglycérides d'acides gras, comportant des insaturations.

R Une mesure courante de la siccativité d'une huile est l'indice d'iode, qui renseigne sur son nombre de doubles liaisons.

Alkydes

Les alkydes sont des polyesters tridimensionnels obtenus par polycondensation de polyols, de polyacides et d'acides gras (ou triglycérides). La famille la plus courante des résines alkydes est celle des glycérophthaliques, obtenues par condensation du glycérol, de l'anhydride phtalique et d'acides gras (ou triglycérides). Une structure simplifiée est représentée figure 8.9.

Leur mode de formation de film dépend de leur teneur en huile ou *longueur d'huile*, autrement dit la part en masse d'huile (ou d'acides gras) utilisée pour leur synthèse :

- Résines longues en huile (plus de 55 % d'huile) : séchage par siccation au niveau des insaturations (chaînes carbonées des triglycérides ou des acides gras). On les utilise généralement pour les peintures en phase organique (le solvant utilisé dans ce cas est le White Spirit).

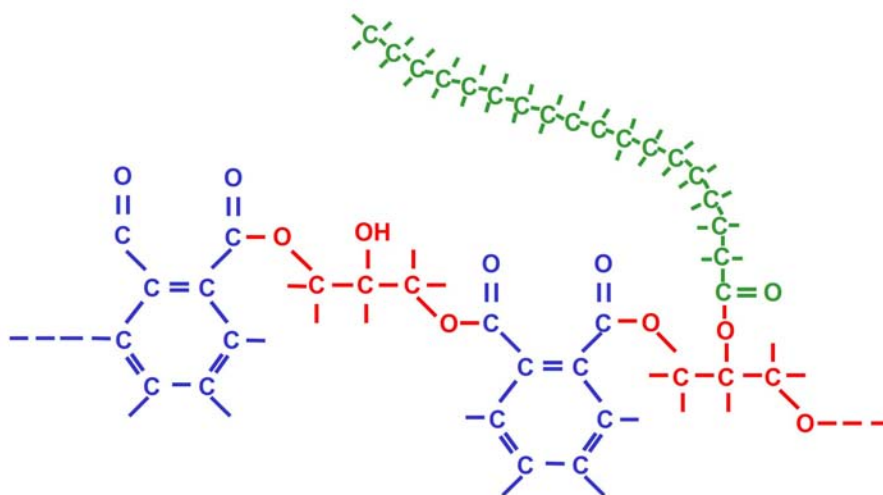


FIGURE 8.9 – Structure simplifiée d'une résine glycérophtalique

- Résines moyennes en huile (entre 30 et 50 % d'huile) : séchage par siccation. Ces résines sont souvent modifiées par greffage de polymères hydrophiles (acrylique, polyoxyde d'éthylène) de manière à faciliter leur dispersion dans l'eau. On parle alors de résines hydrodiluable, et les peintures formulées sont appelées alkydes en émulsion.
- Résines courtes en huile (moins de 30 % d'huile) : séchage par cuisson, en présence d'un durcisseur. Le durcisseur est alors une résine susceptible de réagir avec les hydroxyles libres de la résine alkyde (ex : résine mélamine formol, isocyanate, etc.).

8.3.2 Mélange de deux composants

Ce mode de séchage fait intervenir deux liants comportant des groupes réactifs :

- groupes hydroxyle (-OH) ;
- groupes carboxyle (-COOH) ;
- groupes amine (-NH₂) ;
- groupes époxyde ($-\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2$) ;
- groupes isocyanate (-NCO) ;
- groupes méthoxy-méthylol (-CH₂-O-CH₃).



FIGURE 8.10 – Les groupes fonctionnels peuvent être latéraux ou terminaux

Dans le cas de la formation de films par simple mélange de composants, il est nécessaire de choisir des liants susceptibles de réagir ensemble rapidement à température ambiante. Les deux composants sont alors stockés dans des récipients séparés :

- Base : contient l'un des deux polymères ainsi que les principaux constituants de la formule (pigments, charges, additifs, solvants).
- Durcisseur : contient le deuxième polymère et du solvant.



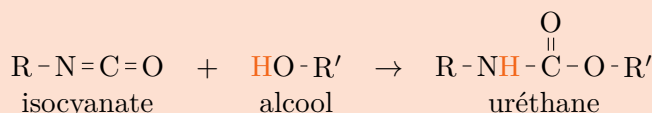
FIGURE 8.11 – Principe du séchage par mélange de deux composants

Le mélange se fait avant l'application. On dispose alors d'un certain temps pour appliquer, avant que le mélange ne durcisse. Ce temps est appelé *pot-life*.

Définition 8.3.2 — Pot-life. Temps (en heures) nécessaire pour obtenir une gélification ou bien une viscosité Brookfield multipliée par 2.

Liants polyuréthanes bi-composants

La réaction de réticulation correspond à la formation de fonctions uréthane à partir de fonctions isocyanate et hydroxyle :



R L'atome d'hydrogène déplacé lors de la réaction de réticulation est nommé *hydrogène actif*.

Le liant constituant la base est en général un polymère hydroxylé (acrylique ou polyester le plus souvent) et le durcisseur contient un poly-isocyanate réactif (en général aromatique). La quantité de durcisseur à employer est calculée à partir des poids équivalents de chaque résine.

Définition 8.3.3 — Poids équivalent. Grandeur relative à un groupe fonctionnel. Il s'agit de la masse de résine correspondant à une mole de groupe fonctionnel.

Exemple 8.3.3 — Calcul d'une quantité de durcisseur. Soient deux résines employées dans un système polyuréthane bicomposant :

- Résine acrylique hydroxylée (A)
Poids équivalent en hydrogène actif : $PE_A = 750 \text{ g.mol}^{-1}$. Masse : $m_A = 100 \text{ g}$.
- Durcisseur poly-isocyanate (B)
Poids équivalent en isocyanate : $PE_B = 200 \text{ g.mol}^{-1}$. Masse m_B à déterminer.

On souhaite formuler un vernis bicomposant possédant une bonne résistance mécanique. Pour cela, on fixe le rapport molaire $\frac{\text{durcisseur}}{\text{base}}$ à 1,5. Le calcul de m_B se fait simplement en utilisant les poids équivalents de la même manière que des masses molaires :

$$\frac{m_B}{PE_B} = 1,5 \cdot \frac{m_A}{PE_A}$$

Soit :

$$m_B = 1,5 \cdot \frac{m_A}{PE_A} \cdot PE_B = 40\text{g}$$

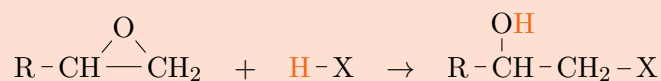
Le tableau 8.3 indique les propriétés générales et les utilisations des systèmes polyuréthane bi-composants.

Avantages	Inconvénients	Utilisations
Résistance mécanique	Mélange à réaliser	Vernis automobiles
Souplesse	avant d'appliquer	Vernis parquet
Résistance chimique	Prix élevé	Peintures industrielles

TABLE 8.3 – Propriétés et utilisations des systèmes polyuréthanes bicomposants

Liants époxydiques

La réaction de réticulation correspond à la réaction des groupes époxy avec des groupes contenant un ou plusieurs H actifs. Les plus employés sont les amines :



Le liant constituant la base est généralement le polymère possédant les fonctions époxyde et le durcisseur contient les hydrogènes actifs. Comme pour les polyuréthanes, la quantité de durcisseur à employer est calculée à partir des poids équivalents de chaque résine. Le tableau 8.4 indique les propriétés générales et les utilisations des systèmes époxydiques bi-composants.

Avantages	Inconvénients	Utilisations
Grande adhérence	Mélange à réaliser	Adhésifs
Résistance chimique	avant d'appliquer	Primaire anticorrosion
Résistance mécanique	Sensibilité aux UV	

TABLE 8.4 – Propriétés et utilisations des systèmes époxydiques

8.3.3 Cuisson ou catalyse

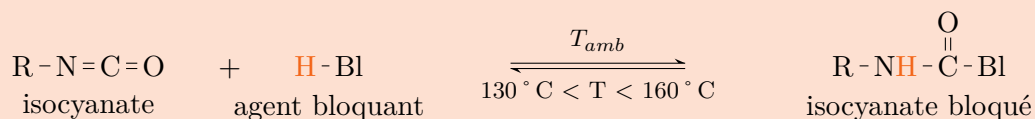
Les deux composants sont mélangés avec les autres constituants de la peinture dans le même récipient. La réaction nécessite une cuisson ou la présence d'un catalyseur (voir figure 8.12).



FIGURE 8.12 – Principe du séchage par cuisson ou catalyse

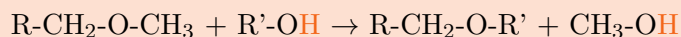
Liants polyuréthanes mono-composants

Certains isocyanates sont peu réactifs, et peuvent ainsi être mis en présence d'un polymère hydroxylé sans que la réaction ne se produise à température ambiante. Une autre solution consiste à bloquer des isocyanates avec des composés très encombrés stériquement comportant des hydrogènes actifs. La réaction entre l'isocyanate et l'agent bloquant est alors réversible par chauffage (entre 130 °C et 160 °C) :

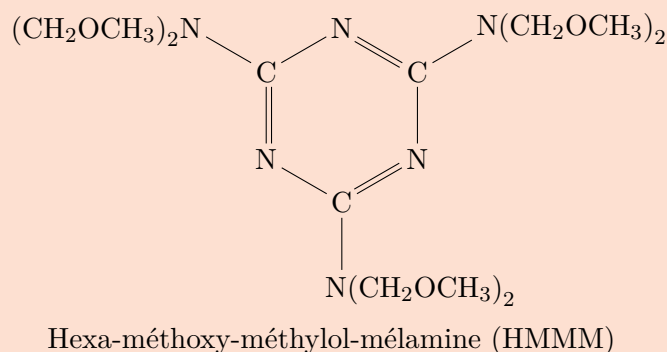


Liants aminoplastes

Les liants aminoplastes possèdent des groupes méthoxy-méthylol (-CH₂-O-CH₃) capables de réagir avec des groupes hydroxyle selon la réaction suivante (réaction de transéthérification) :



Parmi les résines aminoplastes, on emploie fréquemment la famille des résines mélamine-formol, et notamment l'hexa-méthoxy-méthylol-mélamine (HMMM) :



Ce type de durcisseur permet d'obtenir des films rigides, extrêmement résistants au choc et à la rayure.

8.3.4 Action des rayonnements

Les systèmes séchant par les rayonnements sont dits *photoréticulables*. Il s'agit d'une polymérisation d'un monomère ou d'un oligomère sous l'action des rayonnements UV et en présence d'un photoinitiateur.

9. Formuler pour protéger

De nombreux produits formulés contiennent des matières actives destinées à protéger un support : produits de soins pour la peau ou les cheveux (crème solaire, crème hydratante, etc.), peintures anticorrosion, produits de traitement du bois. Nous passerons ici en revue quelques problématiques importantes, notamment les dommages liés aux rayonnement ultraviolets et à l'humidité.

9.1 Protection contre les rayonnements

Les rayonnements ultraviolets, par leur capacité à provoquer des transformations chimiques, sont susceptibles d'altérer diverses propriétés des matériaux telles que la couleur (grisaillement du bois, décoloration des matières plastiques), mais peuvent également provoquer des dégâts plus importants (brûlure de la peau, farinage des peintures). Afin d'être capable de prévenir efficacement ces dommages, il est d'abord nécessaire d'en comprendre le mécanisme.



FIGURE 9.1 – Effet des UV sur une corde en fibres de polypropylène

9.1.1 Dégradation photo-oxydative

Le rayonnement ultraviolet

Définition 9.1.1 — Rayonnement ultraviolet. Rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 100 et 400 nm.

On distingue 3 catégories distinctes :

- UVA : $315 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$.
Ils représentent près de 95 % du rayonnement UV qui atteint la surface de la Terre. Ils peuvent pénétrer dans les couches profondes de la peau et provoquer son vieillissement en détruisant les fibres de collagène. Leur rôle dans la cancérogénèse est moins important que celui des UVB, mais non négligeable, si bien que les cabines de bronzage (qui utilisent les UVA) ne sont pas sans danger pour la santé.
- UVB : $280 \text{ nm} < \lambda < 315 \text{ nm}$.
Ils sont en grande partie filtrés par l'atmosphère et représentent 5 % du rayonnement UV qui atteint la surface de la Terre, mais sont plus énergétiques que les UVA. Ils sont capables de produire de très fortes quantités de radicaux libres oxygénés et sont ainsi plus dangereux que les UVA : brûlures (coups de soleil), cancers cutanés.
- UVC : $100 \text{ nm} < \lambda < 280 \text{ nm}$.
Les plus énergétiques, donc les plus nocifs. Ils sont cependant totalement filtrés par la couche d'ozone de l'atmosphère et n'atteignent pas la surface de la Terre.

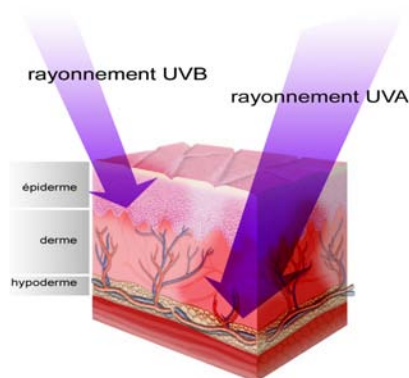


FIGURE 9.2 – Pénétration des UVA et UVB dans la peau

Action des UV

Les UV ont généralement pour effet de provoquer le vieillissement prématuré des matériaux. Cet effet peut être anaérobie (photolyse), mais on constate qu'il est fortement accéléré par la présence de dioxygène (photo-oxydation). En voici quelques manifestations :

- Action sur la peau
En raison de leur capacité de pénétration dans la peau — voir plus haut — les UVA provoquent des modifications dermiques alors que les UVB occasionnent des dégâts épidermiques. Cela se traduit d'abord par un changement de pigmentation de la peau (bronzage, coups de soleils pour des expositions plus prolongées), mais sur des temps plus longs par d'autres manifestations. Les UVA accélèrent un vieillissement

de la peau en détruisant le collagène, dont le rôle est d'assurer le maintien de la peau, ainsi que les fibres élastiques du derme (apparition de rides, affaissement de la peau). Les UVB sont capables de détruire les cellules de la peau ou de modifier leur ADN provoquant leur mutation : elles peuvent alors évoluer en cellules cancéreuses qui se multiplieront et formeront des tumeurs de type carcinome ou mélanome.

- Action sur les matières plastiques

L'action des UV provoquent chez certaines matières plastiques une altération de la couleur (jaunissement) ainsi que des propriétés mécaniques (baisse de la résistance à la rupture). Les polymères substitués sont particulièrement sensibles (la résistance à l'oxydation du PP est très inférieure à celle du PE), ainsi que celles qui comportent des groupes aromatiques (polystyrène, polycarbonate).

- Action sur le bois

Les résines colorées du bois (tannins) sont particulièrement sensibles aux UV. Un bois non traité se décolore ainsi très rapidement en extérieur (grisaillement du bois), et forme des petites crevasses.

- Action sur les liants

Un produit formulé tel qu'un vernis ou une peinture peut lui-même s'altérer sous l'action des UV. Le liant peut ainsi jaunir mais aussi se dégrader, le produit perdant alors ses facultés protectrices.

- Action sur les pigments

Certains pigments sont également sensibles aux UV, et les matériaux dans lesquels ils sont incorporés subiront au cours du temps une désaturation de la couleur. Les pigments organiques sont plus sensibles aux UV que les pigments minéraux.



Le phénomène de bronzage de la peau est dû à l'action conjointe des UVA et des UVB. Les UVA déclenchent une pigmentation immédiate dans les quelques heures suivant l'exposition, car ils induisent une oxydation des précurseurs de mélanine déjà présents dans la peau. Les UVB sont quant à eux responsables du bronzage à retardement (après 3 à 4 jours), plus persistant que le bronzage instantané. Celui-ci résulte d'une surproduction de mélanine.

Mécanismes de vieillissement

Les différents cas énumérés dans la section précédente montrent que les substances affectées par l'action des UV sont principalement des polymères. Un rayonnement électromagnétique, en effet, transporte de l'énergie. Deux points de vue permettent de rendre compte de ce transport : le point de vue corpusculaire (le rayonnement est conçu comme un flux de photons) ; le point de vue ondulatoire (le rayonnement est conçu comme une onde, caractérisée par une longueur d'onde λ). Ces deux points de vue sont réunis par l'équation de Planck-Einstein :

$$E_{\text{photon}} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (9.1)$$

h : constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$)

ν : fréquence du rayonnement (en Hz)

λ : longueur d'onde du rayonnement (en m)

c : célérité de la lumière (dans le vide $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

La longueur d'onde des rayonnements UV étant inférieure à celle du rayonnement visible, les photons sont plus énergétiques. Ils sont susceptibles de provoquer des déplacements d'électrons, autrement dit d'avoir une *action chimique* sur les polymères :

- Création de groupes fonctionnels absorbant les rayonnements bleus, de haute énergie : cette réaction est responsable du jaunissement.
- Destruction de groupes fonctionnels chromophores : cette réaction est responsable de la décoloration.
- Scission des macromolécules (dépolymérisation), modifications structurales : ces réactions sont en général responsables de l'altération des propriétés mécaniques, ou de la destruction de certaines substances (cellules de la peau, par exemple).

Scissions de chaînes



Soudures de chaînes et changement structuraux

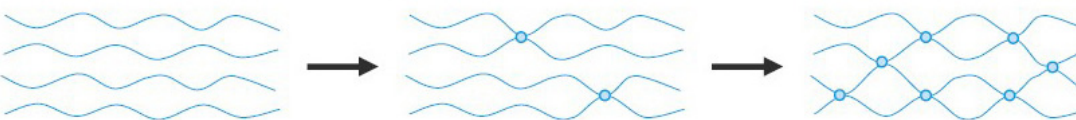


FIGURE 9.3 – Exemples de transformation des chaînes macromoléculaires par photo-oxydation

Ces réactions sont le résultat de processus radicalaires initiés par les ultraviolets. Les radicaux formés donnent en présence de dioxygène des radicaux oxygénés très réactifs qui accélèrent le processus de vieillissement. On peut en proposer le mécanisme simplifié suivant :

Initiation	$\text{Polymère} \rightarrow P^\bullet + P^\bullet$
Propagation	$P^\bullet + O_2 \rightarrow POO^\bullet$ $POO^\bullet + PH \rightarrow POOH + P^\bullet$
Modifications structurales	$POOH \rightarrow PO^\bullet + HO^\bullet$ $PO^\bullet \rightarrow \text{Scissions de chaînes}$ $PH + HO^\bullet \rightarrow P^\bullet + H_2O$ (Modifications structurales)
Terminaisons	$POO^\bullet + POO^\bullet \rightarrow POOP + O_2$ $POO^\bullet + P^\bullet \rightarrow POOP$ $P^\bullet + P^\bullet \rightarrow PP$

Rôle des pigments

Les pigments peuvent, selon leur nature, inhiber ou catalyser la réaction de photo-oxydation :

- Le noir de carbone absorbe les UV et joue le rôle d'antioxydant. C'est ainsi un

excellent protecteur contre le vieillissement. Cela explique pourquoi les premières voitures étaient noires, et la citation de Ford : « Les gens peuvent choisir n'importe quelle couleur pour la Ford T, du moment que c'est noir. » Cela explique également la couleur noire des pneumatiques.

- À l'inverse, le dioxyde de titane est un catalyseur de la photo-oxydation. La forme cristallographique anatase est particulièrement active, et doit être réservée pour des utilisations intérieures. La forme rutile, moins active, doit néanmoins être traitée pour l'utilisation extérieure : on réalise un enrobage à l'alumine pour filtrer les UV.

9.1.2 Photostabilisation

À partir du mécanisme de la photo-oxydation, on peut dégager deux types de protection des matériaux contre les UV. La première consiste simplement à filtrer les rayonnements UV à partir de substances absorbantes ; la seconde consiste à bloquer les radicaux intervenant dans le processus de vieillissement de manière à les rendre inactifs. Chaque méthode, nous le verrons, possède des avantages et des inconvénients, le plus efficace étant souvent de combiner les deux.

Absorbants UV

Ces additifs ont la capacité d'absorber les UV à la place du polymère à protéger. Leur action est soumise à la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = -\log \frac{I_t}{I_0} = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot c \quad (9.2)$$

$A(\lambda)$ est l'absorbance à la longueur d'onde λ (sans unité).

I_0 et I_t sont respectivement les intensités du rayonnement incident et du rayonnement transmis (en candela).

$\epsilon(\lambda)$ est l'absorptivité molaire, ou coefficient d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Elle traduit la faculté de l'échantillon à absorber le rayonnement de longueur d'onde λ .

l est la longueur du trajet optique dans la solution (en cm).

c est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

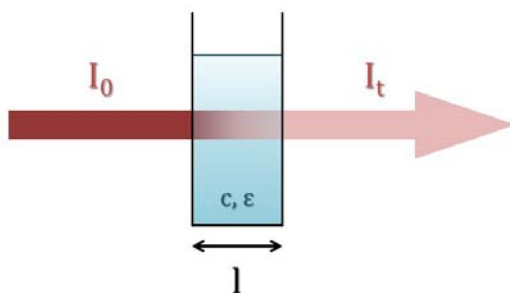


FIGURE 9.4 – Transmission du rayonnement à travers un milieu absorbant

De cela on peut tirer plusieurs conséquences. D'abord, la concentration en substance absorbante dans le produit formulé joue un rôle important dans l'efficacité de la protection. Par ailleurs, le produit doit être capable d'absorber de manière convenable dans une gamme assez large de longueurs d'ondes correspondant aux rayonnements UV les

plus agressifs pour le support à protéger (cette capacité est définie par le coefficient ϵ). Il n'est pas rare que l'on associe plusieurs filtres de domaines d'absorptions différents. Généralement, il s'agit de composé organiques comportant dans leur structure de nombreux électrons délocalisés (groupes aromatiques, liaisons π conjuguées). La figure 9.5 en indique quelques exemples.

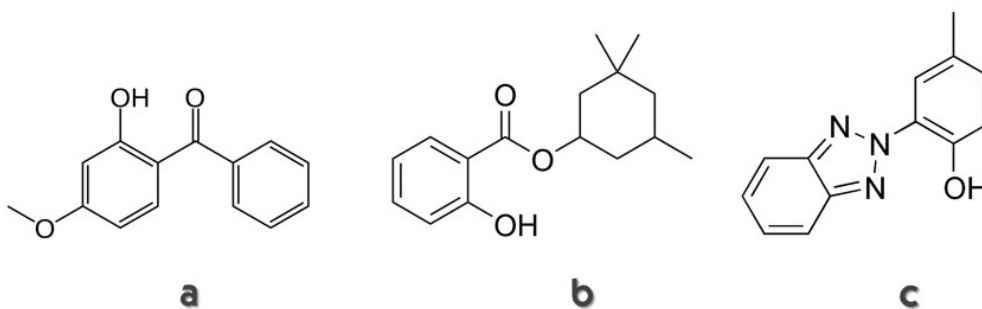


FIGURE 9.5 – Quelques exemples d'absorbants UV : benzophénones (a) ; dérivés de l'acide salicylique (b) ; benzotriazoles (c).

Les crèmes solaires utilisent également des absorbants minéraux tels que le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc ainsi que les oxydes de fer (ce dernier s'emploie notamment dans les crèmes solaires pour enfants), sous forme de poudres « ultrafines » (diamètre de particules inférieur à 100 nm) de manière à éliminer le film blanc reproché aux pigments.

R L'indice de protection, appelé SPF pour Sun Protection Factor (facteur de protection solaire), indique la quantité de soleil qu'il faudrait recevoir pour attraper un coup de soleil après avoir appliqué la crème. Par exemple, une crème solaire de coefficient 30 indique que l'application de la crème multiplie par 30 la dose d'UVB nécessaire pour provoquer un coup de soleil. Cet indice matérialise l'efficacité de la protection, mais il faut savoir que ces tests sont réalisés sur la base d'une application de 2 mg de crème par cm^2 de peau (pour obtenir cette dose, il faut étaler un volume de crème équivalent à celui d'une balle de ping-pong pour protéger un adulte). En règle générale, la quantité de crème appliquée sur la peau est d'environ 1 à 0,7 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ et donc, dans la pratique, l'indice réel est divisé par 2 ou par 3.

Point important — Avantages et inconvénients des absorbants UV.

Les absorbants UV ont l'avantage de ne pas être consommés lorsqu'ils exercent leur action protectrice. En effet, ils ne sont pas détruits par les rayonnements : ils passent dans un état excité, et reviennent à leur état fondamental par désexcitation thermique (l'énergie rayonnante est donc convertie en énergie thermique).

L'inconvénient découle directement de la loi de Beer-Lambert, et de la longueur du trajet optique l . La surface d'un vernis, d'un film de peinture ou d'une matière plastique par exemple, est mal protégée puisque l est alors proche de 0. Les absorbants UV ne permettent donc pas une bonne protection contre l'érosion de cette surface par photo-oxydation (exemple : farinage ou perte de brillant des peintures). Pour cela, il faut utiliser des capteurs de radicaux. Les absorbants UV peuvent être employés seuls dans le cas de la protection d'un support (protection du bois par un vernis, protection de la peau à l'aide d'une crème solaire). ■

Capteurs de radicaux et antioxydants

Ces additifs ont pour rôle d'empêcher ou de ralentir fortement la réaction d'oxydation en interceptant les radicaux libres (on parle également d'antioxydants). La figure 9.6 en indique quelques exemples.

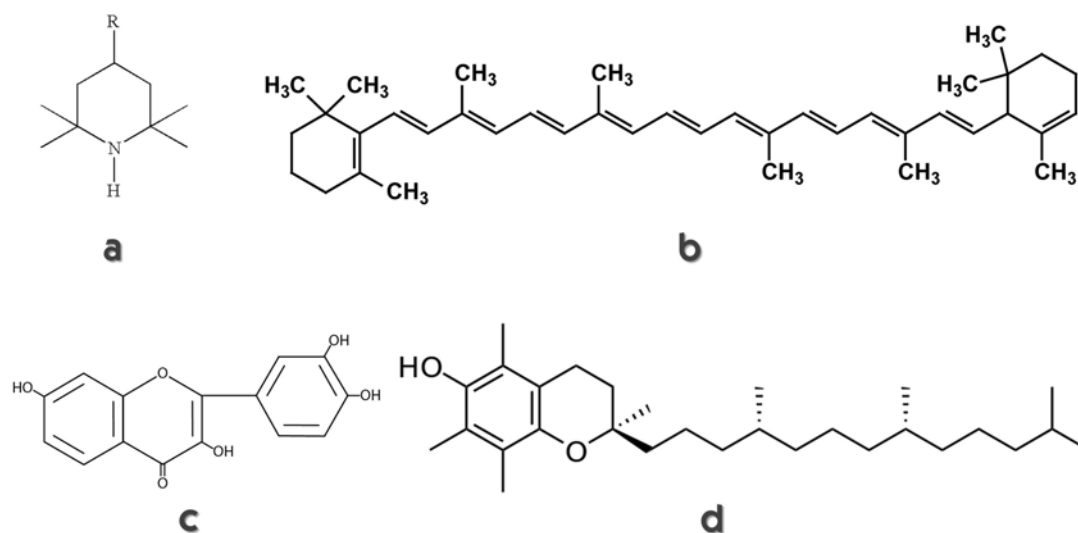


FIGURE 9.6 – Quelques exemples de capteurs de radicaux : HALS (a) ; beta-carotène (b) ; phénols encombrés : flavonoïdes (c), alpha-tocophérol (d).

Les amines encombrées — en anglais hindered amine light stabilizers (HALS) — représentées figure 9.6a sont caractérisées par une liaison N—H faible donc capable de réagir avec les radicaux $\text{POO}^\bullet$. La figure 9.7 montre que cela conduit à la formation d'un radical peu réactif en raison de son encombrement stérique. Ce mécanisme permet d'inhiber la réaction de photo-oxydation en empêchant la propagation.

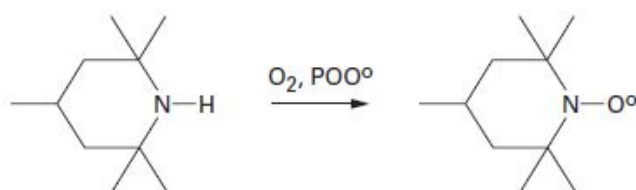


FIGURE 9.7 – Le radical formé à partir des HALS est encombré donc peu réactif.

Des mécanismes similaires se produisent avec le bêta-carotène (figure 9.6b), ou certains phénols encombrés tels que l'alpha-tocophérol, une forme de la vitamine E (figure 9.6d). Ces substances naturelles, présentes dans certains aliments (la couleur rouge des baies de goji vient des caroténoïdes) et jouant le rôle d'antioxydant sont utilisées dans de nombreux cosmétiques (produits de soin de la peau, crèmes anti-rides, etc.), qui mettent à profit ces propriétés de ralentissement du vieillissement.

Point important — Avantages et inconvénients des capteurs de radicaux.

Les capteurs de radicaux, contrairement aux absorbants UV, protègent aussi efficacement la surface que l'intérieur d'un matériau (ou d'un film de peinture ou de vernis) car leur action n'est pas soumise à la loi de Beer Lambert.

Le problème de ces additifs vient de ce qu'ils sont généralement consommés lorsqu'ils exercent leur action protectrice. Leur efficacité est donc limitée dans le temps car l'oxydation reprend son cours lorsque la totalité du stabilisant a été consommée. Les phénols encombrés sont typiques de ce comportement. ■

R Par rapport aux autres capteurs de radicaux, les HALS ont l'avantage d'avoir une action beaucoup plus durable. Ils se régénèrent en effet selon un processus cyclique (voir figure 9.8) au lieu d'être consommés par la réaction de stabilisation. Il faut tout de même noter que leur efficacité finit toujours par décroître progressivement au cours du temps.

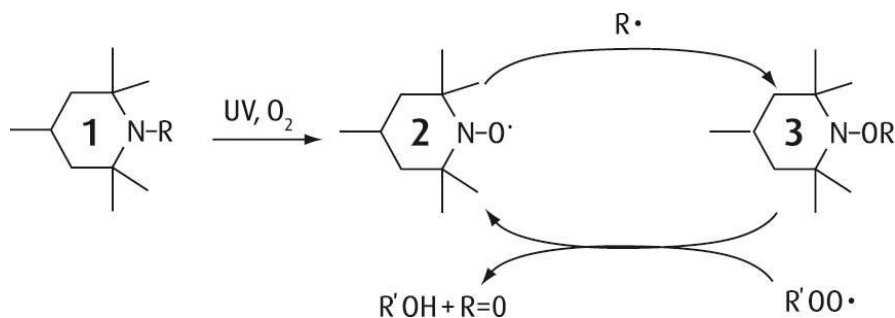


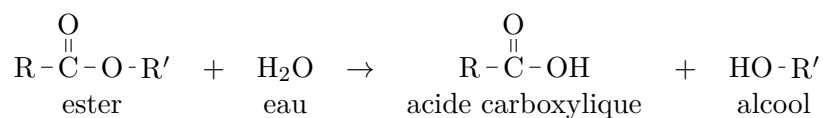
FIGURE 9.8 – Mécanisme de régénération des HALS

9.2 Problème liés à l'absence ou à la présence d'eau

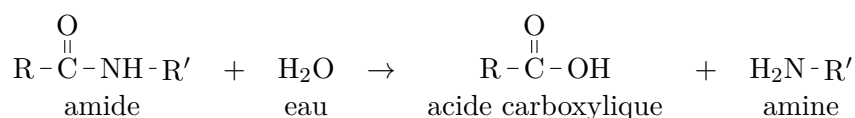
9.2.1 Protection contre l'humidité

Hydrolyse des matières plastiques

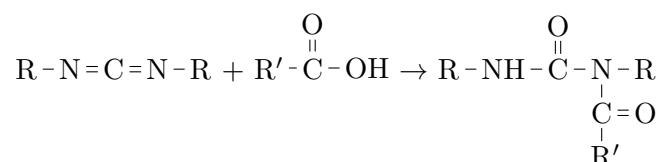
Certaines matières plastiques sont sensibles à l'humidité car leurs macromolécules possèdent des groupes fonctionnels hydrolysables. Il peut s'agir par exemple du groupe ester, présent dans les polyesters, le polyéthylène téréphtalate, les acryliques (polyacrylates et polyméthacrylates), le polycarbonate. Voici la réaction d'hydrolyse correspondante :



Les polyamides sont également sensibles en raison de l'hydrolyse de la fonction amide :



L'hydrolyse conduit à des coupures de chaînes, et par suite à une fragilisation mécanique du polymère. Ce phénomène est généralement accéléré en milieu acide ou basique, et aux températures élevées. Il est très difficile de protéger les polymères de ce type de dégradation. L'une des solutions consiste à diminuer l'hydrophilie par greffage sur le polymère de chaînes apolaires. Une autre solution consiste à utiliser des carbodiimides ($R-N=C=N-R$). En effet, on constate que la réaction d'hydrolyse est autocatalysée par les acides carboxyliques produits. Les carbodiimides ont la propriété de réagir avec ces acides carboxyliques, ce qui conduit à des dérivées de l'urée dont l'effet sur la cinétique de l'hydrolyse est nul :



Protection du bois et des supports minéraux contre l'humidité



FIGURE 9.9 – Protection d'un ouvrage en béton à l'aide d'une impression hydrophobe

Le bois et les minéraux (pierres naturelles, ciments et bétons, céramiques, etc.) sont des matériaux de construction très employés. Ils sont par conséquent susceptibles d'être soumis aux intempéries lorsqu'ils sont utilisés en extérieur, voire même directement au contact de l'eau (structures immergées, pilotis, etc.). Si la protection n'est pas efficace, les dégâts occasionnés peuvent être graves :

- Pour le bois : pourrissement, destruction par les organismes vivants (insectes xylophages).
- Pour les supports minéraux : efflorescences (dissolution de sels solubles qui migrent en surface), moisissures (algues microscopiques, mousses).

La solution est alors d'imperméabiliser ces supports à l'aide de produits d'imprégnation hydrophobes, le plus souvent faisant intervenir dans leur formule des additifs siliconés. Dans le cas du bois, l'imprégnation se fait souvent en *autoclaves*, seul procédé permettant un traitement en profondeur et l'obtention d'un bois très résistant à l'eau : un ensemble de pompes à vide et de pompes de pression permet de faire varier la pression depuis le vide d'air (pression résiduelle 30 millibar) jusqu'à une pression de 8 bar. Le vide permet à l'air contenu dans les cellules du bois de s'échapper et la pression contraint un produit hydrofuge et fongicide à pénétrer le bois profondément.

■ **Formule 9.1 — Microémulsion hydrofuge pour minéraux.** Il s'agit d'un produit destiné à protéger le béton ou la pierre naturelle utilisés en extérieur (voir figure 9.9). L'efficacité dépend de la pénétration du produit dans le matériau à protéger, ce qui suppose une bonne préparation (support bien sec et propre).

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse (%)</i>
Eau	Milieu de dispersion	40
Tensioactif silicone-polyéther	Emulsifiant	40
Polysiloxane modifié, bas poids moléculaire	Agent hydrophobant	20

Remarques sur la formule :

- Le produit étant une microémulsion, il sera translucide et surtout très peu visqueux. Cela favorisera une imprégnation en profondeur pour assurer une protection efficace.
- On a choisi un agent hydrophobant de bas poids moléculaire de manière à favoriser l'interaction avec la phase aqueuse.
- Il est possible d'ajouter à cette formule un biocide.

■

Point important — Imperméabiliser ... tout en laissant respirer !.

Il n'est pas toujours souhaitable de protéger les matériaux avec un revêtement totalement imperméable. En effet, certains matériaux, comme le bois, échangent constamment de l'eau avec le milieu extérieur, et s'adaptent à l'humidité et la température ambiante. D'autres peuvent renfermer de l'humidité pour diverses raisons (murs de façades). Dans tous ces cas, il est nécessaire que l'humidité puisse s'échapper, autrement dit que le revêtement protecteur soit perméable à l'humidité sous-jacente. Ces exigences d'imperméabilité et de respirabilité peuvent sembler contradictoires, mais plusieurs solutions existent pour les satisfaire. Elles reposent sur le fait qu'un revêtement peut être imperméable à l'eau liquide tout en étant imperméable à la vapeur d'eau. Pour obtenir cela, on peut par exemple développer des revêtements microporeux, formulés à partir de charges dont la taille des particules est de l'ordre du micron (exemple : les lasures microporeuses). Dans ce cas, la taille des pores est suffisante pour laisser passer des molécules d'eau à l'état vapeur, mais pas de l'eau liquide. L'autre solution consiste à développer une porosité hydrophobe, en formulant à haute CPV (CPV > 70%) et en utilisant des agents hydrophobants siliconés. Cette solution est utilisée notamment pour les revêtements de façades (voir figure 9.10). ■

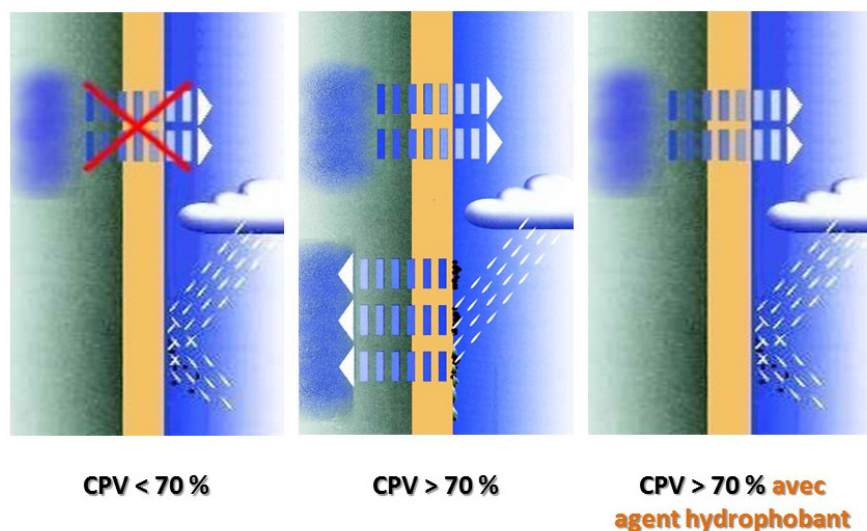


FIGURE 9.10 – Obtention d'un revêtement imperméable et respirant

9.2.2 Protection anticorrosion

Le phénomène de corrosion

Dans le cas des métaux ferreux, sensibles à la corrosion, l'imperméabilisation ne suffit pas. Il est nécessaire d'employer des matières actives permettant d'inhiber ce phénomène.

Définition 9.2.1 — Corrosion. Altération chimique d'un métal par réaction avec un oxydant (le plus souvent le dioxygène de l'air et l'eau), de manière à revenir à l'état d'oxydation dans lequel il se trouve dans la nature.

R Chaque seconde, 5 tonnes d'acier sont perdues par corrosion, ce qui représente un coût très important : environ 2 % du produit brut mondial. Les traitements anticorrosion jouent un rôle important dans l'automobile (certains constructeurs proposent aujourd'hui des garanties de 12 ans), dans les infrastructures marines et portuaires, ou encore dans le bâtiment.

Il existe en réalité plusieurs types de corrosion : une surface recouverte de rouille, par exemple, ne signifie pas forcément qu'elle est inutilisable, alors qu'une apparence normale peut cacher une corrosion localisée grave. Par souci de simplicité, nous n'en citons ici que trois très fréquents :

- Corrosion uniforme (ou généralisée) : la plus courante. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur du matériau touché. Cette couche de produits résultant de l'oxydation de surface peut être éliminée par brossage.
- Corrosion par piquûres : corrosion très localisée. Les piquûres peuvent progresser rapidement en profondeur, alors que la surface reste indemne en apparence. La pièce peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable n'apparaisse, ce qui peut provoquer une rupture.
- Corrosion galvanique : le contact entre deux métaux différents accélère le phénomène de corrosion (cas des soudures par exemple).

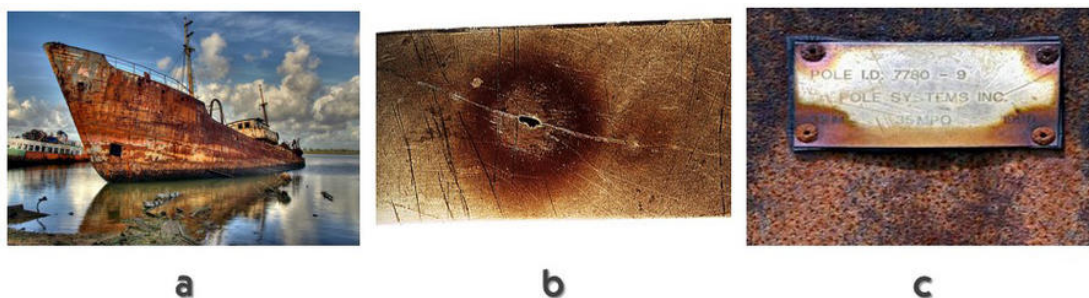


FIGURE 9.11 – Trois formes de corrosion : uniforme (a), par piqûres (b), galvanique (c).

Mécanismes de corrosion

Le mécanisme de corrosion fait intervenir des *piles locales*, dans lesquelles le métal oxydé joue le rôle d'anode. La figure 9.12 montre que lorsque le fer est en contact avec un métal plus noble (argent, cuivre) en milieu aqueux aéré, il joue le rôle d'anode et s'oxyde ; lorsqu'il est en contact avec un métal moins noble (l'aluminium), il est protégé car il joue le rôle de cathode.

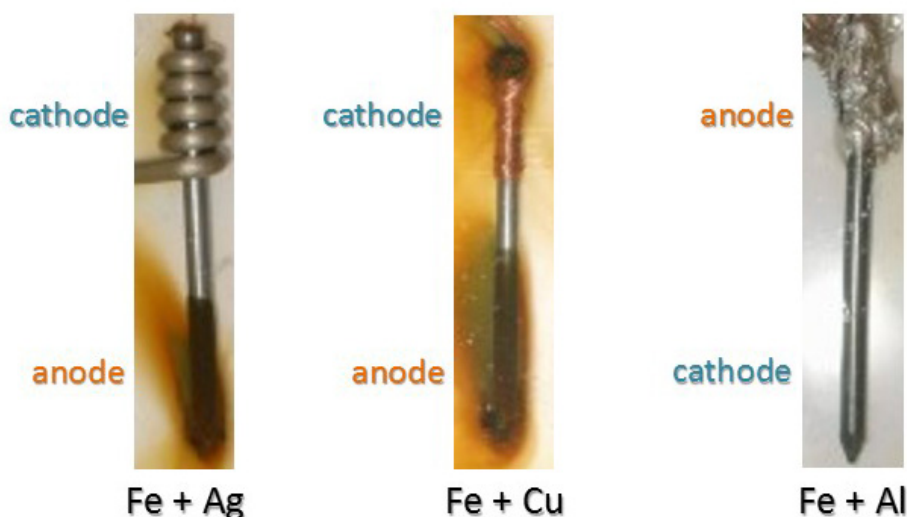


FIGURE 9.12 – Piles locales responsables de la corrosion galvanique.

Mais il n'est pas nécessaire de mettre en présence deux métaux différents pour réaliser une pile. En effet, la relation de Nernst fait apparaître que le potentiel électrochimique dépend des concentrations des différentes espèces susceptibles d'intervenir dans l'équation bilan d'oxydation du fer (concentration en ions H^+ , en dioxygène dissous, etc.). Toute hétérogénéité intervenant à la surface du fer peut donc entraîner la formation de cathodes locales et d'anodes locales. Les figures 9.13b et 9.13c montrent l'état d'un clou en acier, immergé plusieurs heures dans l'eau (gélifiée avec de l'agar-agar pour figer les colorants), dans lequel on a introduit quelques gouttes de phénolphtaléine et de ferricyanure de potassium (forme un précipité bleu en présence d'ions Fe^{2+}). On observe ainsi que les anodes se forment au niveau des parties usinées ou abîmées par le pliage. De manière

plus générale, on constate que c'est dans les zones les moins oxygénées que le fer se corrode ; ce phénomène est appelé *aération différentielle*.

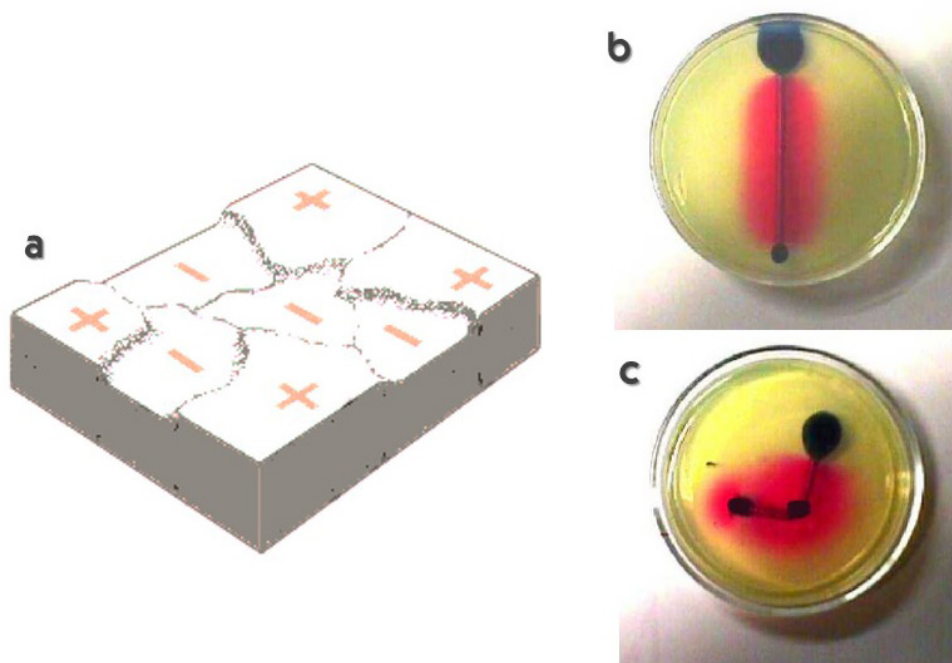
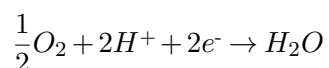
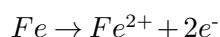


FIGURE 9.13 – La surface d'un clou en fer n'est pas uniforme (a) ; la corrosion se forme sur les parties usinées (b) ou abîmées par pliage (c).

Pour expliquer cela, considérons les demi-équations impliquées dans l'oxydation du fer par le dioxygène dissous dans l'eau. Celles-ci font donc intervenir les couples Fe^{2+}/Fe et O_2/H_2O :



À l'origine, le milieu ne contient pas d'ions Fe^{2+} . Le potentiel électrochimique à la surface du métal est donc déterminé par la concentration en dioxygène dissous :

$$E = 1,23 + 0,03 \log[(P_{O_2})^{1/2} \times [H^+]^2]$$

À la surface du fer, les hétérogénéités (crevasses), notamment au niveau des zones usinées et déformées, constituent des zones moins oxygénées, donc de plus bas potentiel : ces zones jouent donc le rôle d'anode, ce qui explique le constat que la corrosion se fait à ce niveau. La figure 9.14 propose une représentation schématique du mécanisme de la corrosion par aération différentielle.

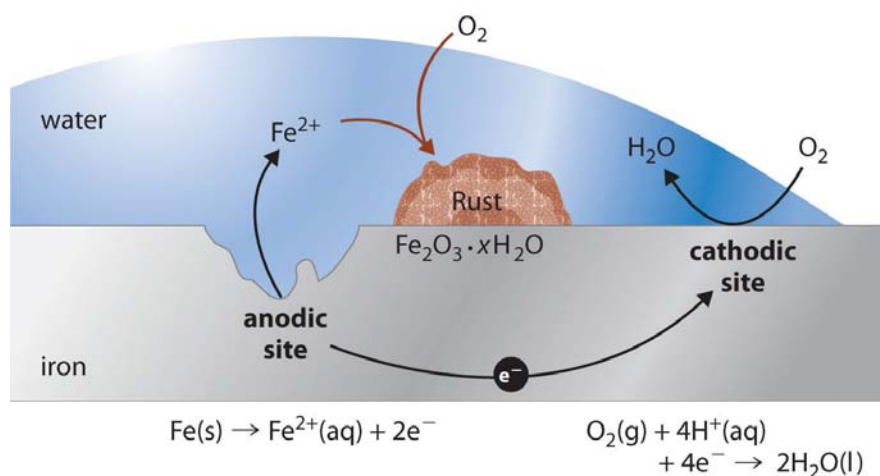


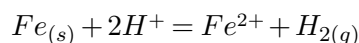
FIGURE 9.14 – Mécanisme de la corrosion par aération différentielle.

Protection anticorrosion

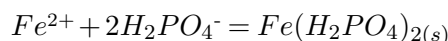
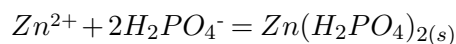


FIGURE 9.15 – La Tour Eiffel doit sa longévité en grande partie à la peinture qui la recouvre. Elle a été repeinte dix-neuf fois depuis sa construction, soit une fois en moyenne tous les sept ans. « On ne saurait trop se pénétrer du principe que la peinture est l'élément essentiel de la conservation d'un ouvrage métallique et que les soins qui y sont apportés sont la seule garantie de sa durée » (Gustave Eiffel, 1900).

Nous nous limiterons ici aux méthodes propres à la formulation. Plusieurs stratégies peuvent être distinguées. La première consiste à transformer la surface du métal de manière à la rendre plus résistante à la corrosion. On peut par exemple utiliser un bain phosphatant, constitué de phosphate de zinc $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et d'acide phosphorique H_3PO_4 . En immergeant la pièce à traiter, il y aura deux réactions. D'abord une dissolution du fer à l'interface métal-solution :



L'augmentation du pH due à cette première réaction va ensuite provoquer la précipitation de sels métalliques phosphatés :



La couche de phosphate de fer et de zinc constitue une couche protectrice, résistante à la corrosion, autrement dit passive vis-à-vis d'une réaction d'oxydation. Ce phénomène est appelé *passivation*. Il est également possible d'utiliser des peintures contenant des pigments anticorrosion jouant le rôle de couche passivante. Parmi eux, il en est un qui est aujourd'hui très employé, notamment pour son absence de toxicité : il s'agit du phosphate de zinc, $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 \text{ à } 4H_2O)$. Une petite partie de celui-ci réagit au contact du fer pour former une couche protectrice de phosphate de fer.

La seconde méthode est dite *active*. Elle consiste à protéger la surface du métal avec une substance qui s'oxyde à sa place (on peut également parler de protection sacrificielle). De la poudre de zinc, par exemple peut être utilisée comme pigment anticorrosion dans les peintures. Le zinc étant moins noble que le fer, le revêtement formera une anode, le fer étant alors placé à la cathode (le principe de protection est le même que pour la galvanisation, qui consiste à tremper une pièce en fer dans un bain de zinc en fusion de manière à créer un dépôt métallique en surface). Pour que cette protection soit efficace, il est nécessaire qu'il y ait un contact direct entre les particules de zinc et la surface du métal, mais aussi entre les particules. C'est pour cette raison que la teneur en poudre de zinc de telles peintures doit au minimum être de 94 à 96 %.

La troisième méthode (qui peut se cumuler avec les premières) consiste à créer un « effet barrière », à l'aide d'une peinture contenant des pigments ou des charges lamellaires (voir figure 9.16). La protection repose alors sur la séparation entre les deux électrodes locales de la corrosion (ou entre les électrodes et l'eau).

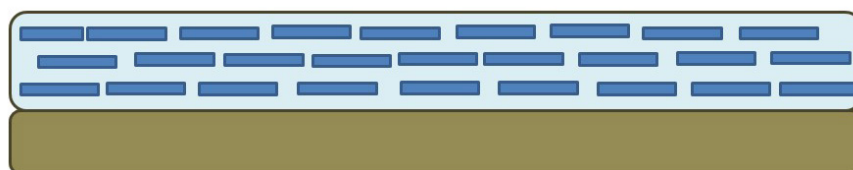


FIGURE 9.16 – L'utilisation de particules lamellaires dans les peintures permet d'obtenir un « effet barrière ».

Il existe enfin des inhibiteurs de corrosion organiques, agissant par adsorption à la surface des métaux, phénomène qui permet de réduire la vitesse des réactions de corrosion. Parmi eux, le principal est le sel de zinc de l'acide 5-nitrophthalique. Utilisé à faible dose ($< 2\%$), il permet de fermer la brèche temporaire due à l'inactivité initiale des pigments anticorrosion à base de phosphates (effet de synergie, voir figure 9.17). Pour cette raison, on les nomme parfois *anti flash rust* (« flash rust » signifiant corrosion instantanée, celle qui apparaît au cours du séchage de la peinture).

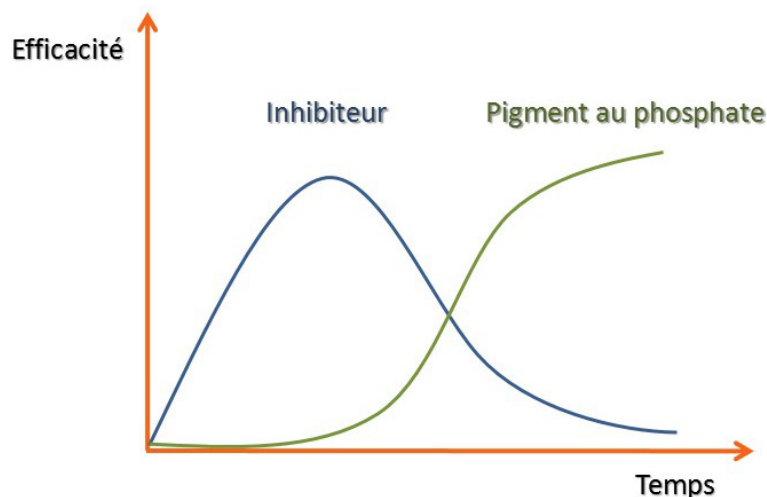


FIGURE 9.17 – Effet de synergie par association d'un pigment anticorrosion au phosphate et d'un inhibiteur organique.

9.2.3 Hydratation

Nous traiterons ici spécifiquement du cas de la peau et des cosmétiques destinés aux soins de la peau.

Échanges d'eau par la peau

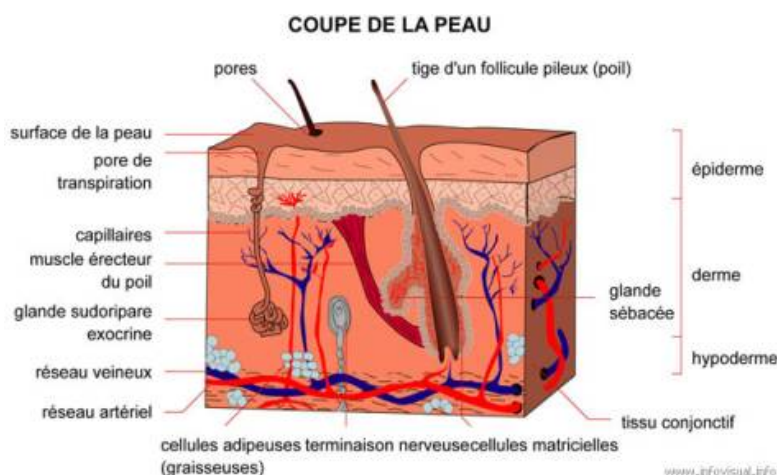


FIGURE 9.18 – Anatomie de la peau.

La peau, plus grand organe du corps humain, a diverses fonctions : protection contre le milieu extérieur, contrôle de la température, transmission des stimulus par son réseau nerveux (toucher). La figure 9.18 montre qu'elle est constituée de 3 couches :

- L'épiderme : couche superficielle de la peau, presque imperméable ; les paupières sont recouvertes de l'épiderme le plus mince tandis que la paume des mains et la plante des pieds sont recouvertes de l'épiderme le plus épais. L'épiderme est

formé de couches de cellules, soit des cellules basales et des cellules squameuses, qui travaillent ensemble à reconstruire continuellement la surface de la peau. L'épiderme est recouvert d'un film hydrolipidique (mélange de sueur et de sébum où se développent des micro-organismes, qui forment la flore cutanée).

- Le derme : couche essentielle de la peau, qui lui confère sa résistance et son élasticité ; c'est dans le derme que se situent les récepteurs des divers modes de la sensibilité extéroceptive. Le collagène et l'élastine sont fabriqués par les fibroblastes dans le derme pour offrir un support à la peau. C'est là que se situent les glandes qui produisent la sueur (glandes sudoripares), les glandes qui produisent le sébum (glandes sébacées) et que se créent les poils. Enfin, le derme est constitué à 80 % d'eau ; c'est la couche de la peau qui sert de réservoir à l'organisme et qui est responsable de l'hydratation de la peau.
- L'hypoderme : couche située sous le derme ; elle est faite surtout de tissus adipeux (graisse). Elle aide à conserver la chaleur corporelle et protège les organes. Il est responsable de la cellulite.

De l'imperméabilité de l'épiderme, nous pouvons conclure que la peau ne reçoit de l'eau pratiquement que de l'intérieur du corps. Par exemple, si nous avons la peau sèche et que nous prenons un bain, peu de temps s'écoule avant qu'elle ne soit à nouveau sèche. Dans le même temps, la peau perd rapidement de l'eau par évaporation. Conclusion : ce que nous appelons hydratation cutanée consiste en réalité à éviter que l'eau contenue à l'intérieur de la peau ne s'évapore excessivement. Trois types d'additifs, en particulier, permettent cela : les humectants, les émollients et les occlusifs.

Humectants

Ce sont des substances hydrosolubles dont le rôle est de stocker l'humidité afin d'aider la couche cornée à capter l'eau de l'extérieur. Le glycérol, le sorbitol, l'urée, l'acide lactique et les acides alpha-hydroxylés sont les ingrédients humectants les plus utilisés dans les cosmétiques hydratants.

Émollients

Ils agissent en comblant les espaces entre les cellules de l'épiderme (cornéocytes). Lorsque la peau devient sèche, ces cellules desquament et forment des interstices à travers lesquels l'eau s'évapore. Les substances émollientes, comme les céramides, l'acide linoléique et autres huiles végétales, donnent à la peau un aspect lisse et souple en réparant et imperméabilisant la barrière protectrice des couches superficielles de l'épiderme.

Occlusifs

Ils empêchent l'évaporation de l'eau à la surface de l'épiderme en formant une pellicule qui agit comme une barrière imperméable supplémentaire. La vaseline est la substance occlusive la plus efficace, permettant jusqu'à 98 % de réduction de la perte d'eau transépidermique. D'autres substances hydrophobes, comme la lanoline ou les dérivés de silicones, sont également utilisées comme occlusifs et sont plus efficaces si elles sont appliquées sur une peau légèrement humide (les occlusifs complètent ainsi souvent l'action des humectants). Certaines substances occlusives peuvent néanmoins provoquer des allergies et laissent sur la peau une sensation grasse au toucher.



10. Comprendre la couleur

La couleur est une notion qui nous est familière depuis l'enfance. Et pourtant, il nous est très difficile de la définir avec des mots simples. Le dictionnaire de Wikipedia nous propose la définition suivante :

Couleur. Nom féminin (latin color, -oris : « teint du visage », « aspect extérieur »). Caractéristique visuelle de la lumière visible donnée par la distribution de ses longueurs d'onde.

Cette définition, parfaitement exacte sur le plan scientifique, a néanmoins l'inconvénient de faire appel à des concepts qui ne traduisent pas notre connaissance intuitive de la couleur. Or, c'est de ce point de vue que nous souhaitons partir : nous tenterons de définir la couleur d'une manière plus simple, plus conforme à notre observation, pour ensuite en proposer une explication scientifique.

10.1 Qu'est-ce que la couleur ?

10.1.1 L'apparence d'un objet

Que voit-on réellement lorsque nous ouvrons les yeux ? La sensation visuelle est faite de lumières juxtaposées qui créent par leur différences des situations de contrastes. Sans ces contrastes, il nous serait impossible de distinguer des objets. La perception visuelle permet de structurer cet ensemble inorganisé en attribuant à chaque objet une *apparence visuelle*. Celle-ci peut être définie à partir de cinq attributs¹ :

- la forme (qui inclut la taille) ;
- la couleur ;
- la brillance ;
- la transparence ;
- la texture.

1. Également appelés *classes d'apparence* (SÈVE 1996, p.10).

Cela nous permet définir la couleur à partir des données les plus intuitives de notre perception :

Définition 10.1.1 — Couleur. La couleur est ce qui nous permet de différencier deux objets de même forme, de même brillance, de même transparence et de même texture.

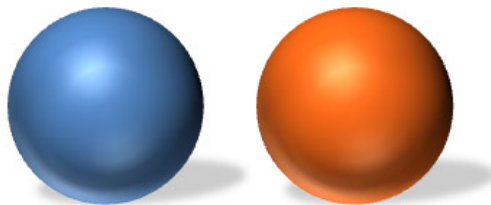


FIGURE 10.1 – Deux objets de même forme (et même taille), de même texture, de même transparence et de même brillance ne peuvent être distingués que par leur couleur.

Robert Sève propose une définition similaire à la définition 10.1.1 :

[La couleur est] un aspect de la perception visuelle qui attribue aux lumières un caractère très spécifique, permettant de les reconnaître d'une autre manière que par la forme et les effets de surface, et dont seul le langage permet d'apprendre et de communiquer les particularités².

Nous indiquons également la définition de la CIE³ :

Caractère de l'apparence visuelle qui peut se distinguer du mouvement, de la forme, ou des aspects de surface et dont on a appris à nommer les caractères distinctifs par un vocabulaire spécifique (CIE 03-01 et 02-18).

R La manière dont une couleur est perçue dépend des autres attributs de l'objet. Ainsi, après avoir sélectionné un papier mural d'après un échantillon, il arrive parfois que ce même papier soit trop vif lorsqu'il est posé sur le mur. En effet, les couleurs qui couvrent de larges surfaces semblent plus vives et plus criardes que ces mêmes couleurs sur de petites surfaces. En sélectionnant des objets de grandes surfaces, à partir d'un échantillon de petite surface, on risque de commettre des erreurs ... De même, un objet brillant paraît plus foncé qu'un objet de même pigmentation, mais mat.

10.1.2 Le classement naturel des couleurs

Le langage est un élément primordial pour communiquer nos perceptions colorées. Une multitude de nuances peuvent ainsi être exprimées de la manière la plus élégante : vert olive, vert pomme, jaune citron, fauve, vermillon, turquoise, lilas rose, ardoise, brun

2. SÈVE 1996, p.17.

3. Commission Internationale de l'Éclairage : organisation internationale créée pour caractériser rationnellement les couleurs des lumières telles que les voit le cerveau humain. Elle a été fondée à Berlin en 1913 et est actuellement basée à Vienne en Autriche. Il s'agit de la principale instance de normalisation, concernant le domaine des couleurs.

carminé, gris outremer, etc. Malheureusement, il est impossible ainsi de caractériser avec précision les 300 000 nuances que l'œil moyen est capable de détecter ! L'intérêt de la colorimétrie est de repérer les couleurs non par des mots mais par un système de coordonnées, indiquant leur position dans un espace abstrait. Mais ce système est trop technique pour pouvoir être manipulé par le grand public.

Le *classement naturel des couleurs* est un moyen terme, permettant de communiquer les couleurs de manière précise, de les sélectionner facilement (via un logiciel, un nuancier, etc.) sans posséder de connaissances des espaces colorimétriques. Il fait appel à trois composantes pour caractériser une couleur donnée :

- La teinte, ou tonalité chromatique (Hue) : il s'agit de la couleur proprement dite de l'objet. C'est la sensation visuelle qui a suscité les dénominations de couleurs telles que : violet, bleu, vert, jaune, rouge etc. (ou la combinaison de deux d'entre elles comme comme jaune-vert, bleu-violet).
- La clarté (Lightness) : composante liée à la quantité plus ou moins grande de lumière qui paraît transmise par l'échantillon. Le terme *luminosité* est utilisé de préférence pour une lumière, et le terme *clarté* pour un objet.
- La saturation (Chroma) : composante liée à la pureté de la couleur (« éclat » de la couleur).

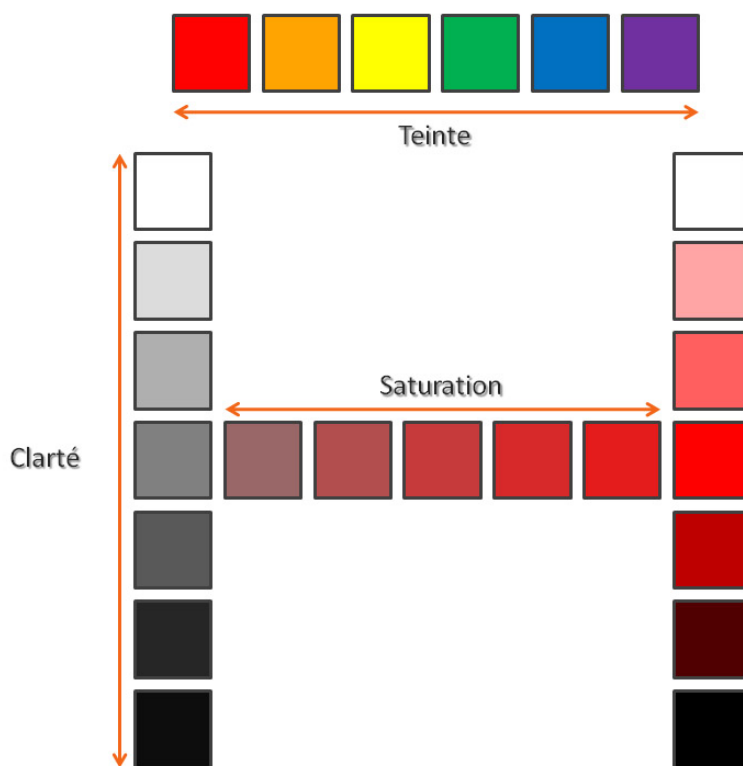


FIGURE 10.2 – Le classement naturel des couleurs

R Éternelle question ... le blanc et le noir sont-ils des couleurs ? En réalité il faudrait parler de toute l'*échelle des gris* qui s'étend du blanc au noir, en passant par toutes les valeurs de clarté. Ces couleurs sont en effet dénuées de teinte, on parle alors de *couleurs neutres* (on parle aussi de couleurs achromatiques, mais le terme introduit une contradiction qui n'est pas très heureuse). En réalité, tout rayonnement lumineux capable de stimuler notre système visuel est doté d'une

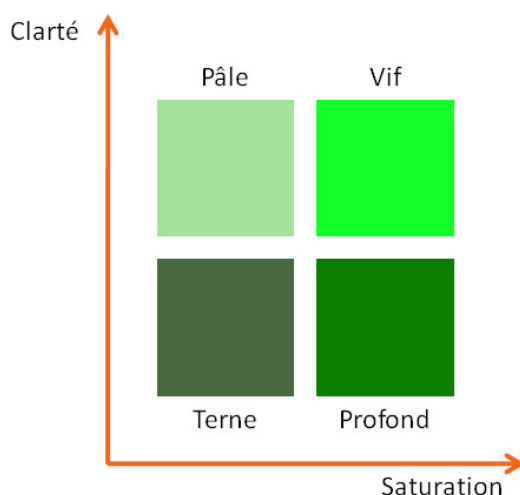


FIGURE 10.3 – 4 nuances de vert.

couleur. Le blanc et le gris sont donc bien des couleurs ! Qu'en est-il du noir ? Pour Robert Sève, « le noir peut aussi être considéré comme une couleur lorsqu'il est perçu comme une couleur de surface non isolée, par exemple un tissu noir au milieu d'autres objets, tandis qu'il apparaît comme une absence de lumière (une non-couleur) quand il est perçu comme une couleur d'ouverture isolée, par exemple dans l'oculaire d'un appareil d'optique⁴ ».

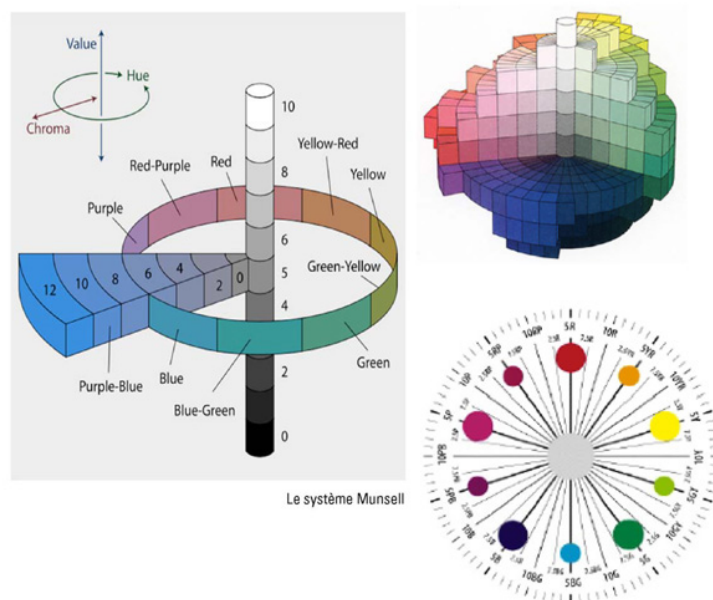


FIGURE 10.4 – Atlas de Munsell

Il existe de nombreuses représentations tridimensionnelles de ce classement naturel des couleurs, tels que l'atlas de Munsell (voir figure 10.4). Ce système, surtout utilisé aux

4. SÈVE 1996, p.12.

États-Unis, a été inventé par Albert Munsell en 1909. La notation Munsell permet de décrire n'importe quelle couleur. Les couleurs y sont classées selon leur teinte, leur luminosité et leur saturation, dans un solide de type « toupie ». Le « Munsell Book of Color » définit plus de 1500 couleurs au travers de 40 pages. Il est constitué de 5 teintes de bases/ 5 secondaires, pas de limite de saturation : R (rouge), Y (jaune), G (vert), B (bleu-cyan), P (pourpre) et YR (orange), GY (vert-jaune), BG (cyan foncé), PB (bleu violacé), RP (magenta foncé). Chaque secteur est alors découpé en 10 intervalles pour donner une roue chromatique de 100 teintes. Il est intéressant de noter que des teintes opposées dans la roue chromatique sont des couleurs complémentaires (leur mélange additif donne un gris de même luminosité).

Le système NCS (figure 10.5) a été créé en Suède en 1920 par le centre suédois de la recherche sur la couleur. C'est un standard national en Suède, Norvège, Espagne et Afrique du Sud, et il possède des antennes nationales implantées dans 21 pays. On utilise ce standard dans de nombreuses branches de l'industrie : textile, cuir, peinture, plastique, arts graphiques, cosmétiques, agro-alimentaire, céramique, verre, etc. Ce système s'appuie sur le fait que l'homme discernerait 6 couleurs fondamentales : le rouge, le jaune, le vert, le bleu, le blanc et le noir. Toutes les autres couleurs résultant du mélange de 2, 3 ou 4 des couleurs fondamentales.

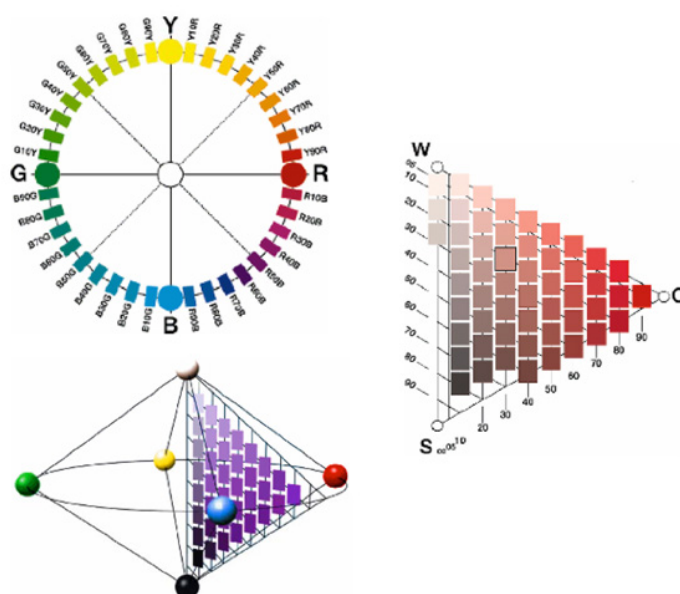


FIGURE 10.5 – Système NCS

10.1.3 La production des couleurs

Quelles sont les significations physiques des composantes teinte, saturation, et clarté ? Pour le comprendre, il faut décrire le processus psycho-physique de production des couleurs. Celui-ci fait encore intervenir un triplet : le triplet source-objet-observateur. L'interaction de ces trois éléments est indispensable pour qu'une couleur puisse exister.

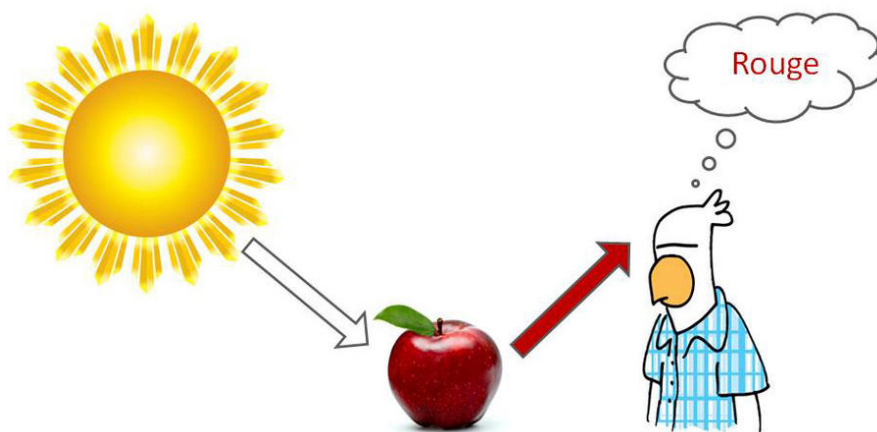


FIGURE 10.6 – Le triplet source-objet-observateur

10.2 La source

« La nuit tous les chats sont gris », dit le proverbe. Car sans source de lumière, il ne saurait y avoir de couleur. Par ailleurs, la nature de l'éclairage influe énormément sur les couleurs perçues, ce dont nous ne sommes souvent pas conscients, en raison du phénomène d'*adaptation chromatique* : l'observateur (et surtout son cerveau) s'habitue à l'environnement et adapte sa perception des couleurs au contexte. On parle alors de *constance des couleurs* pour désigner l'apparente invariance d'une couleur lorsque l'environnement change.



FIGURE 10.7 – L'éclairage rouge des boucheries accentue l'aspect de fraîcheur de la viande



FIGURE 10.8 – Les lampes à incandescence ont une teinte rouge, ce que révèle une photo prise sans flash (en général, nous n'avons pas conscience de cette coloration en raison du phénomène d'adaptation chromatique)

D'où vient la couleur des sources de lumière ? Comment modifie-t-elle la perception de la couleur des objets ? Et comment s'affranchir du phénomène de constance des couleurs lorsque l'on observe des échantillons ?

10.2.1 Énergie rayonnante et longueur d'onde

La lumière est un phénomène ondulatoire ...

L'*énergie rayonnante* est l'énergie associée aux ondes électromagnétiques. La lumière visible correspond aux ondes électromagnétiques visibles par l'œil humain. Précisons cela en rappelant qu'une onde est un phénomène doublement périodique :

- Elle présente une *période temporelle*, notée T ; on peut également définir la *fréquence* $\nu = \frac{1}{T}$.
- Elle présente une *période spatiale* notée λ .

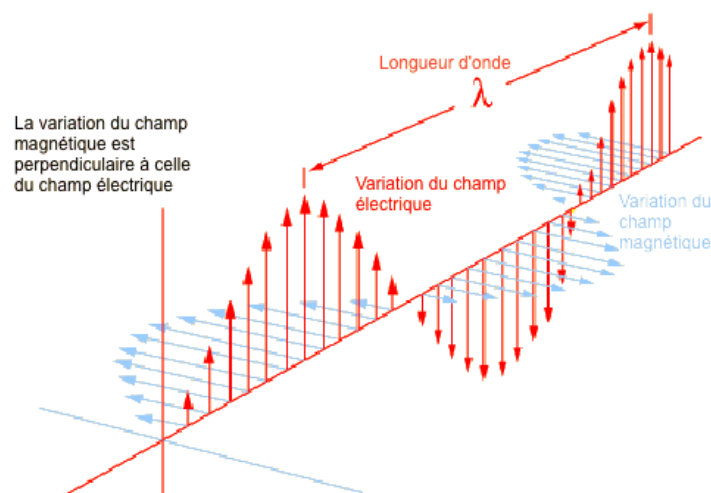


FIGURE 10.9 – Une onde électromagnétique

Ces deux périodes sont liées par la relation suivante, dans laquelle c représente la célérité de l'onde (dans le vide $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) :

$$\lambda = c \cdot T \quad (10.1)$$

Les différents types de rayonnement électromagnétiques se distinguent par leurs longueurs d'onde (figure 10.10).

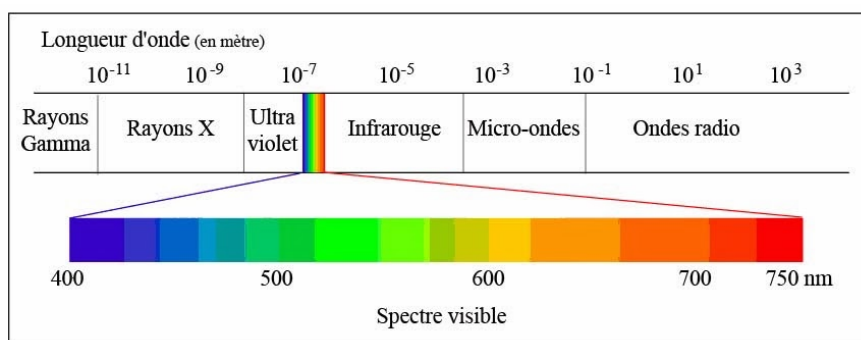


FIGURE 10.10 – Les domaines de longueur d'onde des différents rayonnements électromagnétiques

La lumière correspond aux ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 400 et 800 nm.

... et corpusculaire !

Jusqu'ici, nous avons décrit la lumière comme étant essentiellement une onde (aspect ondulatoire). En réalité, l'énergie ne se propage pas de manière continue, mais sous forme d'un flux de corpuscules appelés *photons* (aspect corpusculaire). Chaque photon véhicule une quantité d'énergie inversement proportionnelle à la longueur d'onde :

$$E_{\text{photon}} = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad (10.2)$$

où h représente la constante de Planck et vaut $6,63.10^{-34}$ J.s. On peut remarquer que la relation permet de faire un lien entre le point de vue corpusculaire et le point de vue ondulatoire.

10.2.2 Spectre d'émission d'une source

Les sources n'ont pas toutes la même couleur, car elles n'émettent pas toutes dans le même domaine de longueurs d'onde. Pour les caractériser, il est nécessaire de mesurer leur *spectre d'émission* (on parle aussi de *répartition spectrale*), qui indique la valeur de l'énergie rayonnée en fonction de la longueur d'onde.

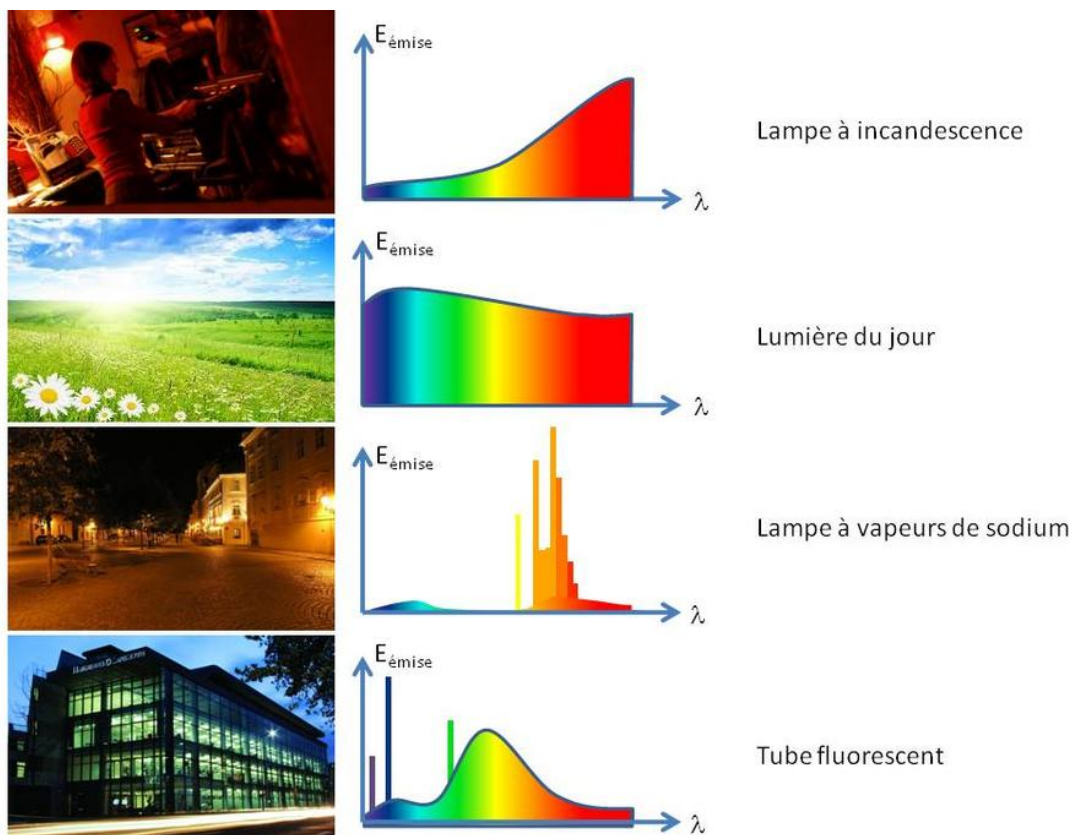


FIGURE 10.11 – Spectres d'émission de diverses sources

Un tel spectre peut être obtenu à partir d'un dispositif optique appelé *spectroscope*. Son

principe de fonctionnement repose sur le phénomène de *dispersion* de la lumière, autrement dit la séparation dans l'espace des radiations monochromatiques qui constituent la lumière étudiée. En spectrométrie d'émission, la dispersion de la lumière étudiée peut être obtenue :

- à l'aide d'un prisme, grâce à la variation de l'indice de réfraction du verre en fonction de la longueur d'onde ;
- par interférences, soit à l'aide d'un réseau, soit dans un spectromètre interférentiel.

R Ces dispositifs sont également appelés monochromateurs, car ils permettent de créer des rayonnements monochromatiques.

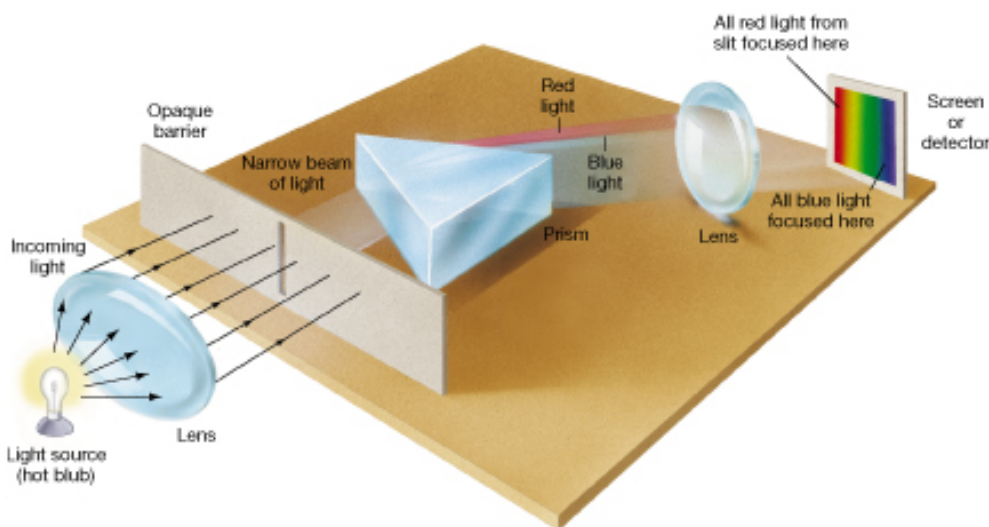


FIGURE 10.12 – Schéma de principe d'un spectroscopie à prisme

10.2.3 Synthèse additive

Les couleurs primaires de la synthèse additive : rouge, vert, bleu (RVB, ou en anglais RGB)

Le « mélange » des couleurs des sources répond à des lois particulières : les composantes de leur lumière *s'additionnent* pour former un nouveau spectre. Le terme *synthèse additive* désigne ce phénomène. C'est par synthèse additive que les couleurs sont produites par les moniteurs, les téléviseurs, les éclairages de théâtres, les vidéoprojecteurs, etc.

Combien de couleurs sont nécessaires pour obtenir toutes les couleurs ? Tous les appareils que nous venons de citer n'utilisent que 3 types de sources, de couleurs rouge, verte et bleue. Ces sources sont appelées *luminophores*.

Les couleurs primaires de la synthèse additive sont les couleurs rouge, verte, et bleue.

R La synthèse additive est rendue possible par la façon dont l'œil humain détecte la couleur (voir la section 10.4 page 152) ; ce n'est pas une propriété intrinsèque de la lumière. En effet, il y a une grande différence physique entre une lumière jaune, de longueur d'onde 580 nm, et un mélange de lumières rouge et verte. Cependant, ces deux phénomènes stimulent les cellules de l'œil de façon semblable, ce qui fait que l'on ne perçoit pas la différence.

Règles de la synthèse additive et couleurs complémentaires

La figure 10.13 nous indique les règles de la synthèse additive :

Bleu	+	Rouge	=	Magenta		
Bleu	+	Vert	=	Cyan		
Vert	+	Rouge	=	Jaune		
Rouge	+	Vert	+	Bleu	=	Blanc

Deux couleurs dont la synthèse additive donnent du blanc sont dites complémentaires. Ainsi le jaune est la couleur complémentaire du bleu, le cyan du rouge et le magenta du vert. La synthèse additive donne toujours une couleur plus claire que les couleurs de départ.

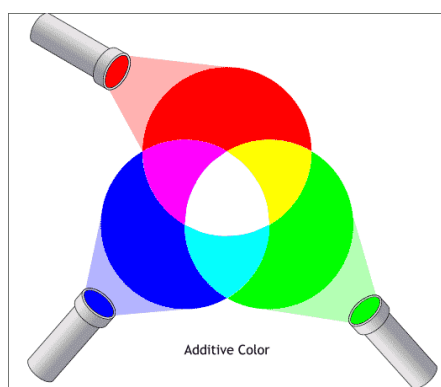


FIGURE 10.13 – Synthèse additive

10.2.4 Les illuminants standard

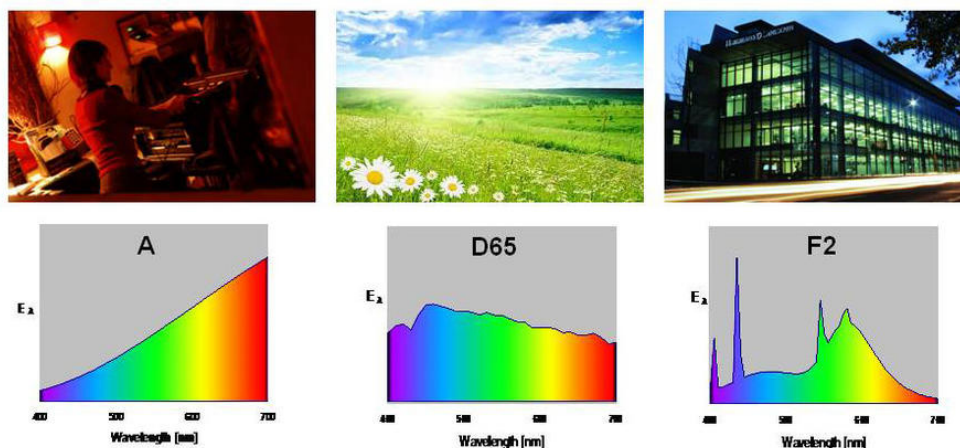


FIGURE 10.14 – Les illuminants standard

La perception des couleurs dépend avant tout des conditions d'observation, et notamment de la source de lumière, appelée *illuminant*. Il est donc important de mesurer les couleurs dans des conditions bien précises, à partir de sources normalisées (*illuminants standards*). La CIE a normalisé plusieurs illuminants qui ne sont pas des sources de lumière réelles mais des courbes de rayonnement spectral. Elle définit ainsi 5 illuminants : A, B, C, D65, et F2.

A	=	lampe à incandescence (lumière du corps noir à 2856 K)
B	=	lumière directe du soleil (abandonné)
C	=	lumière moyenne du jour, sans UV
D65	=	lumière moyenne du jour, avec UV (illuminant de référence de la vidéo)
F2	=	tubes fluorescents

10.3 L'objet

Comment un objet produit-il de la couleur à partir d'une lumière blanche ? Quels phénomènes sont responsables de la brillance ? Comment expliquer qu'un objet noir puisse être brillant ? Une grande diversité de phénomènes physiques et chimiques sont à l'origine de l'apparence des objets. Il convient de bien les distinguer.

10.3.1 Les interactions entre la lumière et la matière

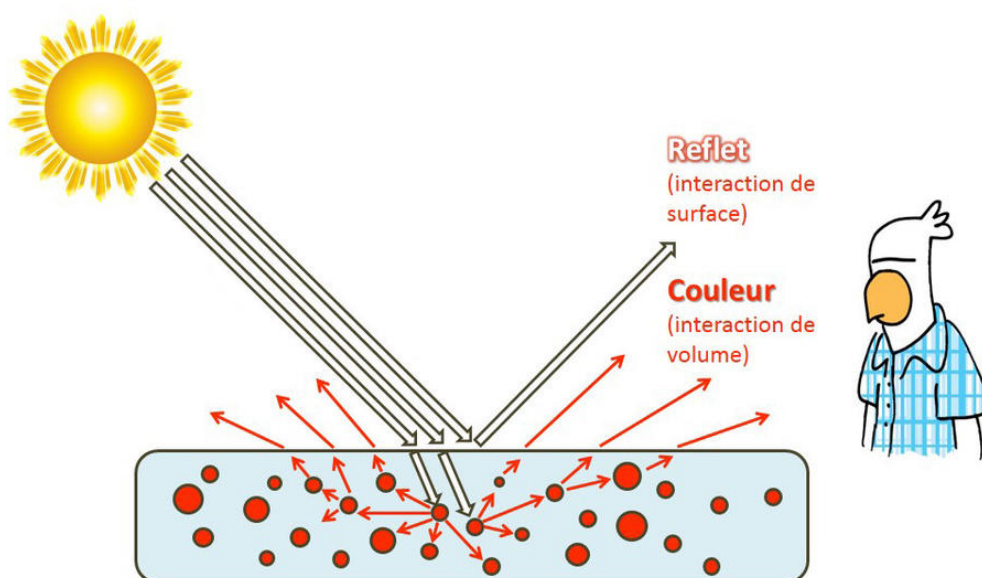


FIGURE 10.15 – Interactions de surface et de volume. Une partie de la lumière de la source est réfléchi (reflet, de la même couleur que celle de la source) ; l'autre partie est réfractée puis diffusée par les pigments (cette lumière est colorée selon les pigments utilisés).

L'apparence des objets vient de leur manière de modifier la lumière qui les éclaire, et de nous la renvoyer. Deux types d'interactions sont à bien distinguer :

- Interactions de volume : elles sont responsables de la couleur de l'objet.
- Interactions de surface : elles sont responsables de la brillance de l'objet.

10.3.2 La réflectance : couleur et opacité des objets

Nous nous intéressons ici aux interactions de volume, c'est-à-dire la partie de la lumière de la source qui interagit avec les pigments. Deux caractéristiques dépendent de cette interaction : la couleur et l'opacité des objets (l'objet pouvant être un film comme dans le cas de la peinture ou du maquillage).

R Nous n'évoquerons pas ici les phénomènes interférentiels qui peuvent être à l'origine d'une irisation de certains objets (bulles de savon, ailes de papillons, ou encore peintures nacrées formulées à partir de pigments interférentiels).

La diffusion sélective

L'action d'un pigment sur la lumière blanche est appelée *diffusion sélective* : une partie des radiations de la lumière blanche est *absorbée*, l'autre est *diffusée*, c'est-à-dire renvoyée dans toutes les directions de l'espace.

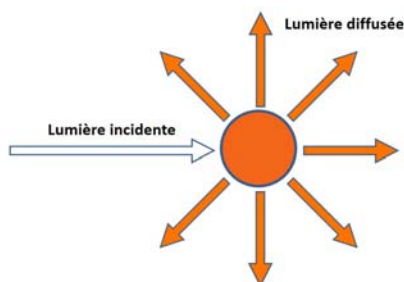


FIGURE 10.16 – Diffusion sélective de la lumière blanche par un pigment

Pouvoir diffusant des pigments

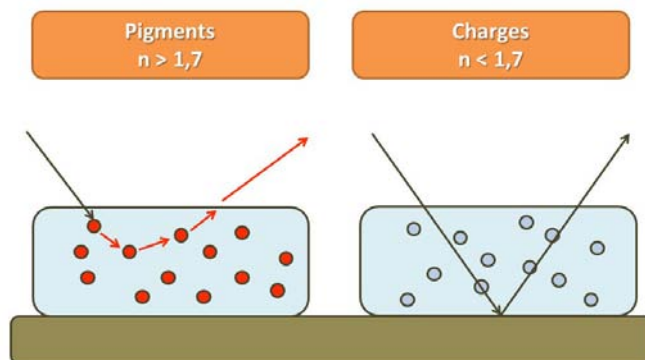


FIGURE 10.17 – Influence de l'indice de réfraction sur le pouvoir opacifiant

La saturation des couleurs, ainsi que l'opacité, dépendent de la quantité de pigments présents dans la matière, ainsi que de leur pouvoir diffusant. Celui-ci dépend de deux facteurs :

- La taille des particules : le pouvoir diffusant est maximal lorsque les particules ont un diamètre égal à la moitié de la longueur d'onde du rayonnement. Comme on travaille avec de la lumière blanche (donc plusieurs rayonnements), on choisit généralement un diamètre de l'ordre de $0,25 \mu m$.
- L'indice de réfraction du solide. Pour qu'une poudre soit appelée pigment, il est nécessaire que son indice de réfraction soit supérieur à 1,7. En deçà, on considère que le pouvoir opacifiant est quasi-nul. On parle alors de charges (voir figure 10.17).

Réflectance des objets

Pour mesurer la couleur d'un objet, on trace sa *courbe de réflectance*, qui indique la répartition spectrale de la lumière diffusée par cet objet. Pour cela, il suffit de mesurer l'énergie diffusée par l'objet, dans une direction particulière, différente de la direction des rayons réfléchis.

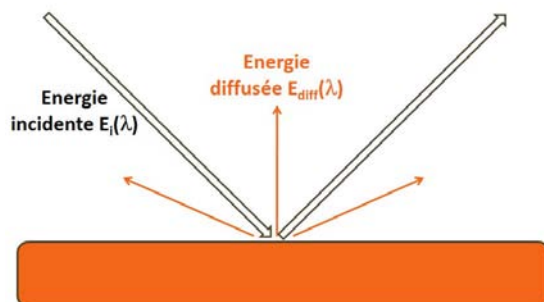


FIGURE 10.18 – L'énergie diffusée doit être mesurée selon une direction différente de celle de la réflexion

Définition 10.3.1 — Réflectance. Rapport de l'énergie diffusée à l'énergie incidente :

$$R(\lambda) = \frac{E_{diff}(\lambda)}{E_i(\lambda)}$$

La courbe $R = f(\lambda)$ est appelée *courbe de réflectance*. Elle permet de caractériser la couleur d'un objet donné.

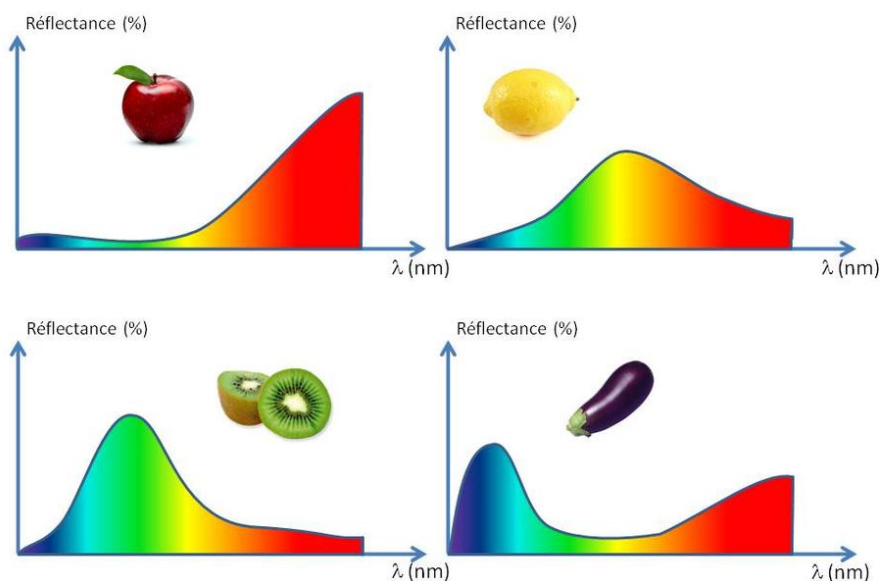


FIGURE 10.19 – Courbes de réflectance de différents objets colorés

10.3.3 La réflexion : brillance des objets

Il n'y a ici qu'un seul phénomène à considérer : la réflexion de la lumière de la source en surface du film. Mais suivant la manière dont est réfléchi un faisceau de rayons parallèles, on distingue deux types de réflexion :

- Réflexion spéculaire : réflexion de tous les rayons selon le même angle, prévu par la loi de Descartes. C'est le cas pour une surface parfaitement plane.
- Réflexion diffuse : réflexion des rayons dans toutes les directions. C'est le cas quand une surface est rugueuse.

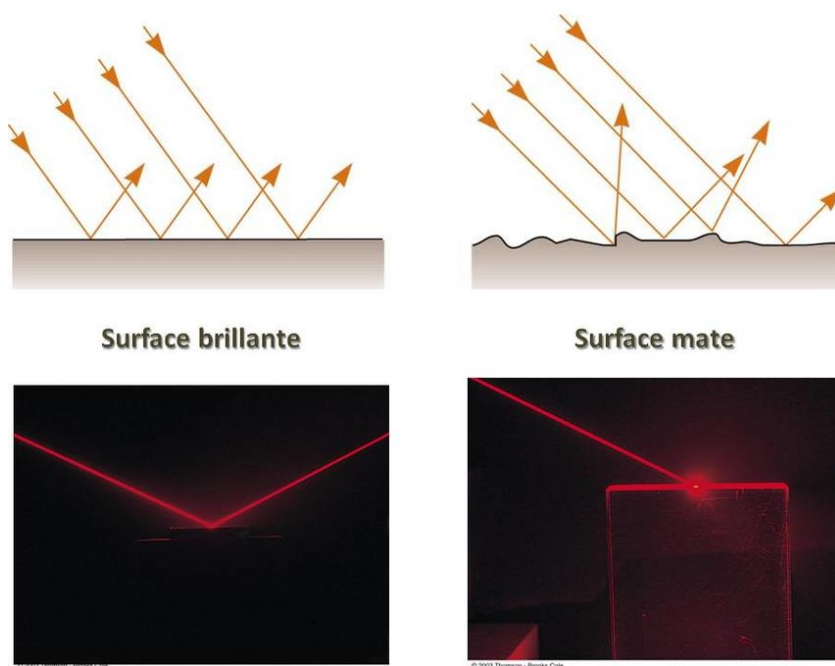


FIGURE 10.20 – Une surface brillante est parfaitement lisse, alors qu'une surface mate est rugueuse.

En réalité, toute surface génère de la réflexion spéculaire et de la réflexion diffuse : la proportion relative de ces deux grandeurs est liée à la brillance de la surface.

Définition 10.3.2 — Brillant spéculaire. Rapport de l'énergie réfléchie par réflexion spéculaire à l'énergie réfléchie par une surface étalon, pour une même source :

$$Bs = \frac{E_{spec}}{E_0}$$

L'étalon correspond à du verre noir d'indice de réfraction $n=1,567$.

10.3.4 Mélange des matières colorées

En mélangeant un colorant bleu avec un colorant jaune on obtient du vert. Ce phénomène est dû à la *synthèse soustractive* des matières colorées. En effet, chaque matière absorbe, donc soustrait, une part du rayonnement incident.

Les couleurs primaires de la synthèse soustractive sont les couleurs cyan, magenta et jaune.

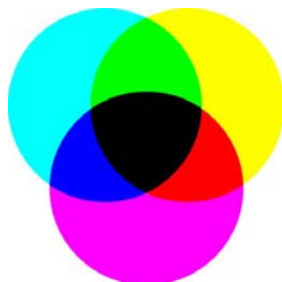


FIGURE 10.21 – Synthèse soustractive

La figure 10.21 nous indique les règles de la synthèse soustractive :

Jaune	+	Cyan	=	Vert		
Jaune	+	Magenta	=	Rouge		
Cyan	+	Magenta	=	Bleu		
Jaune	+	Cyan	+	Magenta	=	Noir

R Les noirs obtenus par mélange des primaires jaune, cyan et magenta ne sont pas suffisamment neutres et profonds. C'est pourquoi en imprimerie on utilise généralement quatre primaires, cyan, magenta, jaune et noir (système CMJN).

10.3.5 Métamérisme

Quelle différence y a-t-il entre un vert obtenu par mélange de jaune et de bleu, et un vert monochromatique rigoureusement identique ? L'identité de ces deux couleurs n'est pas réelle : elle est le fruit de notre *perception*, basée sur la trivariance visuelle. La différence entre ces deux couleurs apparaît s'il on modifie la source d'éclairage.

Définition 10.3.3 — Métamérisme. Phénomène par lequel deux surfaces, paraissant de même couleur sous un certain éclairage ou illuminant, peuvent paraître de couleurs différentes sous un autre éclairage.

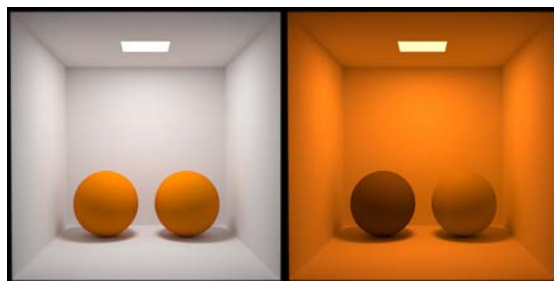


FIGURE 10.22 – Exemple de métamérisme

Le métamérisme est un phénomène que l'on souhaite éviter lorsque l'on réalise du contretypage de teintes (c'est-à-dire la reproduction de teintes appelées *teintes cibles* ou

standard). Pour éviter ce phénomène, il est admis qu'il faut utiliser le moins possible de colorants pour réaliser une teinte donnée.

10.4 L'observateur

Dans les études sur la couleur, l'observateur a été longtemps négligé : jusqu'au XIX^{ème} siècle, la couleur est considérée comme une donnée objective, indépendante de l'observateur et les théories physiques de la couleur ignorent l'observateur. Les physiologistes, au XIX^{ème} siècle, ont contribué à une meilleure compréhension de la couleur en étudiant le mécanisme de sa perception.

On appelle *sensation* la réaction immédiate (environ 50 ms) à un stimulus visuel, et *perception* l'interprétation de l'information sensorielle (durée variable, environ 500 ms). L'œil est le siège de la sensation et le cerveau le siège de la perception.

10.4.1 Comment l'œil voit-il les couleurs ?

La figure 10.23 représente l'anatomie de l'œil, récepteur sensoriel dont le rôle est de convertir l'énergie lumineuse en activité neuronale. La rétine est le siège de cette conversion énergétique, et donc la partie de l'œil responsable de la sensation colorée.

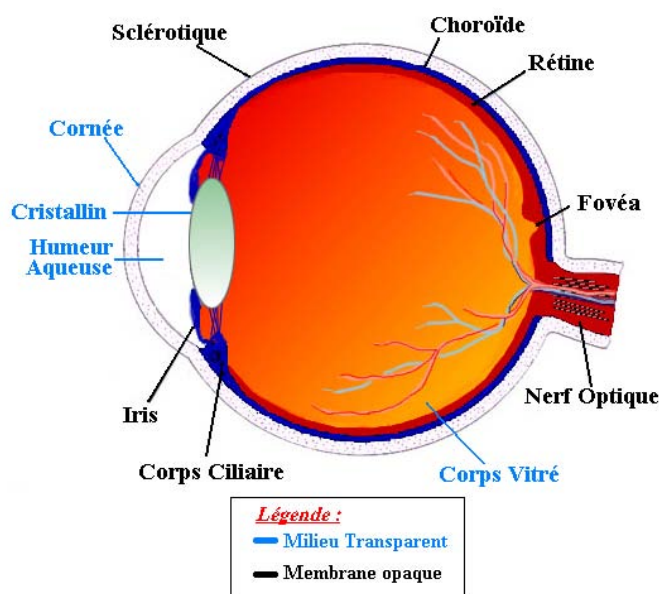


FIGURE 10.23 – Anatomie de l'œil

Les récepteurs de lumière de la rétine

La rétine est notamment trois types de cellules :

- cellules ganglionnaires (1 million) ;
- cellules bipolaires (4 millions) ;
- cellules photoréceptrices (125 millions) ou photorécepteurs : cônes et bâtonnets.

Les photorécepteurs reçoivent la lumière, les cellules bipolaires relaient les informations vers les cellules ganglionnaires dont l'axone constitue les fibres nerveuses du nerf optique et qui envoient l'information au cerveau. Curieusement, la lumière doit traverser

successivement les différentes couches cellulaires de la rétine avant d'atteindre les cellules photoréceptrices (photorécepteurs). On distingue deux types de photorécepteurs :

- bâtonnets (120 millions) : cellules sensibles à l'intensité lumineuse. Ils traduisent pour notre cerveau le degré de luminosité d'une lumière. Mais ils ne différencient pas deux couleurs différentes. Par ailleurs, les bâtonnets sont 1000 fois plus sensibles que les cônes.
- cônes (5 millions) : peu sensibles en lumière faible ; permettent de distinguer les couleurs, 3 types de cônes, chacun sensible à une certaine plage de longueurs d'onde : cônes verts (60 %), rouges (30 %) et bleus (10 %).

R Lorsque nous sommes dans un endroit faiblement éclairé, nous avons du mal à distinguer les couleurs et les objets paraissent grisâtres. Dans une telle situation, la lumière est suffisante pour exciter les bâtonnets, mais pas les cônes : seuls les bâtonnets contribuent à la vision. C'est le principe de la « nuit américaine » : il est possible, pour des raisons techniques, lorsque l'on tourne un film, de réaliser les scènes de nuit en plein jour puis de diminuer la saturation des couleurs pour donner au spectateur l'impression de pénombre.

R On a découvert que chez certaines personnes (majoritairement des femmes), il existe un quatrième type de cônes sensibles aux oranges. De telles personnes ont une meilleure perception des nuances de couleurs dans les jaunes, oranges et rouges (personnes dites *tétrachromates*).

La partie centrale de la rétine, appelée *fovea*, est celle qui possède la plus grande concentration de cônes. Elle est donc la plus sensible à la couleur. Les couleurs sont donc beaucoup moins précises en vision périphérique qu'en vision centrale (voir figure 10.24).

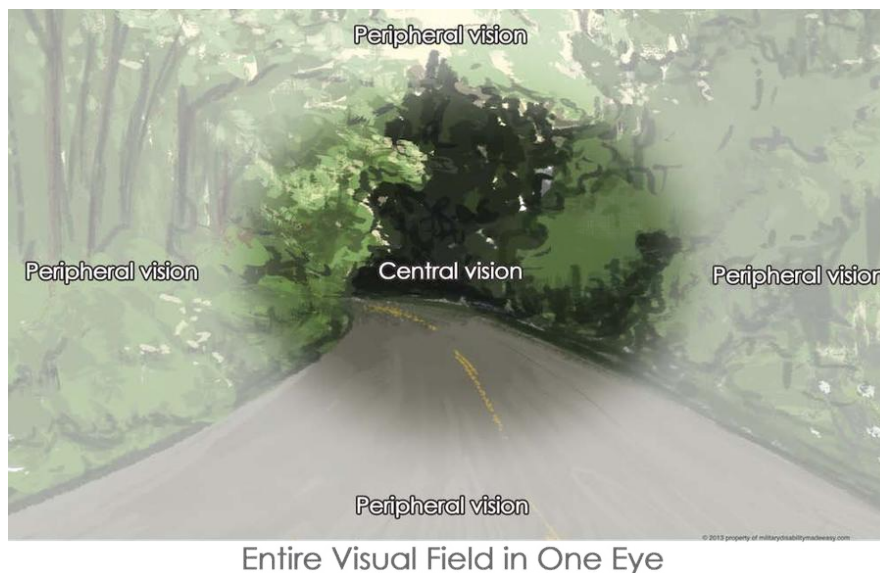


FIGURE 10.24 – Comparaison entre la vision périphérique et la vision centrale

Théorie de Young

Thomas Young (1773-1829) a proposé en 1807 la théorie *trichromatique*, qui permet d'expliquer de manière simple la sensation colorée. Cette explication ne tient pas compte

des cellules bipolaires (alors inconnues), et ne fait intervenir que les cônes. Dans ce cas, la couleur est simplement codée dans le système RVB.

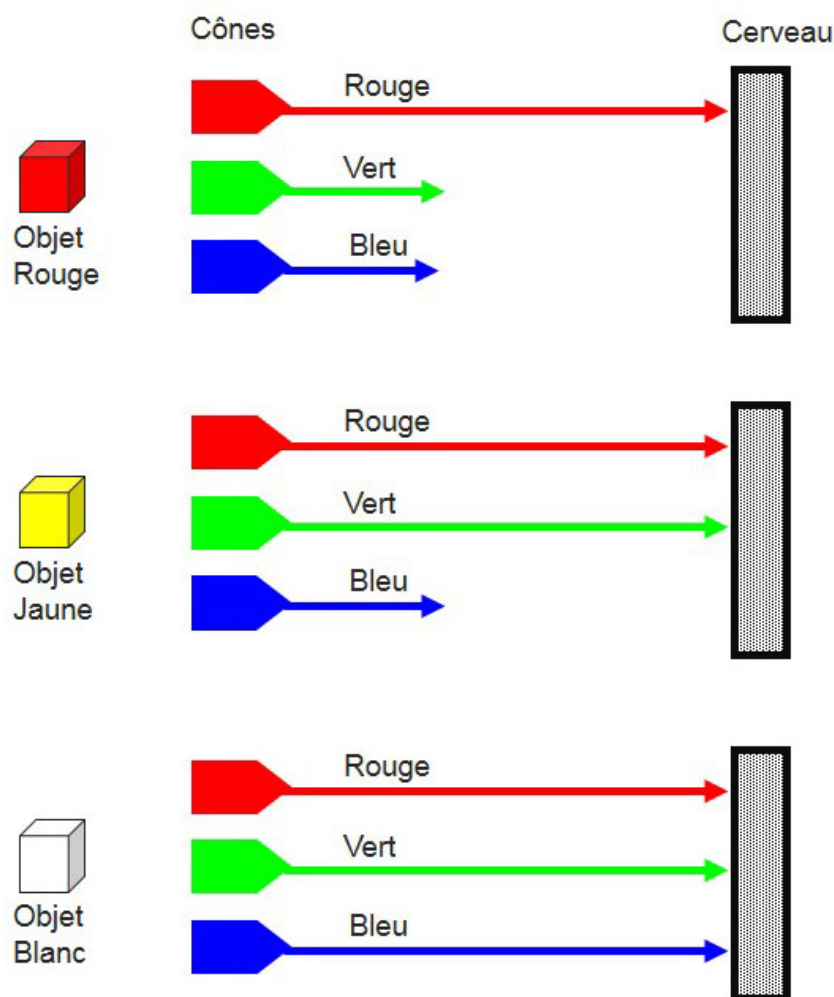


FIGURE 10.25 – Codage de la couleur dans la théorie de Young

Efficacité lumineuse de l'œil

Étant donnée la répartition hétérogène des différents cônes dans la rétine, l'œil est plus sensible à certaines couleurs qu'à d'autres. La Compagnie Internationale de l'Eclairage (CIE) a mis en place une expérience sur la sensibilité spectrale de l'œil humain à partir de rayonnements monochromatiques : avec quelle intensité lumineuse l'œil perçoit-il séparément chacune des couleurs monochromatiques ? On obtient la courbe de « sensibilité spectrale » de l'œil ou courbe d'efficacité spectrale (figure 10.26).

Il résulte de l'expérimentation de la CIE que le résultat varie en fonction de l'ambiance lumineuse :

- lumière du jour : vision photopique (les cônes et les bâtonnets participent à la vision)
- obscurité : vision scotopique (seuls les bâtonnets participent à la vision).

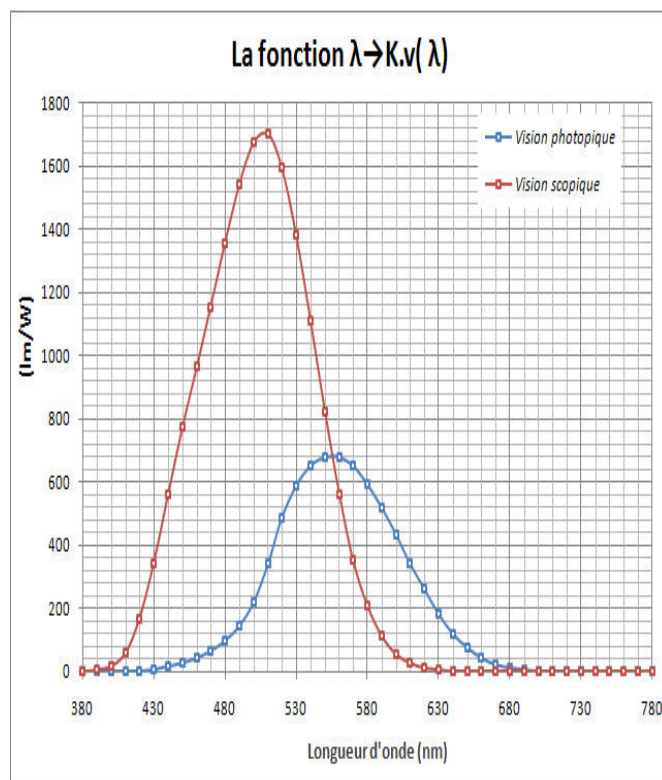


FIGURE 10.26 – Efficacité lumineuse de l'œil en vision scotopique et photopique

R La différence de sensibilité de l'œil selon l'ambiance visuelle est responsable de plusieurs effets de modification des couleurs en fonction de la luminosité :

- Effet Purkinje : décalage des couleurs vers les tons bleus en vision scotopique. La sensibilité de l'œil se déplace vers les longueurs d'ondes courtes.
- Effet Bezold Brück : Inversement, lorsque l'intensité s'accroît considérablement, la sensation colorée se restreint ; le rouge et le vert se confondent avec le jaune, le cyan et le violet avec le bleu ; de plus, les teintes résiduelles perdent leur saturation.

10.4.2 Comment percevons-nous les couleurs ?

Dans la section précédente, nous avons étudié les mécanismes de la sensation colorée (trichromatisme). Or, notre manière d'intérioriser les couleurs fait intervenir un codage plus complexe. Vers le milieu du XIXe siècle, le physiologiste prussien Ewald Hering (1834-1918) a proposé une théorie alternative à celle de Young et que l'on peut résumer comme suit :

- Il y a 4 couleurs fondamentales dans la vision des couleurs : rouge, vert, bleu, jaune.
- On ne perçoit pas des couleurs dans l'absolu, mais des oppositions entre paires de couleurs.

La théorie des paires antagonistes

Pour comprendre la perception des couleurs, il faut prendre en compte le rôle important joué par les cellules bipolaires : ce sont elles qui génèrent le signal reçu

par le cerveau (signal positif, nul ou négatif). Les cellules bipolaires se chargent soit d'additionner soit de soustraire les signaux reçus par les photorécepteurs. En gros, le cerveau *compare* des signaux entre différents groupes de photorécepteurs (comparaison entre les cônes R, V et B, comparaison de différentes zones, etc.).

L'observation des couleurs n'est pas absolue, mais relative : le cerveau compare en permanence les couleurs entre différentes zones.

Il résulte de ces comparaisons que la perception se fait sur 3 canaux (2 canaux chromatiques et un canal achromatique) :

- canal bleu-jaune ;
- canal vert-rouge ;
- canal achromatique (blanc-noir).

R De nombreux effets et illusions sont dus au fait que la perception est relative : contrastes simultanés, effets de bord, influence de la taille des objets sur la perception des couleurs, etc.

10.4.3 L'observateur standard

L'observateur standard est beaucoup plus complexe à définir que les illuminants standard. Il a fallu pour cela réaliser de nombreuses expériences sur des observateurs humains pour définir un « observateur moyen ». Les résultats obtenus ont constitué la base des grands systèmes colorimétriques.

On demande à un observateur de réaliser des égalisations de couleur à partir d'une synthèse additive de trois sources de lumières primaires, par rapport à une lumière test (voir figure 10.27).

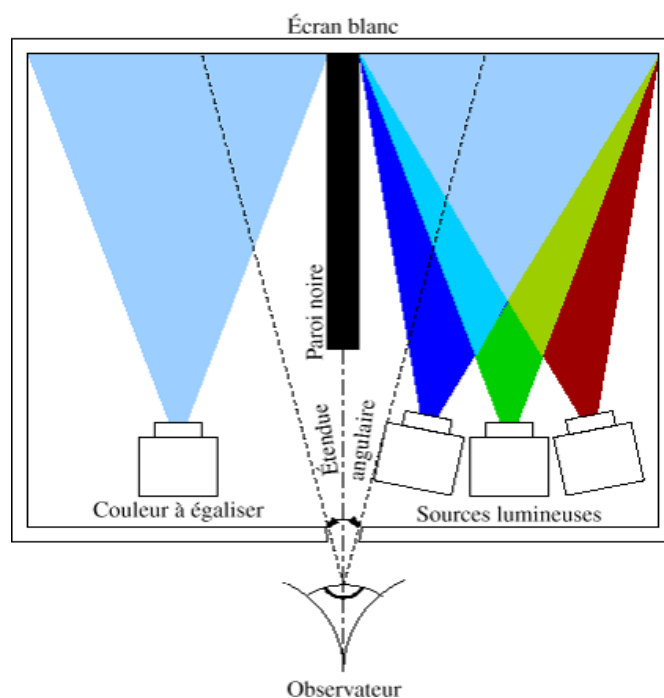


FIGURE 10.27 – Expérience d'appariement

Des ajustements sont réalisés pour des lumières tests à chaque longueur d'onde : détermination des *courbes d'appariement* $R(\lambda)$, $G(\lambda)$, $B(\lambda)$ (voir figure 10.28). L'espace RGB défini par la CIE présente quelques inconvénients comme l'existence d'une partie négative dans les courbes d'appariement et par conséquent, l'impossibilité de reproduire un certain nombre de couleurs par superposition des trois spectres. Afin de pallier ces inconvénients, la CIE a défini un espace de représentation de la couleur basé sur trois primaires non visibles X, Y et Z, ce qui a conduit à définir l'observateur standard CIE 1931.

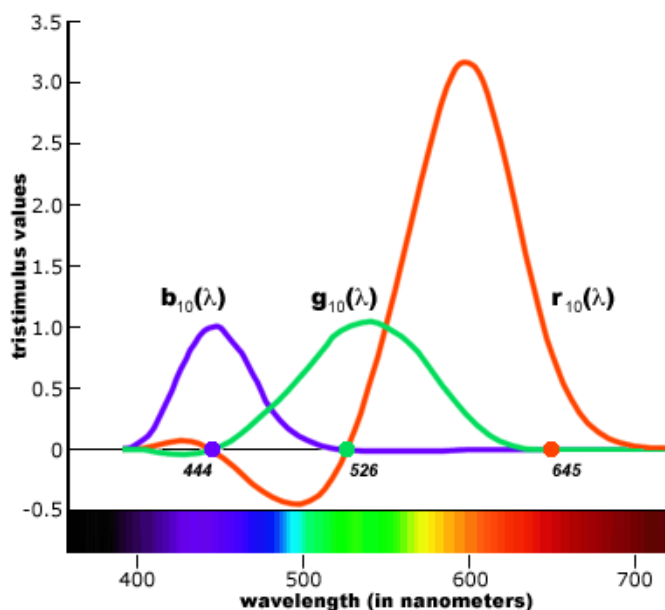


FIGURE 10.28 – Courbes d'appariement

11. Mesurer la couleur

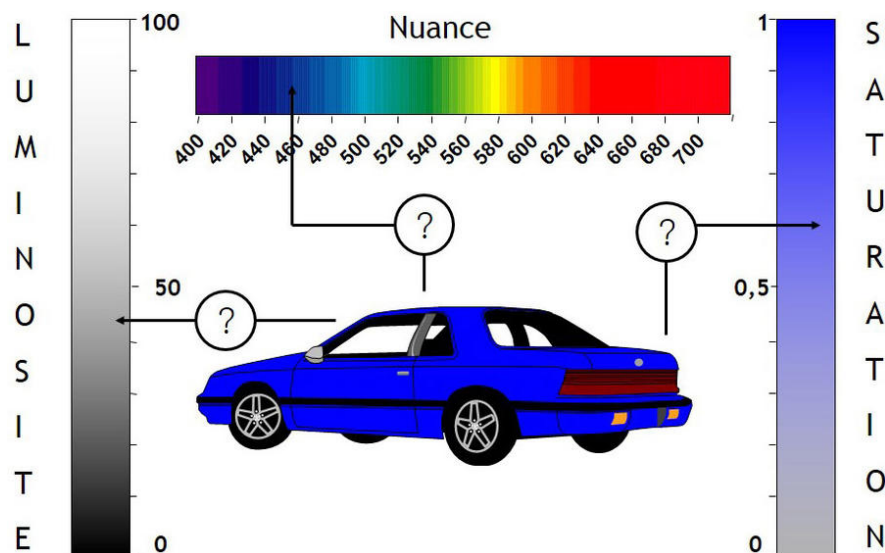


FIGURE 11.1 – Comment mesurer la couleur de la voiture bleue ?

Au XXe siècle, sous l'impulsion de contraintes industrielles nouvelles, le besoin s'est fait ressentir d'une détermination objective des couleurs. La CIE (commission internationale de l'éclairage), créée en 1913, fut chargée de caractériser rationnellement les couleurs. Elle a mené des expériences systématiques de comparaison de couleurs par de nombreux observateurs de manière à définir un observateur moyen (voir chapitre précédent). Ce travail a abouti à la création, en 1931, du système CIE 1931 (on parle aussi de système CIE XYZ pour le différencier du système CIE RGB). En 1976, un nouveau système est créé de manière à pouvoir faire des mesures précises d'*écarts de couleur* : l'espace CIELAB.

Ces espaces sont notamment utilisés pour réaliser du contretypage de teintes (*color matching*), du contrôle qualité (dans l'alimentaire, les peintures, les plastiques, etc.) ou pour quantifier certaines propriétés comme l'opacité, le jaunissement, le pouvoir colorant,

etc. Il est ainsi possible, par exemple, d'étudier le vieillissement d'un produit au moyen de mesures colorimétriques. On utilisera dans ce cours l'exemple d'une voiture bleue (figure 11.1). Comment caractériser la couleur de cette voiture ? Peut-on en réaliser une mesure objective ? Peut-on également mesurer la brillance de cette voiture ? Y a-t-il une influence de la brillance sur la mesure de la couleur ou non ?

11.1 Système CIE 1931

11.1.1 Insuffisance du système CIE RGB

Nous avons vu que certaines difficultés sont apparues lors de la définition par la CIE de l'observateur standard, au moyen d'expériences d'égalisations de couleur. L'espace RGB défini à partir de ces expériences présente les inconvénients suivants :

- Existence d'une partie négative dans les fonctions d'appariement ; cela signifie qu'il est impossible, à partir des sources primaires choisies, de reproduire certaines couleurs par synthèse additive.
- Difficulté liée à la représentation en 2 dimensions : il n'est pas possible de visualiser toutes les teintes.

La création des fonctions X, Y et Z, qui définissent le système CIE 1931, permet de résoudre ces problèmes.

11.1.2 Les fonctions X, Y, Z

La CIE a défini un espace de représentation de la couleur basé sur trois primaires fictives X, Y et Z qui présentent les avantages suivants :

- Élimination des valeurs négatives.
- Le spectre de la lumière blanche est contenu dans le triangle défini par les trois primaires.
- Une des fonctions sera équivalente à l'efficacité lumineuse $V(\lambda)$: il s'agit de la fonction Y.

R L'intérêt principal du système XYZ est de séparer les informations de luminance et de chromaticité. Autrement dit, Y ne contient pas d'information sur la couleur (nuance et saturation), mais uniquement sur sa clarté. L'information sur la couleur est entièrement contenue par X et Z. Conséquence : une représentation en deux dimensions de toutes les couleurs du spectre (*spectrum locus*) est désormais possible !

Les primaires X Y et Z sont des primaires fictives (et non monochromatiques), qui ne correspondent pas à des sources réelles. Elles ont été obtenues par combinaison mathématique des primaires monochromatiques R, G et B. On aboutit ainsi à trois fonctions colorimétriques notées $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$. Les courbes correspondantes sont représentées à la figure 11.3. Ces fonctions correspondent à la « quantité » de chaque primaire qu'il faut pour égaliser une couleur test monochromatique.

Les fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ définissent l'observateur standard CIE 1931.

Toute couleur [C] pourra désormais être caractérisée par un triplet XYZ, chaque valeur correspondant à la « quantité » de primaire à utiliser pour obtenir une égalisation :

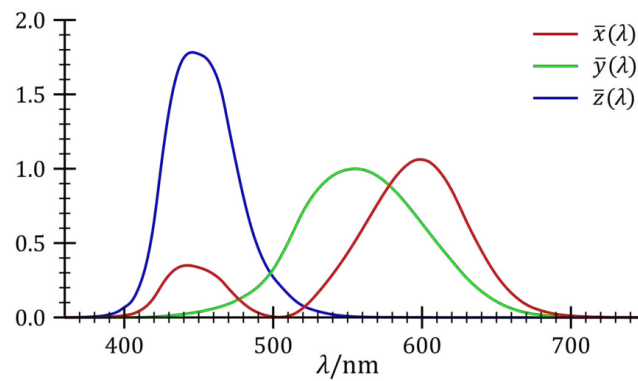


FIGURE 11.2 – Fonctions colorimétriques du système XYZ

$$[C] \equiv X[X] + Y[Y] + Z[Z] \quad (11.1)$$

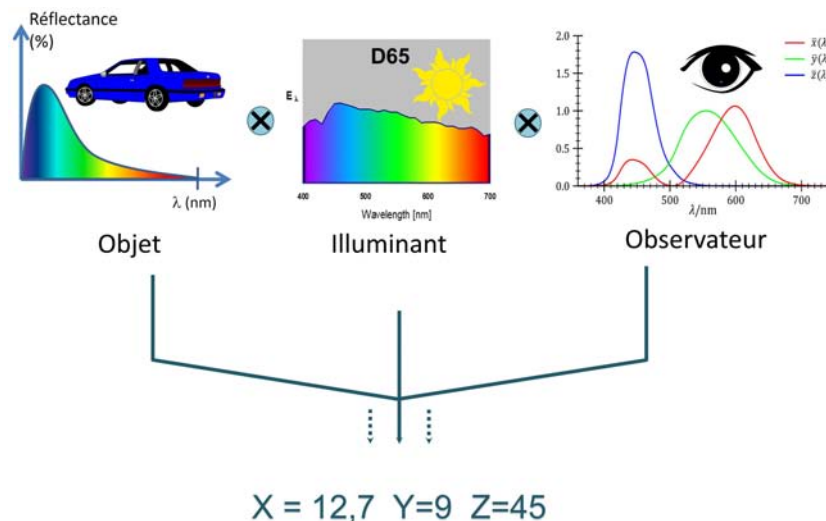


FIGURE 11.3 – Les composantes trichromatiques XYZ de la voiture bleue, sous l'illuminant D65



- L'écriture symbolique 11.1 n'est pas une relation algébrique, mais elle exprime une *équivalence visuelle*. Elle traduit les proportions du mélange additif des trois primaires à réaliser pour obtenir l'égaleur. Les grandeurs X, Y et Z sont appelées *composantes trichromatiques* (on parle également de *paramètres tristimulaires*, correspondant au mélange de trois stimuli).
- Jusqu'à présent, nous avons laissé de côté le problème des unités. Dans le cas de la colorimétrie, c'est en réalité une question très délicate. En effet, pour pouvoir définir un système colorimétrique cohérent, il est nécessaire de fixer les méthodes et les unités de mesure. La seule solution consiste à exprimer tous les rayonnements en termes énergétiques, et par conséquent de faire des mesures radiométriques. Or, celles-ci se heurtent à de nombreuses difficultés pratiques que nous n'aborderons pas ici. En définitive, nous adopterons la convention selon laquelle *les composantes trichromatiques sont exprimées sans unité*.

11.1.3 Transformation RGB-XYZ

En pratique, il est très facile de passer d'un système à l'autre par calcul. On dispose pour cela de matrices de passage permettant, à partir des coordonnées d'une couleur dans un système donné, de calculer ses coordonnées dans un nouveau système. Il suffit pour cela de réaliser une transformation linéaire :

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = A \times \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \quad (11.2)$$

où A correspond à la matrice de passage. Voici par exemple la matrice de passage du système RGB vers le système XYZ :

$$A = \begin{pmatrix} 0.412 & 0.358 & 0.180 \\ 0.213 & 0.715 & 0.072 \\ 0.019 & 0.119 & 0.950 \end{pmatrix} \quad (11.3)$$

Exercice 11.1 — Passage du système RGB au système XYZ, et de XYZ à RGB. L'exemple de la voiture bleue est repris dans cet exercice.

1. Les paramètres tristimulaires de la couleur bleue de la voiture dans le système RGB sont les suivants :

$$\begin{cases} R = 23,4 \\ G = 20,2 \\ B = 64,2 \end{cases}$$

Calculer les paramètres XYZ correspondant, et montrer que l'on retrouve les valeurs précédentes (figure 11.3).

2. La matrice de passage du système XYZ vers le système RGB est la suivante :

$$B = \begin{pmatrix} 3.240 & -1.537 & -0.498 \\ -0.969 & 1.876 & 0.042 \\ 0.056 & -0.204 & 1.057 \end{pmatrix} \quad (11.4)$$

Calculer les paramètres RGB d'un objet dont les composantes trichromatiques dans le système XYZ seraient (12,7 ; 18 ; 65). Que constate-t-on ? Expliquer.

11.1.4 Utilisation du système CIE 1931

Diagramme de chromaticité

Nous l'avons vu précédemment, le grand intérêt du système CIE 1931 (coordonnées XYZ) est de pouvoir repérer les couleurs dans un espace à 2 dimensions, en les dissociant de la luminosité. On utilise alors un nouveau système de coordonnées x , y et z (dont seules les deux premières sont utilisées en pratique) :

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X+Y+Z} \\ y = \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z = \frac{Z}{X+Y+Z} \end{cases} \quad (11.5)$$

La représentation des différentes teintes dans le plan (x,y) est appelée *diagramme de chromaticité* (figure 11.4).

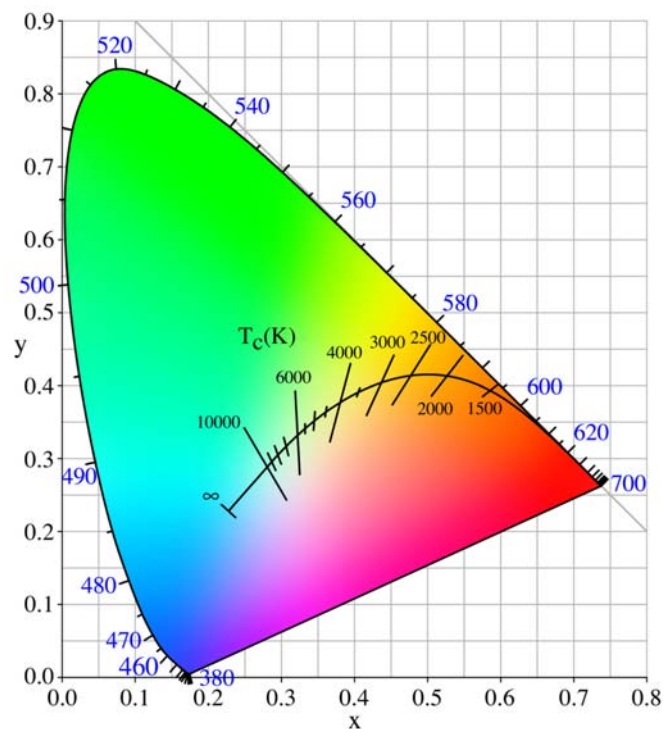


FIGURE 11.4 – Diagramme de chromaticité

Quelques paramètres caractéristiques :

- La courbe du fer à cheval est appelée *spectrum locus*. Elle représente les couleurs monochromatiques (couleurs *spectrales*) de tout le spectre visible depuis le rouge ($\lambda=700$ nm) jusqu'au violet ($\lambda=420$ nm).
- Le segment de droite qui joint les extrémités du fer à cheval représente les pourpres ; il est nommé *droite des pourpres*. Ces couleurs sont pures car saturées à 100%, mais ne sont pas monochromatiques. On parle de couleurs *non spectrales*.
- Le point de coordonnées ($x=1/3$; $y=1/3$) est le blanc absolu ; la température de couleur pour le blanc est de 6 000 K.
- Le centre du fer à cheval focalise les couleurs des sources thermiques. L'arc de cercle gradué de 10 000 à 1 500 K représente les températures de couleur qui caractérisent les différentes sources lumineuses entre elles par rapport à la lumière blanche.

 En réalité, le diagramme de chromaticité représente des teintes à luminosité

constante. On doit donc compléter les coordonnées (x,y) par un paramètre correspondant à la luminosité, c'est-à-dire Y. En définitive, on travaille donc dans le système (x,y,Y).

11.1.5 Détermination de la saturation et de la nuance

Reprenons notre exemple de la voiture bleue : comment caractériser sa couleur ? Le système CIE 1931 nous donne immédiatement une information, puisque Y correspond à la luminosité : 18%. La nuance et la saturation peuvent être aisément déterminées graphiquement en utilisant le diagramme de chromaticité. Il suffit pour cela de représenter le point correspondant à l'objet, ainsi que l'illuminant choisi. Ici, l'illuminant est le D65, et les coordonnées correspondant à la voiture bleue sont :

$$\begin{cases} x = \frac{12,7}{12,7 + 9 + 45} = 0,190 \\ y = \frac{18}{12,7 + 9 + 45} = 0,135 \end{cases} \quad (11.6)$$

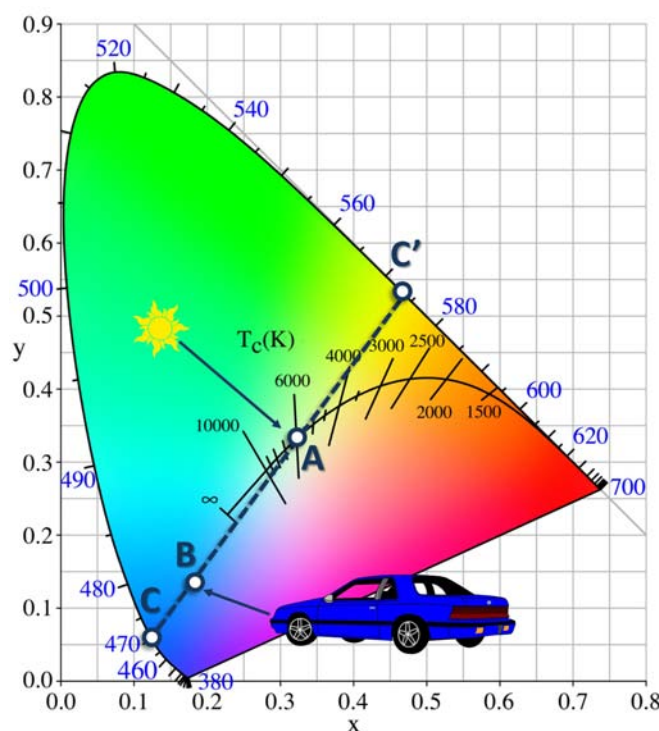


FIGURE 11.5 – Utilisation du diagramme de chromaticité

En notant respectivement A, B et C les points correspondant à l'illuminant, l'objet, et l'intersection de (AB) avec le spectre locus, on obtient la saturation ainsi que la longueur d'onde dominante :

$$\lambda_{dom} = 470 \text{ nm}$$

$$Saturation = \frac{AB}{AC} = 70\%$$

On a donc réussi, grâce au système CIE 1931, à caractériser la couleur bleue de la voiture (voire figure 11.6). Il est également possible de déterminer la longueur d'onde dominante de la couleur complémentaire à l'aide du point C'.

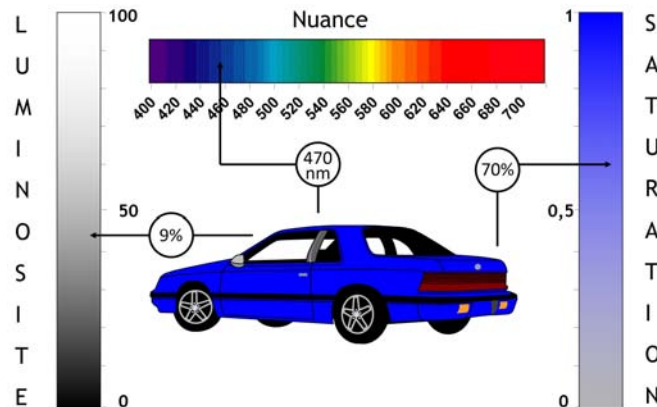


FIGURE 11.6 – Caractérisation de la couleur bleue de la voiture

11.1.6 Insuffisances du système CIE 1931

Le système CIE 1931 possède encore quelques défauts :

- C'est un espace non homogène : une trop grande importance est accordée au vert par rapport au bleu et au rouge.
- C'est un espace non euclidien, c'est-à-dire que la distance entre deux couleurs du diagramme de chromaticité xy n'est pas perçue de la même façon que le système visuel humain (la distance ne correspond pas aux écarts de couleurs réellement observés).

Le système CIELAB fut créé pour résoudre ces difficultés.

11.2 Système CIELAB

En 1976, la CIE introduit le système CIELAB. Son but : obtenir un espace des couleurs uniforme et euclidien. Dans ce type d'espace, la distance entre deux points correspond à la différence de couleur réellement perçue par l'œil humain.

Le principal intérêt de l'espace CIELAB réside dans la possibilité de mesurer des *écarts colorimétriques*. Cela est capital dans l'industrie, tant pour le contrôle qualité (acceptabilité d'un échantillon, ou d'un lot par rapport à une référence), que pour le contretypage de teinte (conformité par rapport au standard à contretyper).

11.2.1 Construction de l'espace CIELAB

La construction de l'espace CIELAB a été réalisée par transformation de l'espace CIE 1931 pour se rapprocher des atlas de couleurs (tel que l'atlas de Munsell). Ces derniers ont eux-même été construits de manière à être uniformes en écarts de couleurs. La figure 11.7 donne une représentation de cet espace.

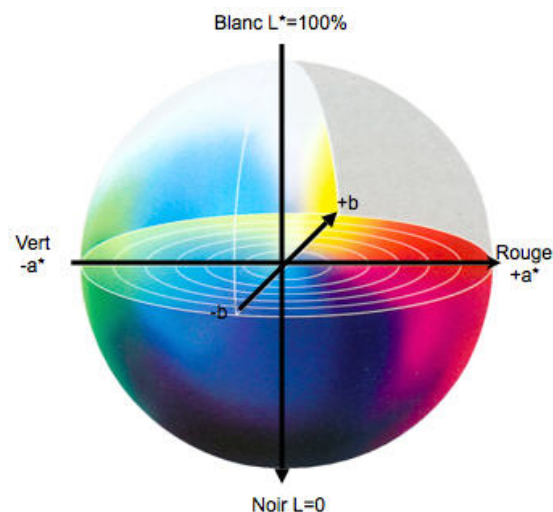
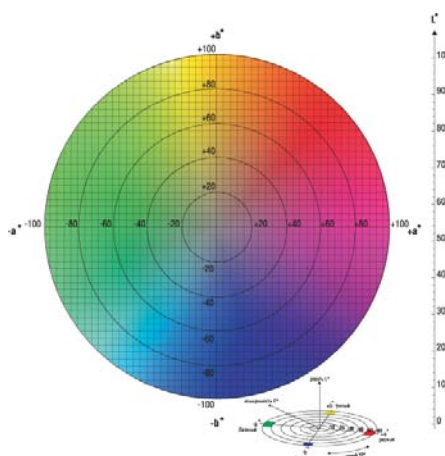


FIGURE 11.7 – L'espace CIELAB

Le repérage dans l'espace CIELAB peut se faire en coordonnées rectangulaires $L^*a^*b^*$ ¹ :

- Axe L^* = clarté. Cet axe est gradué de 0 (noir) à 100 (blanc), et correspond à l'échelle des gris.
- Axe a^* = canal rouge-vert. Cet axe est gradué de -100 (vert) à 100 (rouge), 0 correspondant au gris.
- Axe b^* = canal jaune-bleu. Cet axe est gradué de -100 (bleu) à 100 (jaune), 0 correspondant au gris.

La figure 11.8 représente un *plan de chromaticité*, c'est-à-dire un ensemble de couleurs de même clarté dans le plan (a^*, b^*) .

FIGURE 11.8 – Le plan de chromaticité (a^*, b^*)

Il est également possible de se repérer en coordonnées cylindriques (L^*c^*h), comme indiqué figure 11.9. Ce système de repérage a l'avantage de correspondre au classement

1. Les astérisques indiquent que l'on travaille dans un espace normalisé, celui de la CIE. En effet, il existe d'autres espaces similaires, utilisant les coordonnées Lab, comme le système Lab Hunter, créé en 1942.

naturel des couleurs :

- Axe L^* = clarté.
- Axe c^* = saturation (Chroma).
- Angle h = nuance (Hue).

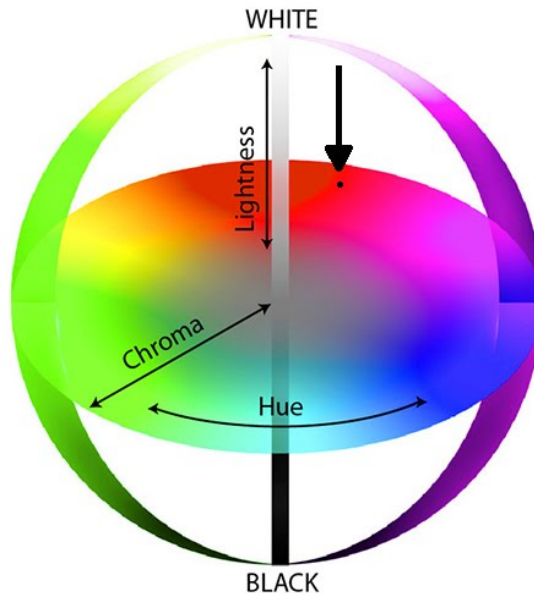


FIGURE 11.9 – Coordonnées cylindriques L^*c^*h

Exercice 11.2 — Passage des coordonnées rectangulaires aux coordonnées cylindriques. Déterminer les expressions de c^* et h en fonction de a^* et b^* . ■

11.2.2 Utilisation de l'espace CIELAB

Ecart colorimétrique

Prenons l'exemple de deux objets, dont les couleurs correspondent aux coordonnées suivantes :

$$\text{Objet 1} : \begin{cases} L_1^* = 50 \\ a_1^* = 60 \\ b_1^* = 0 \end{cases} \quad \text{Objet 2} : \begin{cases} L_2^* = 70 \\ a_2^* = 40 \\ b_2^* = 20 \end{cases} \quad (11.7)$$

La différence de couleur perçue entre ces deux objets correspond à la distance entre les deux points correspondants. On la note ΔE , et on peut facilement calculer sa valeur :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \\ &= \sqrt{(70 - 50)^2 + (40 - 60)^2 + (20 - 0)^2} \\ &= 35 \end{aligned} \quad (11.8)$$

Nous pouvons généraliser cela comme suit :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (11.9)$$

R En coordonnées cylindriques, on définit l'écart de teinte ΔH^* tel que :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta c^*)^2 + (\Delta H^*)^2} \quad (11.10)$$

Acceptabilité

L'acceptabilité correspond aux déviations supportables d'un échantillon donné par rapport à une référence appelée *standard*. Par exemple, si un écart $\Delta E = 1$ peut tout à fait être toléré pour une peinture murale, les exigences des clients sont beaucoup plus strictes dans l'automobile (de l'ordre de $\Delta E = 0.3$).

Théoriquement l'espace des couleurs acceptables, une fois la tolérance fixée, correspond à une sphère centrée sur le standard, et de rayon la tolérance. En réalité, des travaux menés par David Mac Adam² (1910-1998) en 1942 ont permis de montrer que l'on ne perçoit pas autant une différence de saturation qu'une différence de nuance ou de luminosité. Il a déterminé un graphique connu sous le nom d'*ellipses de Mac Adam* (voir figure 11.10) qui met en évidence les points suivants :

- Les ellipsoïdes possèdent une orientation suivant le classement naturel des couleurs (L^*c^*h).
- La taille de ces ellipsoïdes dépend du positionnement absolu du point de couleur dans l'espace.

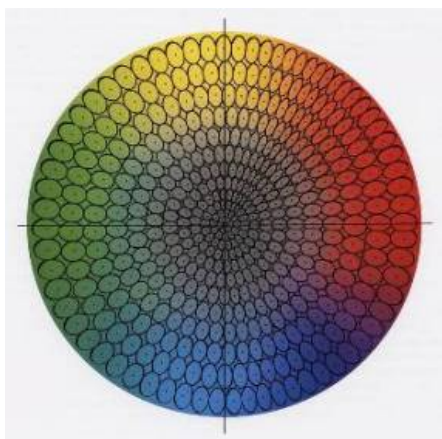


FIGURE 11.10 – Ellipses de Mac Adam (1942)

11.2.3 Système CMC

Défini en 1988, le système CMC (Color Measurement Committee) utilise l'espace CIE-LAB en perfectionnant l'évaluation des différences de couleur. Des études ont été menées pour rendre le calcul des écarts colorimétriques plus conforme à l'appréciation visuelle. Les sphères de tolérance de l'espace CIELAB sont ainsi remplacées par les ellipsoïdes semblables à ceux de Mac Adam. Le système affecte les coordonnées cylindriques (l^*, c^*, h) de coefficients variables selon les zones de couleurs et les applications. Par exemple, les ellipsoïdes sont plus étroits et plus allongés verticalement dans la zone des oranges, alors qu'ils sont plus larges et plus ronds dans la zone des verts. Les tolérances en teinte et en saturation deviennent plus faibles lorsque la clarté augmente ou diminue.

2. Mac Adam était un opticien colorimétriste, longtemps affilié au laboratoire de recherche de Kodak, puis président de la CIE.

L'écart colorimétrique est calculé en coordonnées cylindriques, chaque facteur étant pondéré par des coefficients S_L , S_c et S_H :

$$\Delta E_{CMC} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c^*}{S_c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{S_H}\right)^2} \quad (11.11)$$

Selon le type d'industrie, deux nouveaux facteurs peuvent être introduits (l et c) :

$$\Delta E_{CMC} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{l.S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c^*}{c.S_c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{S_H}\right)^2} \quad (11.12)$$

Par exemple, dans le domaine du textile, $l=2$ et $c=1$

11.3 Instrumentation

On étudiera ici trois appareils de mesure de l'aspect : le colorimètre simple, le spectrocolorimètre et le brillancemètre.

11.3.1 Mesure de la couleur



FIGURE 11.11 – Utilisation d'un colorimètre tristimulaire dans l'alimentaire

Différents types d'appareil

On distingue deux familles principales d'appareils de mesure de la couleur :

- Colorimètre tristimulaire (colorimètre simple) : c'est un appareil utilisé uniquement en contrôle-qualité. Il permet une mesure ponctuelle de la couleur de manière à obtenir ses paramètres tristimulaires. Son rôle est de valider un lot par rapport à un étalon (le standard), c'est-à-dire vérifier que l'écart colorimétrique est inférieur à la tolérance définie. Il est simple d'utilisation, mais ne permet pas de formuler des teintes.
- Spectrocolorimètre : c'est un outil d'investigation, qui permet la formulation de teintes. Il analyse, longueur d'onde par longueur d'onde, l'énergie lumineuse diffusée par l'échantillon (courbe de réflectance).

Principe de fonctionnement

Les principaux composants d'un instrument de mesure sont les suivants :

- Une source de lumière blanche (+ filtres) : il s'agit d'une lampe au xénon ou d'une lampe halogène-tungstène.
- Un système dispersif.

Le spectrophotomètre possède un système dispersif et sélectif de la lumière, que l'on appelle monochromateur. Il existe deux types de monochromateurs : les filtres interférentiels progressifs et les réseaux de diffraction. Certains spectrophotomètres ont en plus un filtre UV, car les rayons UV émis par des particules blanchissantes du papier peuvent fausser les mesures.

- Un détecteur : capteur de lumière.

Photocapteur : dispositif permettant de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ex : cellules photoélectriques, photodiodes, photorésistance.

Photodiode au silicium : matériau semi-conducteur, qui laisse passer le courant électrique lorsqu'il est éclairé. Dans le cas du colorimètre, le système de détection (assimilé à la rétine de l'oeil humain) est composé de trois filtres interférentiels (parfois plus) associés à un capteur. Les propriétés de ces filtres doivent être proches de celles des pics de la courbe spectrale de l'oeil humain. La réponse trichromatique de l'oeil est ainsi simulée, dans le cas d'une mesure effectuée sous une source lumineuse de type lumière du jour.

- Un système d'analyse (mémoire, ordinateur).

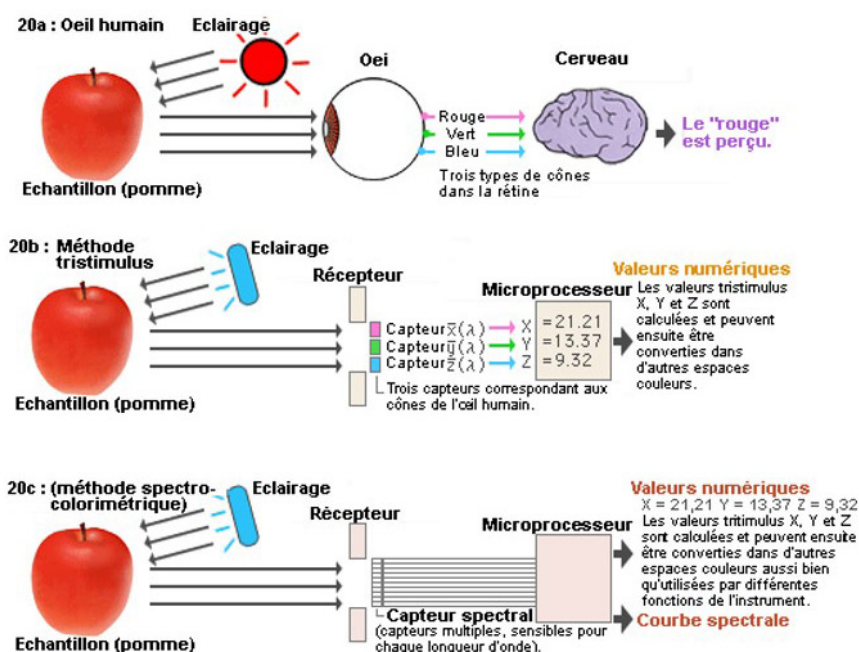


FIGURE 11.12 – Différents systèmes de mesure de la couleur

11.3.2 Géométrie de mesure

La géométrie de mesure, c'est-à-dire la disposition de la source par rapport au détecteur, joue un rôle très important quant au type de mesure réalisé. En particulier, les effets dus à la *texture* de l'échantillon peuvent ou non être pris en compte.

Géométrie 45/0 (ou 0/45)

Dans ce cas l'éclairage se fait à 45° par rapport à la normale et la détection à 0° (ou l'inverse dans le cas de la géométrie 0/45). Cette géométrie permet de simuler les conditions normales d'évaluation des couleurs : elle est fidèle à l'observation naturelle, c'est-à-dire que la couleur mesurée varie selon la texture de l'échantillon. Cela est intéressant en contrôle-qualité, ou lorsque l'on souhaite harmoniser des couleurs alors que les textures sont différentes (dans l'habitacle d'une automobile par exemple).

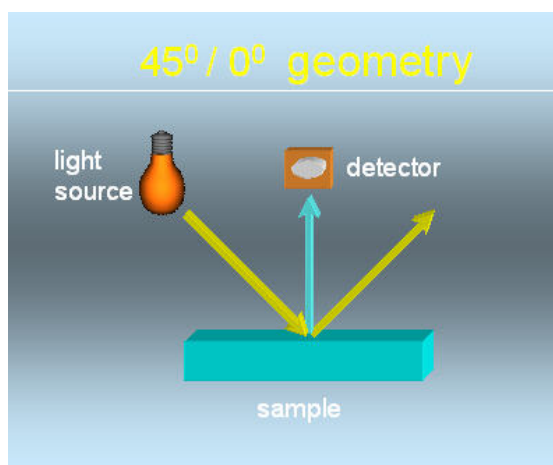


FIGURE 11.13 – Géométrie 45/0

Mesure avec une géométrie 45/0 :

Textures différentes $\Rightarrow$ Différentes couleurs mesurées.

Géométrie sphérique (d/8 ou 8/d)

Il peut-être intéressant dans certains cas d'avoir une information sur la pigmentation d'un objet, indépendamment de son état de surface : mise à la teinte, étude du vieillissement, etc. On peut alors utiliser un système particulier (d/8) qui permet d'éclairer la surface de l'objet de manière diffuse de manière à s'affranchir des interactions de surface. Il s'agit de la sphère d'intégration. La figure 11.14 indique la situation inverse (8/d) pour laquelle la surface est éclairée sous un angle de 8° et la lumière est diffusée après interaction avec l'échantillon.

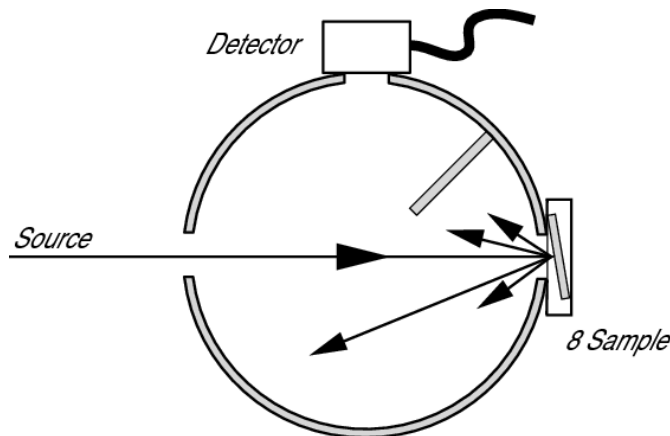


FIGURE 11.14 – Sphère d'intégration

En pratique, il est possible avec ce type d'appareil de choisir s'il on veut ou non tenir compte de la texture lors de la mesure de la couleur. Pour cela, un système de trappe permet de piéger (ou non) la composante spéculaire (reflet). On a donc deux possibilités :

- composante spéculaire incluse (SCI) : minimise les conditions de surface ; la couleur est parfaitement mesurée, indépendamment de l'état de surface.
- composante spéculaire exclue (SCE) : la mesure est proche de l'évaluation visuelle.

Mesure avec une géométrie diffuse :

Spéculaire inclus : Textures différentes $\Rightarrow$ Mêmes couleurs mesurées.

Spéculaire exclus : Textures différentes $\Rightarrow$ Différentes couleurs mesurées.

11.3.3 Mesure du brillant et du voile

Définition 11.3.1 — Réflexion spéculaire. La réflexion est dite spéculaire lorsqu'un faisceau de rayons parallèles est réfléchi avec le même angle.

Définition 11.3.2 — Réflexion diffuse. La réflexion est dite diffuse lorsque le faisceau incident est réfléchi dans plusieurs directions.

Définition 11.3.3 — Indice de brillant. L'indice de brillant est toujours mesuré par rapport à un étalon (miroir) : verre noir, indice de réfraction = 1,567. Il s'agit du rapport entre l'énergie E , réfléchie par la surface à étudier, et l'énergie E_0 , réfléchie par l'étalon de référence :

$$IB = \frac{E}{E_0}$$

L'indice de brillant s'exprime en ub (unité de brillant) correspondant au pourcentage de lumière réfléchie.

L'analyse et l'éclairage se font cette fois avec le même angle. Trois géométries de mesure sont employées (voir le schéma 11.15) :

- 20° : objets brillants (> 70 ub)
- 60° : objets satinés ($10\text{ub} < IB < 70$ ub)
- 85° : objets mats (< 10 ub)

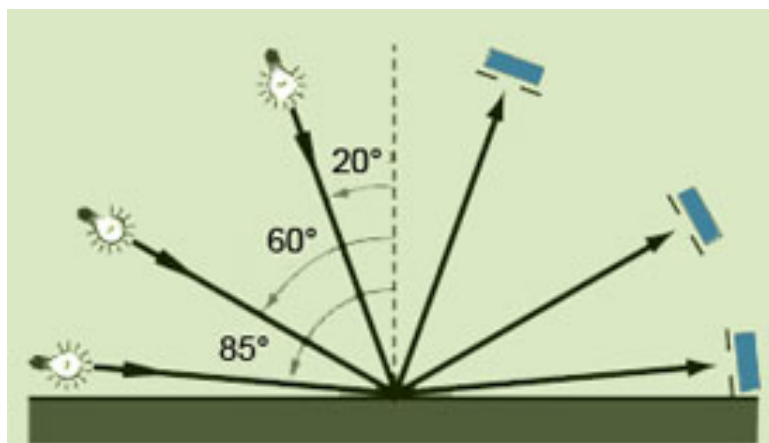


FIGURE 11.15 – Principe de la mesure du brillant de surface.



12. Améliorer la résistance mécanique

Les agressions mécaniques que peut subir un produit formulé prennent des formes très diverses. Un casque de moto doit résister aux chocs, mais également à la rayure (lors du rangement par exemple), à l'abrasion humide (nettoyage), etc. Un pneumatique doit posséder une grande résistance à l'abrasion sèche. Une poutre en béton doit pouvoir supporter des forces de compression très intenses. Un vernis automobile doit résister au gravillonnage. La texture d'un aliment est également liée à ses propriétés mécaniques : fermeté d'une mousse au chocolat, masticabilité d'un bonbon, fracturabilité d'un biscuit, etc.

Afin d'avoir une approche rationnelle des propriétés mécaniques, il est d'abord nécessaire de passer en revue les différentes déformations que l'on peut imposer à un matériau, ainsi que les réponses possibles de celui-ci. De là, il sera possible de définir les grandes caractéristiques mécaniques que sont par exemple la dureté, la rigidité, la ductilité, la résistance puis de montrer comment le formulateur peut agir sur ces caractéristiques.

12.1 Approche macroscopique

12.1.1 Déformations des matériaux

La figure 12.1 représente les quatre grands types de déformation qu'il est possible d'imposer à un matériau. Son comportement doit être évalué pour chacune de ces déformations car il sera différent de l'une à l'autre. Si l'on prend l'exemple du béton, ce matériau est très résistant en compression, mais beaucoup moins en flexion.

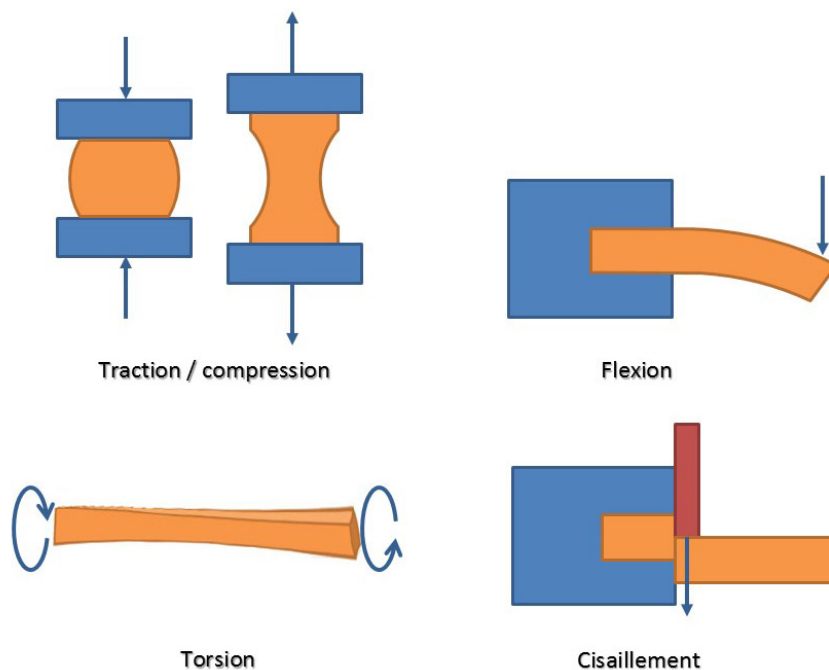


FIGURE 12.1 – Les quatre grands types de déformation

Dans cette section, tous les raisonnements seront basés sur le cas de la traction. Considérons donc un matériau homogène subissant une telle déformation (voir figure 13.10).

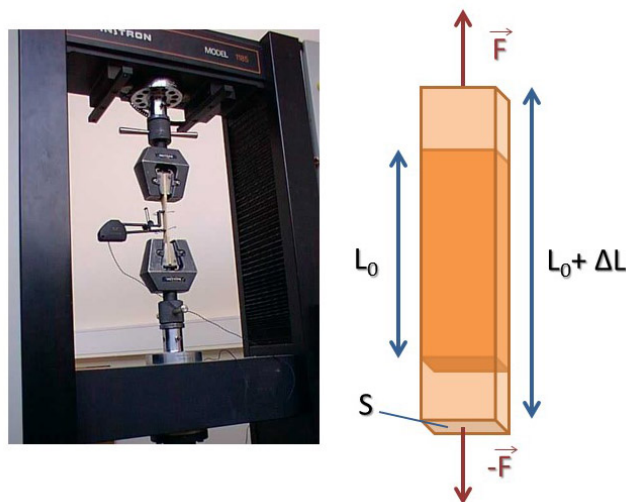


FIGURE 12.2 – Essai de traction.

On définit alors la contrainte de tension comme suit :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (12.1)$$

F : force de traction en N.

S : section de l'éprouvette en m^2 .

σ s'exprime donc en Pa.

On définit également l'élongation :

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (12.2)$$

L_0 : longueur initiale en m.

ΔL : allongement en m.

ϵ s'exprime donc sans unité.

12.1.2 Courbe de traction

Le but d'un essai de traction est d'obtenir une *courbe de traction* qui représente l'évolution de σ en fonction de ϵ , ce qui permet d'évaluer les caractéristiques mécaniques du matériau testé. La figure 12.3 en donne un exemple caractéristique.

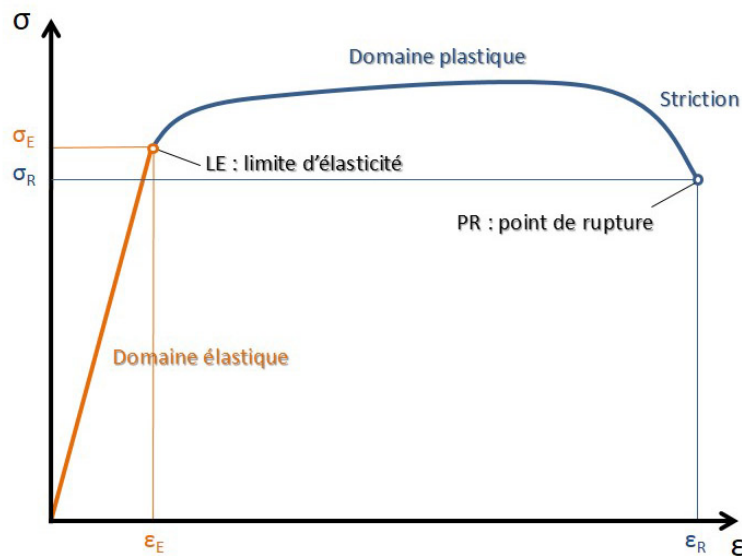


FIGURE 12.3 – Courbe de traction.

Dans un premier temps, les déformations sont réversibles (*domaine élastique*). Si la contrainte est annulée, l'éprouvette revient à sa forme initiale et la déformation dans le domaine élastique est proportionnelle à la contrainte, ce qui se traduit graphiquement par un segment de droite. Il s'agit de la loi de Hooke :

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (12.3)$$

σ s'exprime en Pa.

ϵ s'exprime sans unité.

E est nommé *module élastique* et s'exprime donc en Pa. Il traduit la *rigidité* du matériau (nous y revenons à la section suivante).

Au-delà d'un certain point, appelé *limite d'élasticité*, la courbe s'infléchit : on entre dans

le *domaine plastique*, caractérisé par des déformations irréversibles. La courbe de traction présente ensuite un maximum qui détermine la résistance à la traction conventionnelle σ_m , puis le phénomène de *striction* (étranglement) se produit : la déformation est concentrée dans une zone et la force enregistrée diminue puisque la section diminue dans la zone de striction. La rupture a ensuite lieu dans la zone de striction.

12.1.3 Caractéristiques mécaniques d'un matériau

L'essai de traction donne plusieurs grandeurs importantes (toutes relatives à cette seule déformation) :

Propriété	Définition	Grandeur physique correspondante
Rigidité (vs. souplesse)	Résistance à la déformation élastique	Module d'Young E
Ductilité (vs. fragilité)	Capacité à se déformer plastiquement sans se rompre	Élongation à la rupture ϵ_R
Dureté (vs. mollesse)	Résistance de la surface à la pénétration d'un poinçon	Contrainte à la limite d'élasticité σ_E
Résistance à la traction	Capacité d'un matériau à supporter une contrainte sans se rompre	Contrainte maximale σ_m

Exemple 12.1.4 — Quelques comportements caractéristiques.

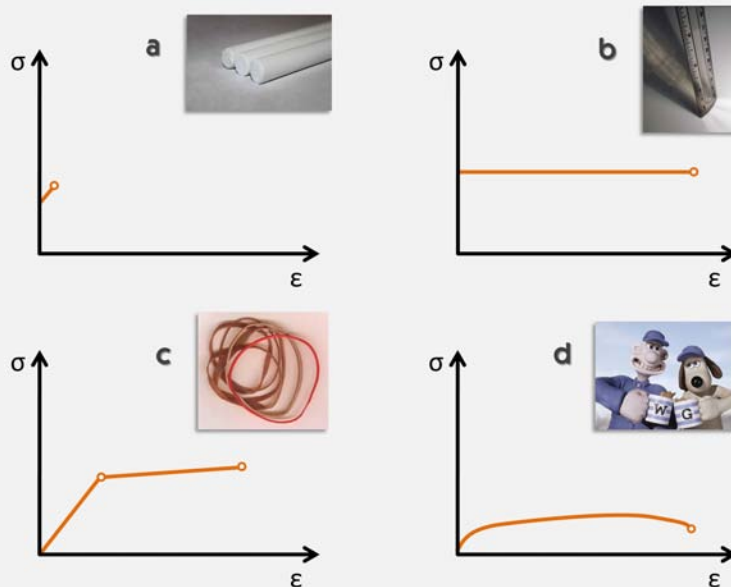


FIGURE 12.4 – Courbes de traction d'une craie (a) ; d'une règle en plastique (b) ; d'un élastique (c) ; d'une pâte à modeler (d).

- Une craie (figure 12.4a) est rigide et cassante. Son comportement peut être qualifié de fragile.
- Une règle en plastique (figure 12.4b) est rigide. Cependant, lorsqu'une certaine contrainte est atteinte (seuil de rigidité), elle se déforme de manière plastique. On parle de comportement rigido-plastique.
- Un élastique (figure 12.4c) déformé revient à sa forme initiale lorsque la contrainte n'est pas trop grande. Dans le cas contraire, il est déformé de manière permanente. On peut qualifier ce comportement d'élasto-plastique.
- La pâte à modeler (figure 12.4d) est très ductile. Elle est caractérisée par un domaine plastique très important, et un domaine élastique quasi-inexistant. C'est un comportement plastique.

12.2 Rôle des matières premières

12.2.1 Interprétation microscopique de la courbe de traction

Liaisons dans les solides

La rigidité des solides est assurée par des liaisons fortes : liaison covalente, liaison ionique, liaison métallique, interactions intermoléculaires. Ces liaisons sont responsables des déformations élastiques : en effet, lorsqu'on écarte les atomes (ou molécules, ou ions) de leur position d'équilibre, on atteint un état plus haut en énergie (instable) ; cela a pour conséquence un retour à la position initiale (état plus stable) lorsque la contrainte est relâchée (voir figure 12.5 qui représente l'énergie potentielle de la liaison en fonction de la distance entre les atomes liés).

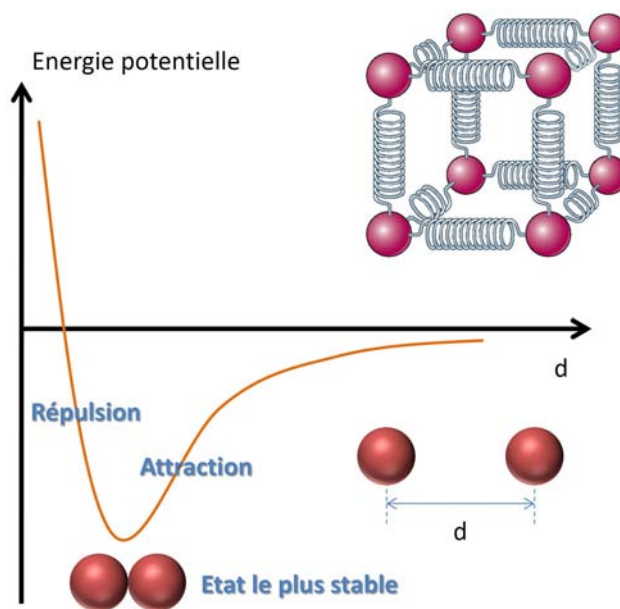


FIGURE 12.5 – Énergie d'interaction en fonction de la distance entre atomes

Plus les liaisons sont nombreuses et intenses, plus la rigidité d'un matériau augmente.

Exemple 12.2.2 — Quelques applications. Le rôle rigidifiant des liaisons covalentes (par exemple) est mis à profit dans de nombreux secteurs industriels :

- Vulcanisation du caoutchouc (voir figure 12.6). À l'état naturel, le caoutchouc est un liquide visqueux. Pour augmenter sa rigidité, on introduit des liaisons pontales à caractère covalent entre les chaînes macromoléculaires. La vulcanisation consiste ainsi à faire réagir le caoutchouc avec du soufre de manière à introduire des ponts disulfure. Ce procédé, découvert par hasard par Charles Goodyear en 1839, est aujourd'hui employé dans l'industrie du pneumatique par exemple.

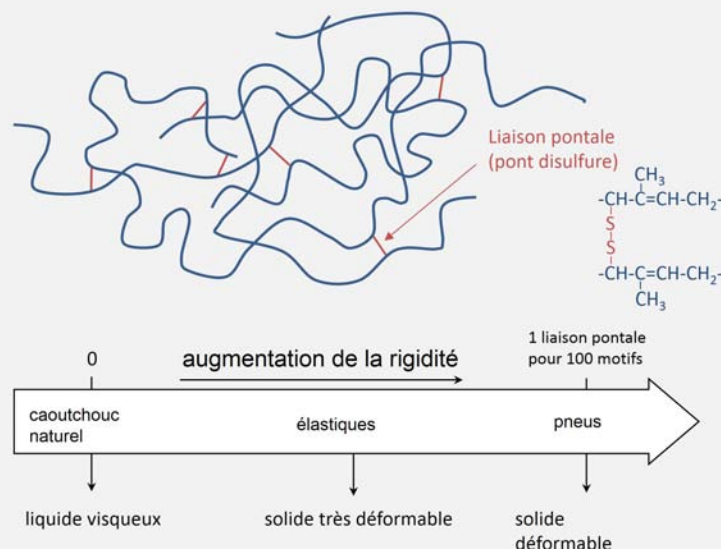


FIGURE 12.6 – La formation de ponts disulfures dans le caoutchouc permet d'augmenter sa rigidité

- C'est également la formation de liaisons covalentes qui provoque le changement de texture des aliments lorsqu'ils sont cuits (mais aussi le changement de goût et de couleur!). La réaction de Maillard correspond à une glycation, c'est-à-dire à la formation de liaisons covalentes dans un mélange de protéines et de sucres (voir figure 12.7).

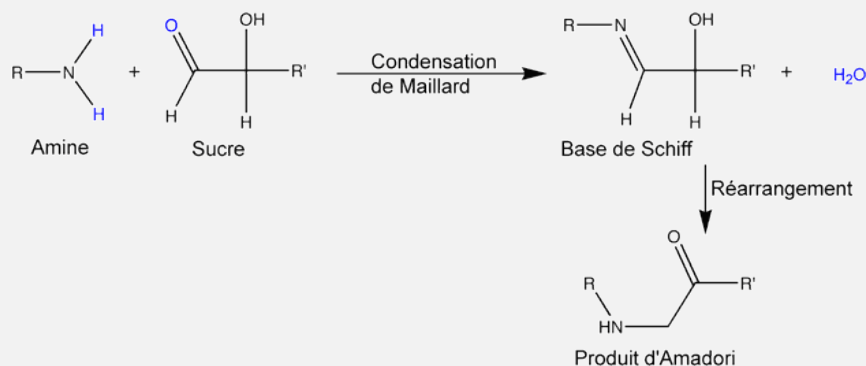


FIGURE 12.7 – Réaction de Maillard

- La très grande résistance des vernis polyuréthanes appliqués sur les carrosseries est due à la formation de liaisons chimiques lors de la réticulation du vernis (voir cours sur la formation des films).

Microstructure

Les propriétés mécaniques des matériaux ne dépendent pas que de leur composition chimique : elles dépendent aussi très largement de leur organisation microscopique, autrement dit de leur *microstructure*. D'après ce qui vient d'être dit, un cristal parfait et infini a un comportement élastique pur. La plasticité trouve son origine dans le glissement (avec frottement) de certaines parties du matériau les uns sur les autres, la rupture vient souvent de défauts de structure sur lesquels se concentrent les contraintes, provoquant des dislocations. Voici les éléments à prendre en compte :

- Structure cristallographique. Les propriétés d'un matériau dépendent énormément de sa structure cristallographique (qui peut être une absence de structure, dans le cas des matériaux amorphes). Ainsi, le diamant est bien plus rigide que le graphite car chaque atome de carbone y forme des liaisons covalentes simples avec 4 autres atomes de carbone (voir figure 12.8). Le graphite, pour sa part, est constitué d'un empilement de feuillets plans dans lesquels chaque carbone a trois voisins immédiats. Les plans sont très distants les uns des autres ($3,35 \text{ \AA}$ contre $1,54 \text{ \AA}$ pour la liaison covalente C—C) et liés par des liaisons physiques faibles. Ces plans peuvent glisser les uns par rapport aux autres, ce qui explique la facilité de clivage, et la fragilité du graphite par rapport au diamant.

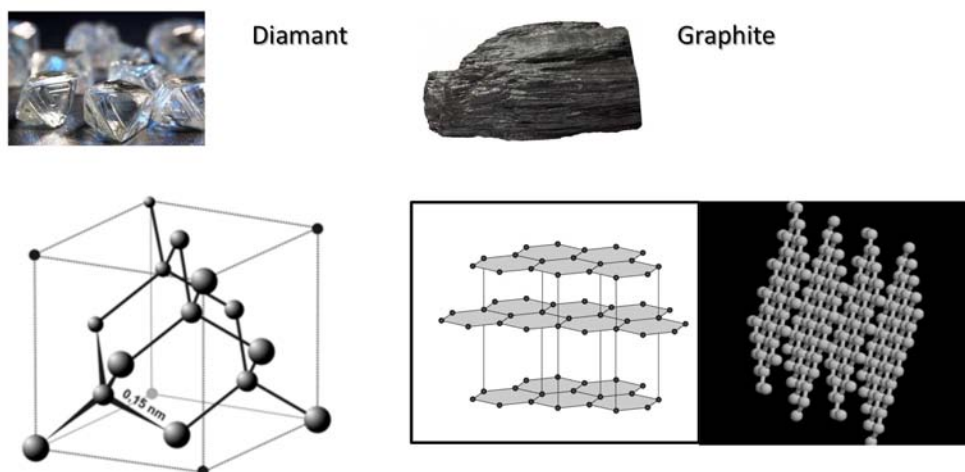


FIGURE 12.8 – Structures cristallographiques du graphite et du diamant

- Défauts des cristaux (figure 12.9). Les cristaux réels sont le siège de défauts de différentes natures : lacunes, atomes étrangers, dislocations, joints de grains, etc. Lorsqu'une contrainte s'exerce sur le matériau, celle-ci pourra par exemple entraîner un mouvement de ces dislocations, et donc des déformations plastiques. La rupture s'opérera également au niveau des défauts.

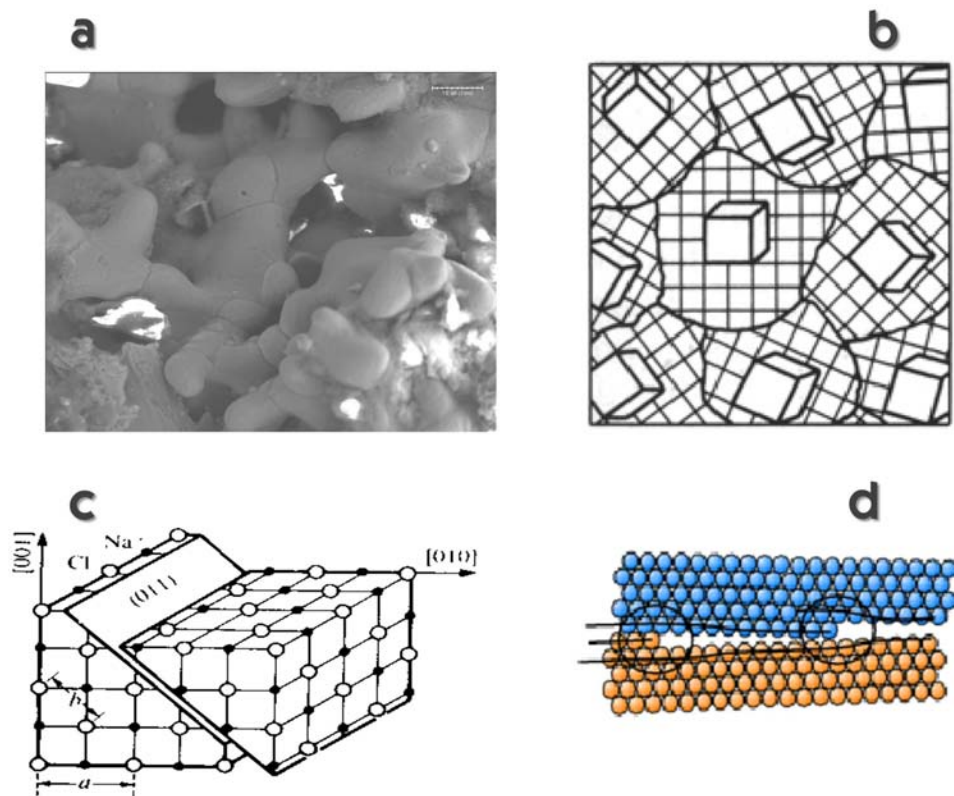


FIGURE 12.9 – Joints de grains de l'aluminium, observés au microscope électronique à balayage (a) ; Microcristaux constituant un cristal réel (b) ; plan de dislocation (c et d).

Exemple 12.2.3 — Influence de la microstructure sur la résistance du verre à la traction.

Au fur et à mesure que l'on avance dans la chaîne de production du verre, les défauts se font de plus en plus nombreux, et la résistance à la traction diminue.

Qualité de verre	Résistance à la traction (MPa)
Verre « parfait » (valeur théorique)	7200
Fibres brutes	3400
Fibres industrielles	2100
Verre trempé	200
Verre ordinaire	15

12.2.2 Cas des polymères. Notion de température de transition vitreuse (T_G).

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent essentiellement de leur température de transition vitreuse.

Phénomène de transition vitreuse

Lorsqu'on chauffe un échantillon de polymère thermoplastique amorphe, celui-ci se ramollit progressivement jusqu'à prendre l'aspect d'un liquide visqueux, état dit *caoutchoutique* (ou caoutchouteux). On peut suivre l'évolution des propriétés mécaniques du polymère en réalisant des courbes de traction à différentes températures (figure 12.10).

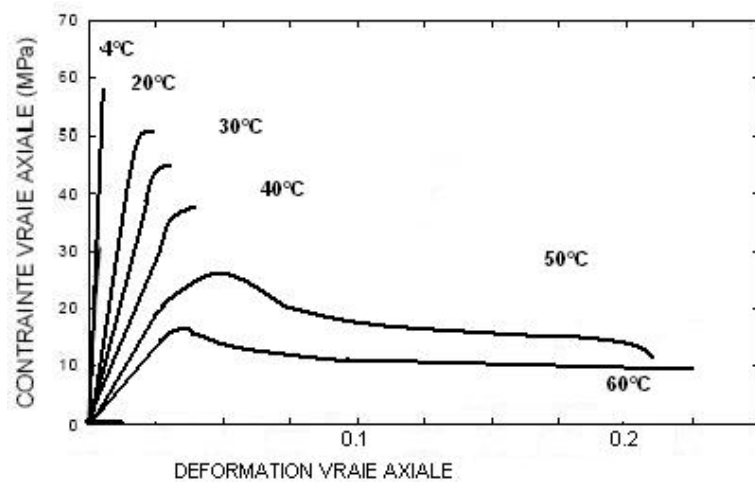


FIGURE 12.10 – Évolution des propriétés mécaniques d'un polymère thermoplastique (polyacrylate) avec la température.

Les courbes de traction de la figure 12.10 montrent qu'à basse température, le matériau est élastique, rigide et résistant. Il évolue ensuite vers un comportement plastique, mou. Cette transition d'un comportement élastique à un comportement plastique est appelée *transition vitreuse*. Dans le cas présent, on peut estimer que la température de transition vitreuse se situe entre 40 °C et 50 °C.

Température de transition vitreuse

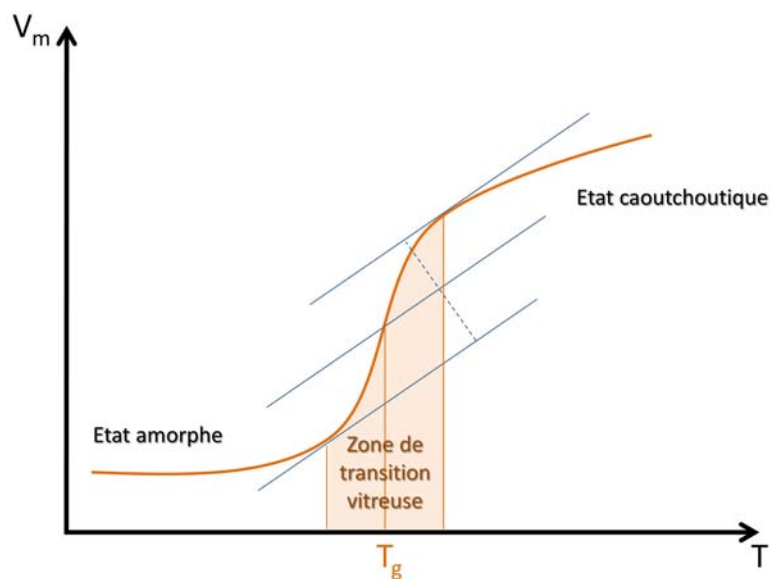


FIGURE 12.11 – Évolution du volume massique d'un polymère thermoplastique amorphe en fonction de la température.

La transition vitreuse n'est pas un changement d'état, comme l'est la fusion d'un corps pur. La fusion de l'aluminium, par exemple, ne débute qu'à partir du moment où la température de fusion (soit $660,3^{\circ}\text{C}$) est atteinte. Elle se poursuit à température constante de $660,3^{\circ}\text{C}$ jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de l'aluminium liquide, dont la température pourra alors augmenter. La transition vitreuse est un processus plus progressif qui ne se produit pas à température constante : on parle alors de zone de transition vitreuse. La figure 12.11, qui indique l'évolution du volume massique d'un polymère thermoplastique amorphe en fonction de la température, permet de visualiser cela. La température de transition vitreuse (notée T_g) correspond à la température associée au point d'inflexion.

Les polymères de haute T_g sont rigides, durs et peu ductiles (ils cassent lorsqu'on les déforme). Les polymères de basse T_g sont mous, ductiles et collants.

Influence de la structure

Au niveau microscopique, la transition vitreuse correspond à une mise en mouvement des chaînes macromoléculaires (figure 12.12). Cela provoque une augmentation de leur volume libre et par suite une diminution des interactions.

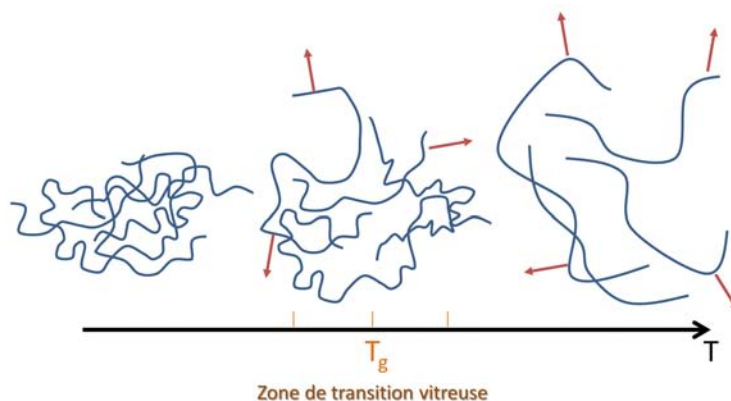


FIGURE 12.12 – La transition vitreuse correspond à la mise en mouvement des macromolécules.

Par conséquent, plus les macromolécules sont difficiles à mettre en mouvement, plus la température de transition vitreuse est élevée. Quatre paramètres principaux sont alors à prendre en compte :

- longueur de chaîne principale : plus les chaînes sont longues, plus la T_g est élevée.
- souplesse de la chaîne principale : plus la chaîne est souple, plus la T_g est basse.

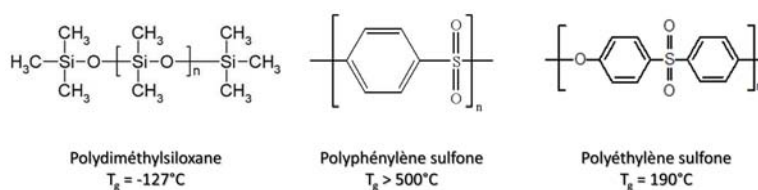


FIGURE 12.13 – Influence de la souplesse de la chaîne principale sur la T_g

Les valeurs de T_g de trois polymères sont indiquées figure 12.13. La chaîne polydiméthylsiloxane est très flexible, si bien que la valeur de sa T_g est très basse. À l'inverse, le polyphénylène sulfone possède une chaîne d'une grande rigidité : on peut le chauffer jusqu'à 500 °C, il demeurera à l'état amorphe et se décomposera avant de subir une transition vitreuse. Néanmoins, en ajoutant à cette chaîne principale des groupes éthers, on crée des points de flexibilité qui permettent d'abaisser la T_g à 190 °C.

- groupes latéraux (ramifications) : la présence de groupes latéraux diminue la T_g , effet qui est accentué en augmentant la taille de ces groupes latéraux (leur présence entraîne en effet un éloignement des chaînes principales les unes des autres, ce qui conduit à une diminution des interactions intermoléculaires).

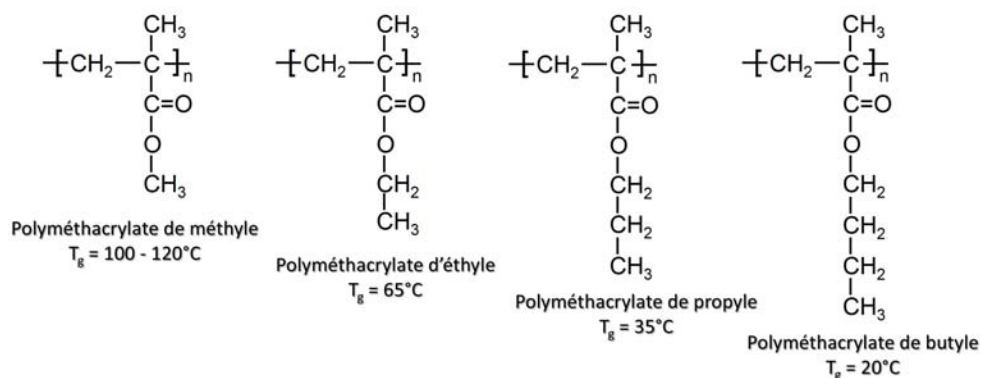


FIGURE 12.14 – La T_g des acryliques diminue lorsque la longueur de chaîne latérale augmente.

- polarité de la chaîne principale : une chaîne polaire entraîne une T_g élevée (les chaînes principales interagissent davantage les unes avec les autres en raison de leur polarité). On peut citer l'exemple du polypropylène, dont la valeur de T_g est de l'ordre de $-10^\circ C$, alors que le PVC a une T_g de $87^\circ C$. La substitution du groupe méthyle par un atome de chlore (élément électronégatif) augmente en effet la polarité de la chaîne principale.

T_g d'un mélange

Soit un mélange de deux polymères A et B, de températures de transition vitreuse respectives $T_g(A)$ et $T_g(B)$. On suppose également que les fractions massiques de A et B sont respectivement x_A et x_B . Expérimentalement, on constate que la température de transition vitreuse du mélange $T_g(M)$ est donnée par la loi suivante, appelée loi de Fox :

$$\frac{1}{T_g(M)} = \frac{x_A}{T_g(A)} + \frac{x_B}{T_g(B)} \quad (12.4)$$

Les fractions massiques sont exprimées sans unité. Les températures de transition vitreuse sont exprimées en K.

R La loi de Fox s'applique également aux copolymères aléatoires.

Exercice 12.1 On souhaite formuler un enduit à base de polyvinylacétate (PVAc). On constate cependant un problème de craquelures, quelques minutes après le séchage. Sur la fiche technique du liant, il est indiqué que la T_g a une valeur de 30°C .

1. Rappeler la formule de ce polymère.
2. Expliquer le défaut observé.
3. Expliquer pourquoi les T_g des polymères vinyliques sont généralement supérieures à celles des polymères acryliques.
4. On utilise, pour assouplir le film, un plastifiant dont la T_g est de -130°C . On ajoute 10 g de plastifiant à 50 g de liant. Quelle sera la T_g du film ?
5. Quel problème est alors susceptible de se poser ?
6. Quelle quantité de plastifiant faut-il ajouter à 100 g de liant pour avoir un film de $T_g=10^\circ\text{C}$?

Une méthode de mesure : la DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC, *differential scanning calorimetry*) est la version moderne du calorimètre de Berthelot ... Cette technique permet notamment de caractériser le comportement des polymères lorsqu'ils sont chauffés (ramollissement, fusion, cristallisation, réticulation, etc.). En mesurant la chaleur absorbée ou libérée par un échantillon dans des conditions contrôlées (T,P) la DSC permet d'enregistrer des changements de capacité calorifique, ainsi que les chaleurs latentes de changement d'état : les résultats obtenus indiquent des changements dans la phase amorphe ou cristalline.

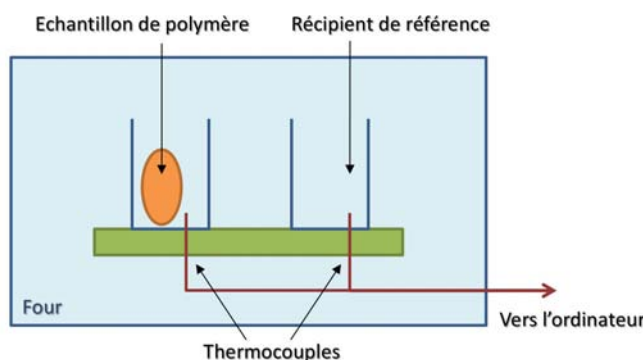


FIGURE 12.15 – Schéma de principe de la DSC.

L'appareil est constitué de deux compartiments (figure 12.15). Dans l'un des deux on place l'échantillon de polymère. L'autre est laissé vide : il s'agit de la référence. Les deux récipients se trouvent dans un four, et sont reliés chacun à un thermocouple, lui-même relié à un ordinateur. Ce dernier commande le système de chauffage de manière à avoir une montée en température $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ identique dans les deux compartiments (typiquement 10°C par minute). Comme les contenus de ces compartiments sont différents, il va falloir pour cela leur apporter des quantités de chaleur par unité de temps (*flux* de chaleur) différentes : c'est cette différence que l'on observe en fonction de la température, sur une courbe appelée *thermogramme*.

Commençons par le cas où il n'y a pas de transformation du polymère. L'appareil de chauffage sous le « compartiment échantillon » doit fournir plus de chaleur que dans le

compartiment de référence pour suivre la même montée en température (il y a plus de matière à chauffer). Mathématiquement, on peut montrer que le flux de chaleur est alors proportionnel à la capacité calorifique de l'échantillon :

$$\Phi = c \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (12.5)$$

En l'absence de toute transformation, la capacité calorifique c du polymère est constante. Le thermogramme est alors une droite parallèle à l'axe des abscisses (figure 12.16).

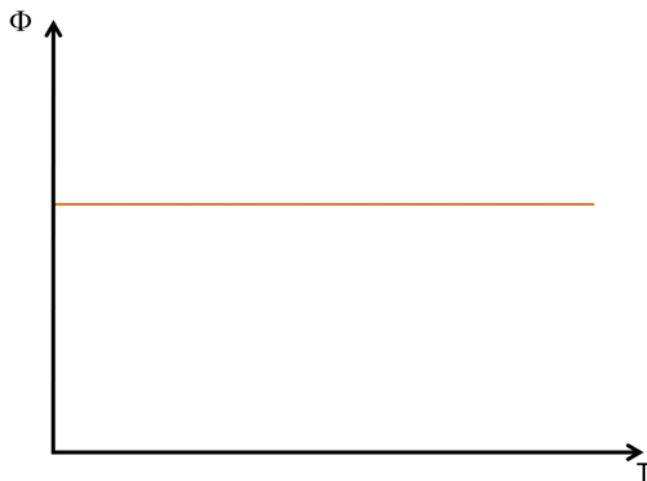


FIGURE 12.16 – Courbe de DSC sans transformation

Lorsque le polymère subit une transition vitreuse, sa capacité calorifique augmente. Il est alors possible, en suivant cette variation, de mesurer la température de transition vitreuse du polymère (figure 12.17).

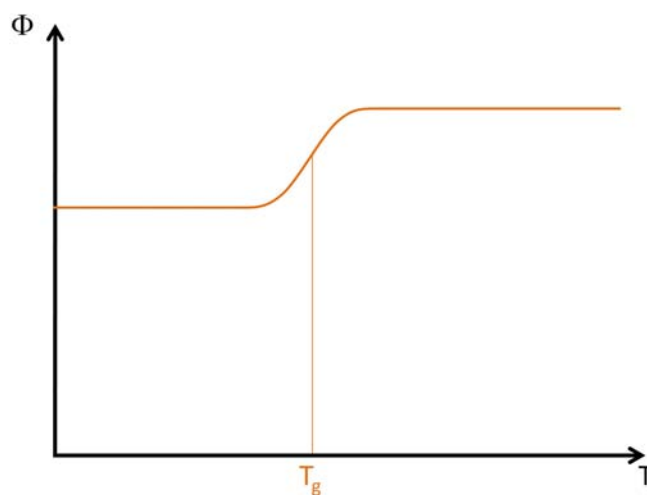


FIGURE 12.17 – Transition vitreuse

Au delà de la T_g , d'autres phénomènes peuvent se produire. En effet, nous savons que les

macromolécules sont alors très mobiles, suffisamment pour entrer dans des arrangements très ordonnés, c'est-à-dire des cristaux. La cristallisation est un phénomène *exothermique* : des liaisons se forment, conduisant à un état plus stable, ce qui provoque une libération d'énergie sous forme de chaleur. Le système de chauffage du « compartiment échantillon » apportera donc moins de chaleur pour le maintenir à la même température que le « compartiment référence ».

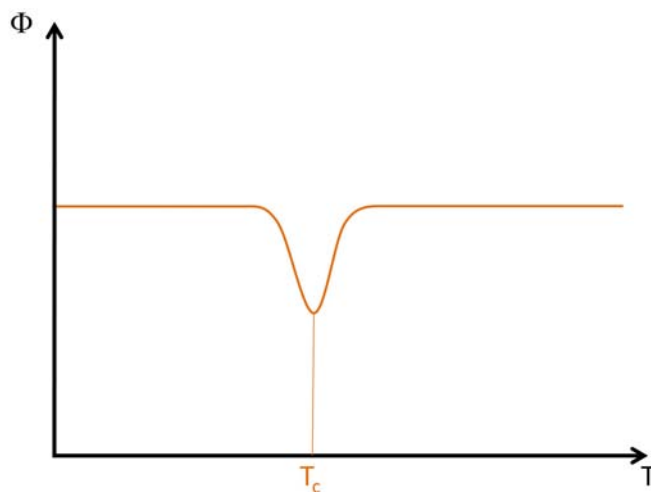


FIGURE 12.18 – Pic exothermique (cristallisation)

On observe alors un « pic » négatif (figure 12.18) lorsque la température de cristallisation T_c est atteinte. On peut en outre mesurer la chaleur latente de cristallisation à partir de l'aire de ce pic.

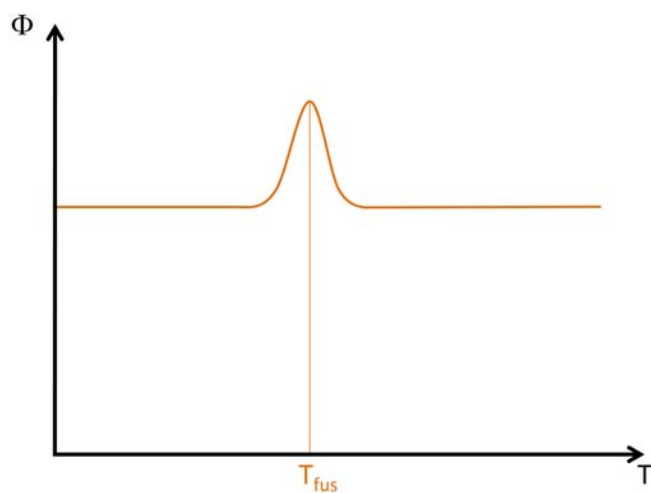


FIGURE 12.19 – Pic endothermique (fusion)

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Ainsi, lorsque l'on chauffe le polymère au

delà de la température de cristallisation, il est possible d'observer un phénomène de fusion des zones cristallines. Les macromolécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. Ce phénomène de fusion nécessite cette fois un apport d'énergie de manière à détruire les liaisons du cristal : il s'agit ici d'un phénomène *endothermique*. On observe un pic (figure 12.19) de fusion. Comme précédemment, ce pic permet de repérer la température de fusion T_{fus} , ainsi que la chaleur latente de fusion (donnée par son aire).

La figure 12.20 présente l'allure d'un thermogramme complet, dans le cas d'un polymère thermoplastique (le PET). Bien sûr, les courbes de DSC ne comportent pas toutes ces trois étapes : certains polymères ne cristalliseront pas au delà de la température de transition vitreuse, ou bien seront le siège d'autres phénomènes exothermiques (réticulation des polymères thermodurcissables par exemple).

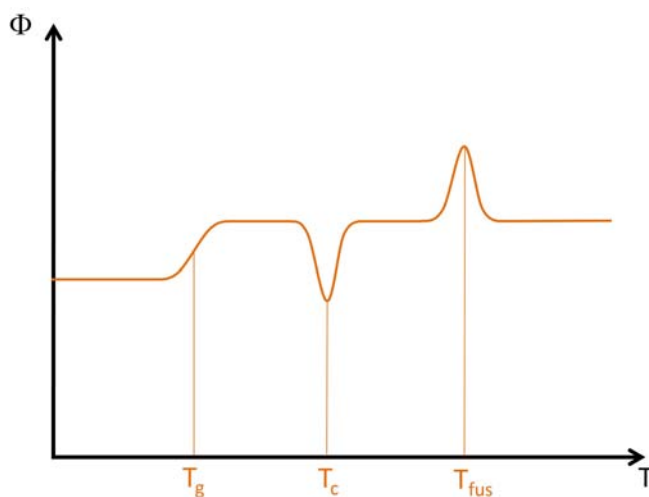


FIGURE 12.20 – Allure du thermogramme d'un polymère thermoplastique

12.2.3 Additifs pour l'amélioration de la résistance mécanique

Durcisseurs

Nous avons vu que l'un des moyens d'augmenter la résistance et la rigidité des matériaux était la présence de nombreuses liaisons covalentes. C'est précisément ce que permettent de faire les durcisseurs, molécules ou macromolécules dont le rôle est de provoquer des réactions de réticulation avec des polymères.

Exemple 12.2.6 — Quelques durcisseurs utilisés en formulation.

- Nous avons déjà rencontré le soufre et la vulcanisation du caoutchouc. La création de ponts disulfure, qui permet d'augmenter la rigidité des élastomères, est ainsi mise à profit dans la fabrication des pneumatiques.
- De nombreux systèmes base-durcisseur sont utilisés dans les matières plastiques, les peintures et les adhésifs (voir chapitre 8) : époxy / polyamine, polyol / isocyanate, polyol / mélamine, etc.

Charges

Un autre moyen de renforcer les matériaux est d'utiliser des charges, c'est-à-dire des matières minérales réduites en poudres. Les charges sont utilisées dans la formulation des matières plastiques, dans l'alimentaire (chewing-gum par exemple), les peintures et adhésifs. Les performances mécaniques apportées par les charges sont déterminées par leur dureté sur l'échelle de Mohs. Il s'agit d'une échelle comparative : un matériau qui en raye un autre et n'est pas rayé par lui est considéré comme plus dur. Dix classes de dureté relative sont distinguées :

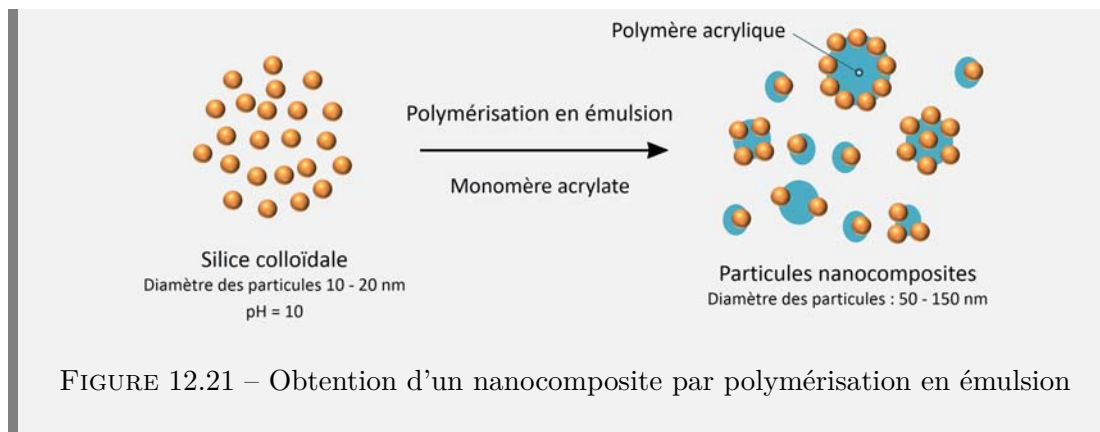
Matériau de référence	Dureté Mohs
Talc	1
Gypse	2
Calcite	3
Fluorite	4
Apatite	5
Orthoclase	6
Quartz	7
Topaze	8
Corrindon	9
Diamant	10

Voici quelques exemples de charges utilisées en formulation, ainsi que leurs duretés Mohs :

Charge	Dureté Mohs
Carbonate de calcium	3
Dolomie	3
Silice précipitée	6
Talc	1
Mica	2,5
Sulfate de baryum	4

Exemple 12.2.7 — Les nanocomposites : les charges intégrées au liant dans les peintures.

Les peintures acryliques dominent le marché de la façade. En effet, le choix de ce type de liant s'impose en raison de leur polyvalence et de leur stabilité à la lumière. Mais les exigences ne se limitent pas à cela : une peinture façade doit être suffisamment ductile pour assurer l'étanchéité même en cas de fissure. Cela peut s'obtenir en sélectionnant un liant de basse T_g . Problème : un tel liant sera certes déformable sans rupture, mais il risque néanmoins d'être collant en surface ! Dès lors, comment éviter un encrassement rapide du film en extérieur, particulièrement en zone urbaine ? Une solution est d'employer des nanocomposites, c'est-à-dire des particules constituées d'une matrice polymère (acrylique) dans laquelle sont à leur tour dispersées des particules de silice de taille nanométriques. Une telle structure est obtenue en réalisant une polymérisation en émulsion dans une suspension de silice colloïdale (voir figure 12.21). On profite alors de la dureté de la silice, sans affecter la souplesse et la ductilité du liant !



Plastifiants

Un plastifiant est un additif dont le rôle est de diminuer la T_g d'un polymère, de manière à le rendre plus souple et moins cassant. On distingue deux types de plastification :

- Plastification interne. Il s'agit alors de modifier le polymère lui-même, en réalisant une copolymérisation. Par exemple, l'acétate de polyvinyle (PVAc), dont la T_g est de 30 °C, peut être rendu plus souple par copolymérisation avec des monomères vinyliques de chaîne latérale plus longue (propionate de vinyle, versatate de vinyle).
- Plastification externe. On réalise cette fois un simple mélange du polymère avec un solvant de celui-ci non volatil. La majeure partie de la production industrielle de plastifiants est destinée au PVC et au caoutchouc.

13. Pourquoi ça colle ?

Ce chapitre traitera essentiellement de la formulation des adhésifs. Cependant, l'adhésion est une propriété recherchée (ou parfois combattue) dans de nombreux secteurs industriels, et les développements qui suivent seront largement transposables aux peintures, aux cosmétiques, à l'alimentaire (l'adhésion est une propriété texturale importante des aliments).

13.1 Qu'est-ce que l'adhésion ?

Définition 13.1.1 — Adhésion. Ensemble des forces attractives qui s'exercent lorsque l'on met en contact intime deux matériaux.

Point important Comme ces forces ont une portée d'action inférieure à 1 nm, la distance support / adhésif doit être faible (voir figure 13.1). Cela nécessite un bon traitement de surface : ponçage permettant de niveler les aspérités du support (tout en créant une « accroche », voir le modèle de l'ancrage mécanique ci-après), dépoussiérage et nettoyage de manière à éliminer toutes les impuretés de surface. ■

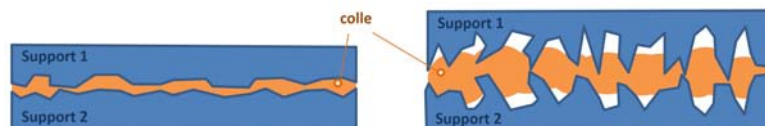


FIGURE 13.1 – Un contact intime entre deux pièces à coller est essentiel pour obtenir une bonne adhésion.

Définition 13.1.2 — Tack (pégosité). Adhérence immédiate, c'est-à-dire propriété d'un adhésif de maintenir immédiatement ensemble les matériaux à coller.

Exemple 13.1.1 — Les complexes autoadhésifs (ou PSA). Certains adhésifs doivent pouvoir coller instantanément et donc posséder du tack. C'est notamment le cas des complexes autoadhésifs, plus simplement nommés PSA (Pressure Sensitive Adhesives), famille qui englobe les vignettes autocollantes, le ruban adhésif, etc. (voir figure 13.2).



FIGURE 13.2 – Complexe autoadhésif

Définition 13.1.3 — Temps de prise. Temps pendant lequel les forces d'adhésion et de cohésion se développent, ce qui entraîne une rigidification de l'assemblage collé. La manipulation de l'assemblage collé est alors possible.

Définition 13.1.4 — Temps ouvert. Temps qui s'écoule entre le moment où la colle a été étalée et celui où elle a perdu son pouvoir collant parce qu'elle a commencé à sécher, ou à s'épaissir, ou à se refroidir dans le cas d'un adhésif thermofusible.

13.2 Théories de l'adhésion (« My name is Bond »)

Plusieurs théories ont été développées pour rendre compte du phénomène d'adhésion, sans qu'aucune ne puisse prétendre à la généralité : selon les circonstances, l'une ou l'autre sera plus appropriée pour décrire les forces agissant à l'interface support / adhésif.

13.2.1 Ancrage mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique, proposée en 1926 par Mac Bain, est la plus ancienne des théories de l'adhésion. Elle considère que l'adhésion provient de l'ancrage physique d'un polymère (liant de l'adhésif) dans les aspérités d'un support, au moment de sa prise (durcissement). Cette théorie permet d'expliquer l'adhésion sur des supports rugueux comme le bois et le papier. Cependant, l'adhésion sur les supports parfaitement lisses suppose d'autres explications.

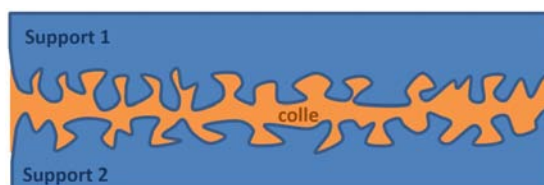


FIGURE 13.3 – L'ancrage mécanique se produit lorsque la colle durcit dans les aspérités du support

- R** On retrouve ici l'importance du ponçage, notamment sur les surfaces lisses, pour créer une accroche ; cela est également mis à profit lors de la préparation des surfaces avant mise en peinture.

13.2.2 Diffusion moléculaire

Proposé en 1963 par Voyutskii, le modèle de la diffusion moléculaire explique l'adhésion par la diffusion du liant de l'adhésif dans le support, ou l'interdiffusion de deux supports plastiques (voir figure 13.4). Ce modèle explique l'adhésion pour les supports utilisant les adhésifs à double encollage (colles contact polychloroprène, latex naturels) et le collage des plastiques avec un solvant.

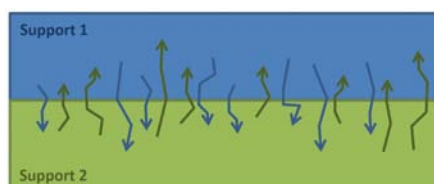


FIGURE 13.4 – Théorie de la diffusion moléculaire

13.2.3 Adsorption

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur un substrat solide en formant des liaisons avec lui. Deux cas peuvent être distingués :

- **Chimisorption** : des liaisons covalentes sont formées avec le substrat. Certains solides en effet possèdent en surface des groupes fonctionnels, tels que des groupes hydroxyles -OH (bois, verre, métaux). On peut alors utiliser des agents de couplage c'est-à-dire des polymères susceptibles de réagir avec ces fonctions, et possédant d'autres groupes fonctionnels susceptibles de réagir avec des adhésifs (par exemple des fonctions amines, qui réagissent avec les époxy). La figure 13.5 représente la réaction entre un organosilane et des groupes hydroxyles en surface du verre.

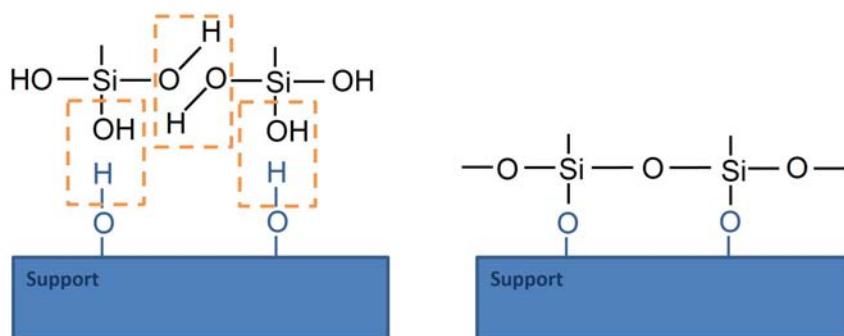


FIGURE 13.5 – Utilisation d'agents de couplage à base d'organosilanes pour le collage du verre

- **Physisorption** : des liaisons physiques de type liaisons de Van der Waals ou liaisons

hydrogène sont formées. Ce phénomène intervient notamment lorsque le support et l'adhésif sont polaires. Il explique notamment la grande adhérence des liants époxy sur les métaux (figure 13.6).

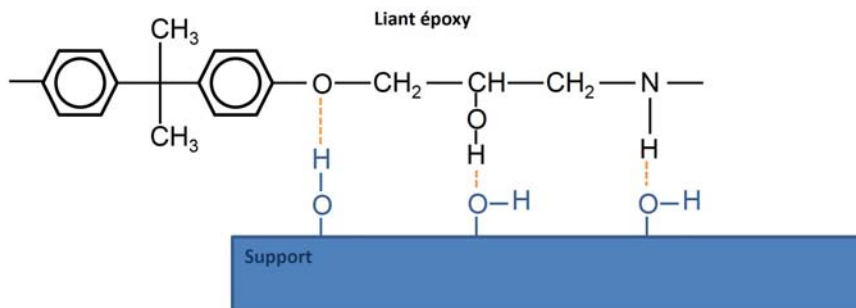


FIGURE 13.6 – Les liants époxy sont susceptibles d’engager des liaisons hydrogènes avec les groupes hydroxyles en surface des métaux (qui proviennent de leur oxydation)

13.2.4 Interactions électrostatiques

Selon cette théorie, l’adhésion s’explique par l’existence de charges électriques de signes opposés aux surfaces du polymère et du substrat. Le système adhésif / substrat est alors analogue à un condensateur plan dont les armatures seraient les deux couches électriques formées au contact des deux surfaces.

R Les interactions électrostatiques jouent généralement un rôle mineur dans les forces globales d’adhésion. La théorie des interactions électrostatiques est restreinte au cas des matériaux incompatibles et lorsque des matériaux adjacents sont diélectriques. Un exemple de cas auquel cette théorie s’applique : l’adhésion du polyacrylonitrile sur le nickel.

13.3 Propriétés mécaniques des assemblages collés

13.3.1 Assemblages collés

L’assemblage par collage présente de nombreux avantages par rapport au rivetage ou au soudage :

- rapidité de mise en œuvre ;
- possibilité d’assembler des matériaux différents, fragiles ou minces ;
- répartition uniforme des efforts (évite les concentrations de contraintes) ;
- ne nécessite pas d’échauffement local important comme pour le soudage, donc pas de modification des propriétés des matériaux à assembler ;
- gain de poids important ;
- absorption des vibrations.

Les propriétés mécaniques des assemblages collés ne dépendent pas de la seule adhésion. En effet, il se crée lors de la prise des forces de cohésion (figure 13.7), qui parfois entrent en compétition avec les forces d’adhésion.

Définition 13.3.1 — Cohésion. Ensemble des forces s'appliquant à l'intérieur de l'adhésif qui apparaissent lors de la prise (durcissement) de l'adhésif.

R La cohésion peut être augmentée en augmentant la masse molaire du polymère, la réticulation, ou encore en utilisant des charges renforçantes.

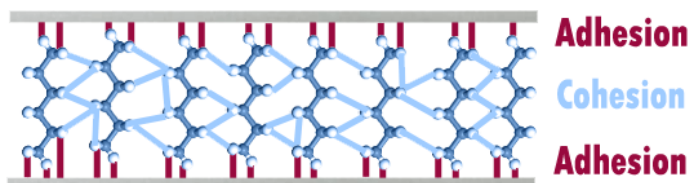


FIGURE 13.7 – Forces d'adhésion et de cohésion dans un assemblage collé

Exemple 13.3.1 — Compétition adhésion / cohésion dans le cas des adhésifs PSA. Dans certains cas, une augmentation de la cohésion peut se faire au détriment de l'adhésion. Par exemple, certains PSA sont conçus à partir de colles bi-composant (ex : acrylique-polyisocyanate), dont la prise se fait par réticulation (à haute température). Augmenter la durée ou la température de cuisson aura pour conséquence de renforcer la cohésion, mais les macromolécules seront alors moins mobiles et moins disponibles pour engager des forces d'adhésion avec le support : l'adhérence sera donc moindre.

Dès lors, la rupture d'un assemblage collé peut être soit cohésive, c'est-à-dire à l'intérieur du joint de colle, soit adhésive, à l'interface colle-support (figure 13.8). Si la rupture se produit dans le substrat, cela signifie que l'on a atteint la limite du matériau et que l'assemblage n'est pas concerné.

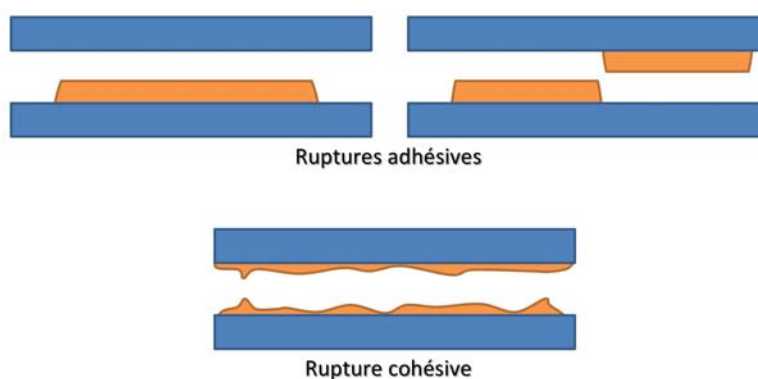


FIGURE 13.8 – Ruptures adhésive et cohésive

13.3.2 Essai de cisaillement

La résistance à la rupture en cisaillement des assemblages collés est la valeur la plus largement utilisée par les constructeurs, comme les fournisseurs, pour décrire les propriétés d'un collage. La résistance d'un adhésif au cisaillement dépend en grande partie de sa cohésion. Le test peut être effectué de deux manières différentes :

- Cisaillement statique : l'assemblage est soumis à une charge déterminée pendant une durée mesurée et dans des conditions spécifiées (température, humidité, etc.). On observe au cours de ce test le comportement de l'assemblage : sa déformation, son allongement, le glissement de l'adhésif.
- Cisaillement dynamique : une contrainte de plus en plus intense est appliquée à l'assemblage et on observe la déformation en fonction de cette contrainte (courbe analogue à la courbe de traction).

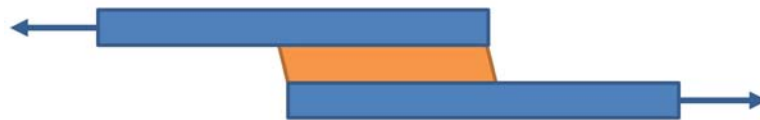


FIGURE 13.9 – Essai de cisaillement

13.3.3 Essai de traction

Cet essai est souvent préconisé dans l'industrie du génie civil. Il est cependant peu reproductible, principalement à cause de problèmes d'alignement du système d'ensemble : les conditions de traction ne sont pas toujours symétriques durant la totalité de l'essai.

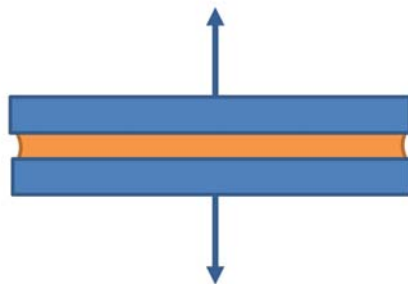


FIGURE 13.10 – Essai de traction

13.3.4 Essai de pelage

Le test de pelage s'effectue lorsqu'un des deux supports est souple, typiquement dans le cas des rubans adhésifs. Il permet de vérifier le niveau d'adhésion du ruban sur les matériaux. Cette méthode de test permet de mesurer la force nécessaire pour arracher, dans des conditions spécifiées (angle et vitesse donnés), une bande de ruban adhésif qui a été appliquée sur un matériau.

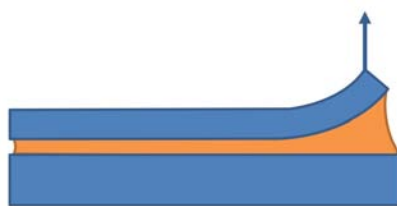


FIGURE 13.11 – Essai de pelage

13.3.5 Essai de clivage

Cet essai consiste à cliver l'assemblage collé en introduisant un coin entre les deux substrats. Il est utilisé pour caractériser l'assemblage de matières plastiques ou bien de matériaux métalliques. C'est le meilleur moyen de mesurer l'adhérence de collages forts.

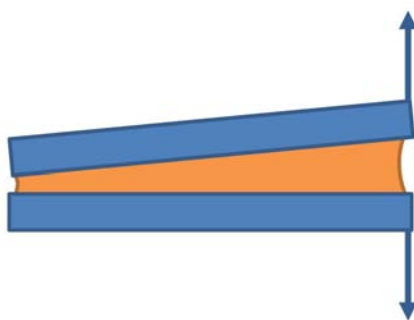


FIGURE 13.12 – Essai de clivage

14. Allonger la durée de vie d'un produit

La stabilité est un des paramètres clés de la bonne qualité d'un produit formulé. Elle conditionne la sécurité de l'utilisateur (produits pharmaceutiques, cosmétiques et produits de soin, alimentaire, etc.), ainsi que ses qualités organoleptiques et esthétiques (peintures, matériaux). Nous nous intéresserons ici principalement au vieillissement et à l'altération du produit dans son conditionnement, et notamment à deux facteurs importants que sont les agressions biologiques et l'oxydation.

14.1 Agressions biologiques (micro-organismes)

14.1.1 Les différents types de micro-organismes

Le produit peut être contaminé lors de sa fabrication (matières premières, eau, matériel, locaux, personnel) ou par le consommateur. Les micro-organismes, également appelés microbes, sont responsables de modifications organoleptiques (couleur, odeur) et physico-chimiques (acidité, état physique) du produit. Les principaux micro-organismes susceptibles de se développer sont les bactéries, les champignons ainsi que les algues microscopiques.

Bactéries



Escherichia coli
(bacille)



Staphylococcus aureus
(coque)



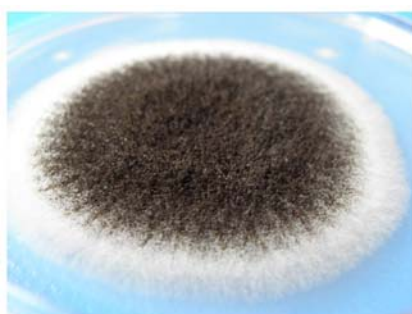
Spirillum
(spiralée)

FIGURE 14.1 – Exemples de bactéries de différentes formes

Organismes vivants, le plus souvent unicellulaires et procaryotes (leur cellule ne comporte pas de noyau), pouvant former des colonies. Elles présentent de nombreuses formes (figure 14.1) : sphériques (coques), allongées ou en bâtonnets (bacilles) ou spiralées (spirillum). La plupart des bactéries sont inoffensives ou même bénéfiques pour l'organisme. Il existe cependant de nombreuses espèces pathogènes à l'origine de nombreuses maladies infectieuses.

- R** Les contaminants les plus fréquents dans les produits formulés sont, parmi les bactéries : pseudomonas, escherichia coli, staphylococcus, micrococcus, streptococcus, bacillus, clostridium.

Champignons



Aspergillus niger



Candida albicans

FIGURE 14.2 – Exemples de champignons microscopiques

Organismes eucaryotes (leurs cellules comportent un noyau) unicellulaires (levures) ou pluricellulaires (moisissures).

- R** Les contaminants les plus fréquents dans les produits formulés sont, parmi les champignons : aspergillus niger (moisissure de couleur noire sur les fruits et légumes), candida albicans (levure).

Facteurs de multiplication des micro-organismes

Différents facteurs favorisent le développement des micro-organismes dans un produit fini :

- La composition : la présence d'hydrates de carbone (sucres dans certains aliments, épaississants cellulosiques dans les peintures) favorise le développement des champignons ; les protéines (ex : caséine dans les colles) et / ou graisses favorisent le développement des bactéries.
- Le pH. La plupart des bactéries n'évolue bien qu'en milieu neutre. En particulier, leur développement est inhibé par un pH inférieur à 4,5. Par exemple, certains aliments frais, naturellement acides (citron, vinaigre, tomate, etc.), se conservent mieux que d'autres. Les champignons sont moins sensibles au pH que les bactéries.
- La température. Chaque micro-organisme possède une gamme de température dans laquelle il est capable de vivre et de se développer. La zone comprise entre 20 ° C et

45 ° C est particulièrement dangereuse car elle favorise la multiplication rapide des micro-organismes. À haute température (au delà de 100 ° C), les micro-organismes sont pour la plupart détruits (stérilisation). En deçà de 4 ° C (réfrigération), leur multiplication est très ralentie (pas de destruction cependant), et en deçà de -18 ° C (congélation) elle est stoppée (pas de destruction non plus).

- La présence d'eau, qualité de l'eau et salinité du milieu. Les produits en phase aqueuse sont particulièrement sensibles à la prolifération des micro-organismes (ex : peintures à l'eau). L'activité de l'eau (A_w) joue également un rôle important : une grande quantité de substances dissoutes diminue la disponibilité de l'eau pour les micro-organismes. Par exemple, la conservation des aliments sera meilleure dans une eau très concentrée en sucres (confiture) ou très salée (harengs, jambon).
- La présence de dioxygène. Les bactéries aérobies ne se développent qu'en présence de dioxygène ; les bactéries anaérobies ne se développent qu'en l'absence de dioxygène.

Il faut également noter que le respect des bonnes pratiques de fabrication du produit, ainsi que le type de conditionnement employé, ont également une grande incidence sur la stabilité microbiologique du produit.

14.1.2 Conservateurs antimicrobiens

Les agents conservateurs sont des substances permettant d'inhiber le développement des micro-organismes. D'autres substances utilisées dans la formule peuvent par ailleurs posséder des propriétés antimicrobiennes et peuvent, de ce fait, contribuer à la conservation de ces produits comme par exemple certains alcools et certaines huiles essentielles. Le rôle des conservateurs antimicrobiens est surtout de protéger le produit lors de l'utilisation par le consommateur, qui le pollue au moment du prélèvement.

Différents types de conservateurs antimicrobiens

Quatre types d'agents antimicrobiens sont distingués :

- bactériostatiques : ils empêchent le développement des bactéries.
- bactéricides : ils tuent les bactéries.
- fongistatiques : ils empêchent le développement des champignons microscopiques.
- fongicides : ils tuent les champignons microscopiques.

Ils peuvent agir selon trois modes d'action différents :

- altération des systèmes enzymatiques de la cellule bactérienne.
- dénaturation des protéines.
- modification du système de reproduction en dénaturant les acides nucléiques.

Critères de choix

On distingue quatre principaux critères de choix d'un conservateur :

- La réglementation. Par définition, tous les conservateurs sont biologiquement actifs et peuvent donc potentiellement conduire à des problèmes de toxicité. Chaque substance autorisée par la législation est présentée avec des conditions d'utilisation : type de produit, partie du corps (pour les cosmétiques et produits de soin), concentration maximale, restrictions d'usages, critères de pureté.
- Solubilité dans l'eau.
- Spectre d'activité. Aucun conservateur n'est polyvalent. Chacun possède un spectre d'activité plus ou moins large vis-à-vis des micro-organismes, ainsi que des condi-

tions optimales d'action (pH, solubilité, incompatibilité avec d'autres ingrédients, stabilité à la température, etc.). On fait ainsi souvent appel à des mélanges synergiques réunissant des fongicides ainsi que des bactéricides.

- pH de la formule. La zone de pH dans laquelle le conservateur est actif doit contenir ce pH.

Quelques exemples

Les acides organiques sont une classe de conservateurs très utilisés, notamment dans l'alimentaire et les cosmétiques. Les plus utilisés sont les suivants (voir structures chimiques figure 14.3) : acide benzoïque, acide formique, acide sorbique, acide salicylique, acide propionique, ainsi que les sels de ces acides.

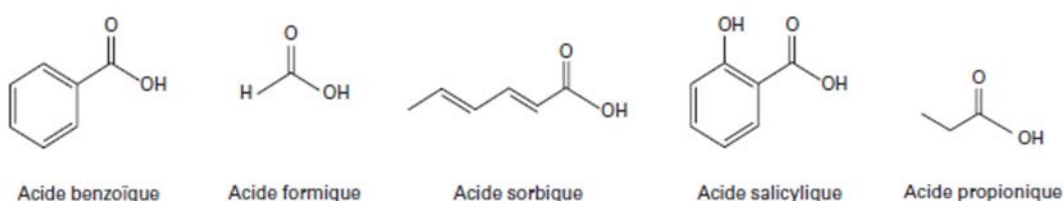


FIGURE 14.3 – Exemples d'acides organiques utilisés comme conservateurs

Ces acides possèdent un double effet antimicrobien. Tout d'abord par l'acidification du milieu, mais également par un effet spécifique de l'acide utilisé. En effet, les acides organiques faibles peuvent agir pour inhiber les micro-organismes en modifiant le pH intracellulaire ce qui conduit à la mort du micro-organisme. C'est la forme non dissociée (groupe -COOH) qui présente un effet spécifique sur les micro-organismes. Par conséquent, l'acide est d'autant plus actif que le couple acide/base dans lequel il intervient possède un pK_a faible. Mais il faut également tenir compte de la solubilité de l'acide qui doit être suffisante en phase aqueuse. De plus, l'acide doit être disponible dans sa forme protonée au pH de la formule.

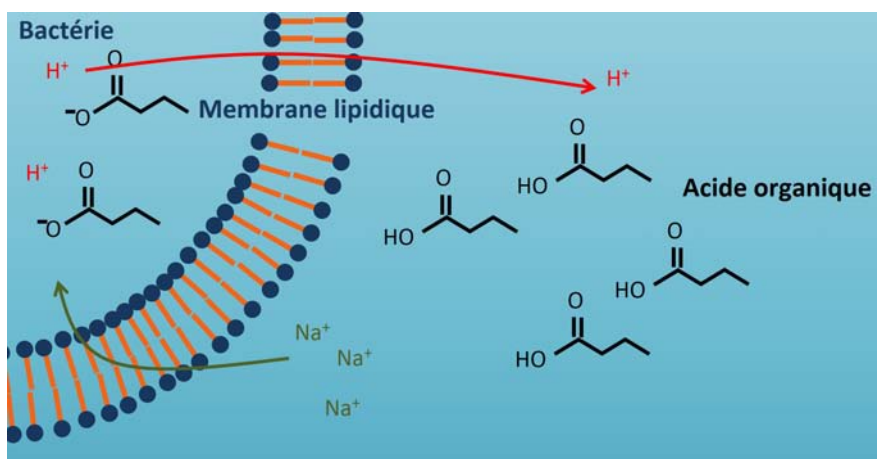


FIGURE 14.4 – Mode d'action des conservateurs à base d'acides organiques

R Quelques indications complémentaires concernant le mode d'action des acides organiques. Ces substances étant lipophiles, elles sont capables de traverser la membrane des micro-organismes et ainsi de modifier le pH cytoplasmique. En effet, une fois la membrane cellulaire traversée, l'acide se dissocie, ce qui a pour effet de modifier le pH intracellulaire. Les micro-organismes doivent alors évacuer les protons et absorber des ions sodium pour maintenir l'électroneutralité de la cellule (voir figure 14.4). Ce procédé consomme de l'énergie et diminue donc la vitesse de reproduction de la bactérie. Ce procédé abaisse également le pH en périphérie de la cellule, favorisant ainsi la formation de la forme protonée de l'acide qui est l'espèce active. L'aboutissement de ce procédé est la mort du micro-organisme.

Parmi ces conservateurs, les esters de l'acide 4-hydroxybenzoïque ou parabènes (paraben dans la nomenclature INCI, voir figure 14.5) furent les plus utilisés dans les produits cosmétiques. Fin 2010, ils étaient présents dans plus de 80 % des produits cosmétiques, principalement les esters propyliques et méthyliques. Ils possèdent de très bonnes activités bactéricides et fongicides et sont très bon marché. Cependant, des études ont montré que ces substances possèdent un risque allergisant ; par ailleurs elles sont fortement soupçonnées d'être cancérogènes et perturbateurs endocriniens. Les fabricants tendent aujourd'hui à les remplacer, et l'étiquetage « sans paraben » est même un puissant argument commercial.

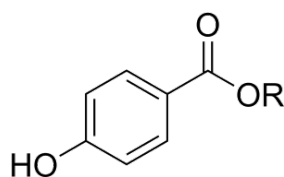


FIGURE 14.5 – Formule générale des parabènes

Les alcools possèdent des propriétés conservatrices mais à forte concentration uniquement. Ainsi, l'éthanol peut être considéré comme un conservateur si sa concentration dans la formule est supérieure à 20 %. Le phénoxyéthanol est souvent utilisé en remplacement des parabènes, mais il est également suspecté d'être cancérogène.

Les dérivés de l'isothiazolinone (voir figure 14.6) sont également des conservateurs efficaces : leurs propriétés fongicides, bactéricides mais également algicides (destruction des algues microscopiques) en font des conservateurs de choix pour les peintures en phase aqueuse. On les trouve également dans certains cosmétiques, notamment les shampooings : la méthylisothiazolinone est également un remplaçant des parabènes.

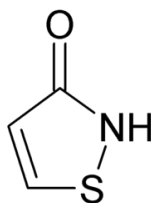


FIGURE 14.6 – Isothiazolinone

14.1.3 Contrôle de la stabilité microbiologique

Pour de nombreux produits (cosmétiques, alimentaires, etc.), la législation impose l'inscription d'une durée d'utilisation après ouverture. Il est donc impératif de contrôler la stabilité microbiologique du produit formulé, qui est liée à l'efficacité du mélange de conservateurs employé. Pour cela, on procède à un test de « contamination artificielle » ou *challenge test*.

Le challenge test consiste à introduire dans le produit fini, en présence du mélange de conservateurs, un nombre de germes bien défini (10^6 ou 10^7) et à incuber le tout à 37 °C pour les bactéries, à 28 °C pour les champignons. On procède ensuite à un dénombrement des germes 2 jours, 7 jours, 14 jours et 28 jours après le début de l'incubation. Le conservateur est efficace si :

- pour les bactéries, on observe une diminution de 2 ordres de grandeur à 2 jours et de 3 ordres de grandeur à 7 jours (10^4 au lieu de 10^7) ;
- pour les champignons, on observe une diminution de 2 ordres de grandeur à 14 jours.
- dans les deux cas, on ne constate pas d'augmentation ultérieure (à 28 jours).

Les germes utilisés sont : *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*.

14.2 Dégradation par oxydation

14.2.1 Le rancissement

Le *rancissement* des produits formulés au cours du temps correspond à une réaction d'oxydation. Celle-ci peut être due à des facteurs externes (dioxygène atmosphérique, lumière, chaleur) ou internes (enzymes, métaux, lipides, etc.). Le rancissement entraîne une modification des qualités organoleptiques (odeur, couleur, texture) et éventuellement un risque pour l'organisme.

Les produits les plus touchés sont ceux contenant des matières premières à chaînes aliphatiques insaturées telles que les huiles, beurres ou cires naturelles. Leur oxydation, également appelée *peroxydation lipidique*, peut se faire suivant deux mécanismes qui sont détaillés ci-après.

Auto-oxydation

La lumière est un facteur accélérateur du rancissement mais n'est pas un élément nécessaire et suffisant pour déclencher des phénomènes d'oxydation. Le cas de l'oxydation en l'absence de lumière (dans le conditionnement par exemple) sera appelé auto-oxydation. Cette réaction peut être accélérée par chauffage, et catalysée par les ions métalliques ou les radicaux libres. Les produits formés sont des *hydroperoxydes* : ils sont dits produits primaires d'oxydation (on parle de *peroxydation lipidique*). Relativement instables, ils peuvent évoluer en produits secondaires volatils (aldéhydes, alcools, cétones, hydrocarbures, acides, esters), dont plusieurs sont responsables de mauvaises odeurs (odeurs de rance) et non volatils (oxy-monomères/-dimères, époxydes, éther-oxydes).



La température est un facteur très influent concernant la dégradation des hydroperoxydes en produits d'oxydation secondaires.

Photo-oxydation

Cette réaction, étudiée dans le chapitre 9 « Formuler pour protéger », peut également avoir lieu dans le conditionnement si celui-ci est transparent. Elle est catalysée par la température, la lumière ainsi que par les métaux de transition. Des hydroperoxydes sont également formés, différents de ceux formés par auto-oxydation. Pour les produits sensibles, cette réaction peut être évitée en utilisant des conditionnements opaques stockés dans des endroits à température contrôlée.

14.2.2 Contrôle des matières premières

Plusieurs tests de routine pour les laboratoires de contrôle qualité permettent de vérifier l'état des matières premières grasses sensibles à l'oxydation. Les mesures réalisées permettent de vérifier que la qualité de la matière première répond aux conformités du fournisseur, mais également de vérifier la stabilité dans le temps en fonction des conditions de stockage. Ces données permettent de prévoir si un corps gras est plus ou moins sensible aux phénomènes oxydatifs avant et après formulation et d'adapter ainsi le mode de protection.

Indice d'iode (II)

Il correspond à la masse de diiode (en g) qui peut réagir avec les insaturations de 100 g de corps gras. Il permet donc de quantifier ces insaturations. Ainsi, une diminution de l'indice d'iode dans le temps sur un échantillon donné signifie une diminution du nombre d'insaturations et indique donc que le produit est oxydé.

Indice d'acide (IA)

Il correspond à la masse d'hydroxyde de potassium (en mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres présents dans 1g de corps gras. Cette mesure, qui donne la teneur en acides gras libres, rend ainsi compte de l'état de dégradation avancé d'une huile dans la mesure où les acides gras libres sont des produits de dégradation. Elle peut être réalisée par titrage colorimétrique ou potentiométrique.

Indice de peroxyde (IP)

Il est défini par la masse équivalente d'oxygène actif (en μg) contenu dans un gramme de produit capable d'oxyder l'iodure de potassium avec libération de diiode. Cette valeur donne une indication sur l'état d'oxydation de l'huile et permet d'anticiper une détérioration ultérieure de la qualité organoleptique de l'huile. Ainsi, un indice de peroxyde peu élevé sur une huile ne présentant pas d'odeur rance montre que l'état de dégradation est peu avancé. Par contre, un IP relativement faible sur une huile présentant une odeur rance définit un état de dégradation élevé car signifie que les peroxydes ont commencé à se dégrader en produits secondaires d'oxydation.

14.2.3 Antioxydants

L'oxydation des matières premières d'un produit formulé pouvant être générée selon différents mécanismes, les antioxydants peuvent avoir des modes d'action variés. Leur efficacité dans les systèmes lipidiques dépend de trois paramètres :

- Leur solubilité. Les antioxydants doivent être liposolubles afin de pouvoir réagir avec les radicaux libres issus de l'oxydation des huiles.

- Leur volatilité. Ils ne doivent pas être trop volatils au risque d'être perdus lors du processus de fabrication du produit fini.
- Leur stabilité. Ils doivent être stables aux températures mises en œuvre lors de la production. Il est nécessaire que les antioxydants soient ajoutés avant que les réactions d'oxydation n'interviennent car, s'ils préviennent ce phénomène, ils n'ont aucune action sur les produits de l'oxydation.

R Il faut néanmoins noter que bien d'autres facteurs interviennent dans le choix d'un antioxydant : sa capacité à être antioxygène persistant, c'est-à-dire que sa capacité antioxydante perdure pendant une durée minimale déterminée (ex : durée de conservation du produit formulé) ; sa sensibilité au pH ; son influence sur une éventuelle décoloration du produit ; la production d'odeurs désagréables ou d'arrière-goûts ; sa multifonctionnalité ; sa disponibilité et son coût.

Dérivés phénoliques

Les antioxydants les plus employés sont des dérivés du phénol : butylhydroxytoluène (BHT) ; butylhydroxyanisole (BHA) ; butylhydroquinone tertiaire (TBHQ) ; gallate de propyle ; gallate de dodécyle ; gallate d'octyle (hydrosoluble, contrairement aux précédents qui sont liposolubles). Leurs structures sont représentées figure 14.7.

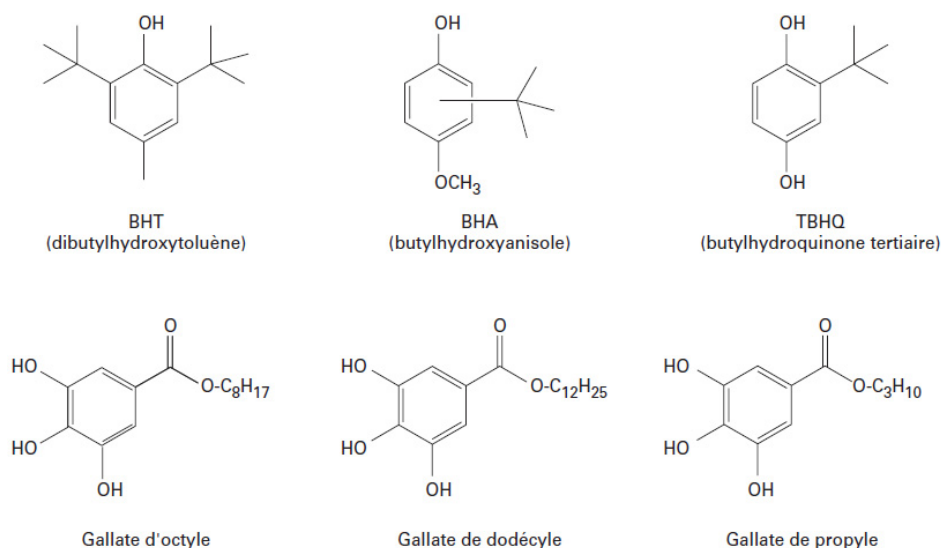


FIGURE 14.7 – Quelques antioxydants phénoliques couramment employés

Les antioxydants phénoliques agissent comme réducteurs et comme capteurs de radicaux libres. Ils réduisent les radicaux issus de l'oxydation des corps gras en leur cédant un atome d'hydrogène ; ils sont alors transformés en radicaux stables, non réactifs, en raison de leur encombrement stérique et de la stabilisation par résonance (voir figure 14.8).

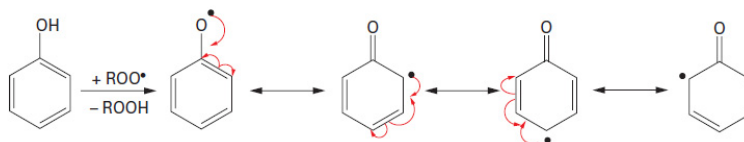


FIGURE 14.8 – Stabilisation par résonance des radicaux phénoliques

Antioxydants naturels

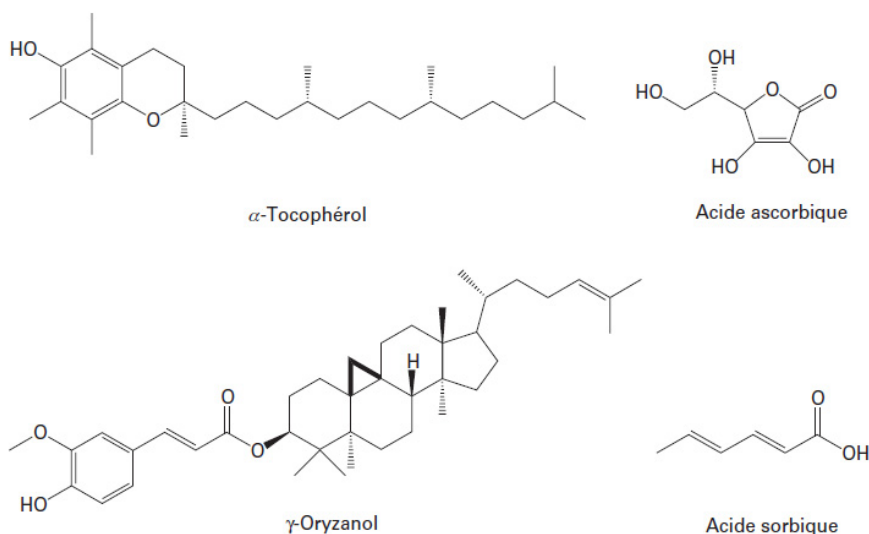


FIGURE 14.9 – Antioxydants naturels

Le BHA et le BHT sont de plus en plus écartés des formules en raison de leur toxicité supposée. Le BHA est classé parmi les cancérogènes possibles, et le BHT parmi les composés dont l'innocuité n'a pas pu être démontrée. C'est pourquoi ces composés (et plus généralement les antioxydants phénoliques) sont aujourd'hui bien souvent remplacés par des antioxydants naturels. Parmi eux, le plus courant est l' α -tocophérol (voir chapitre 9 « formuler pour protéger »), également appelé vitamine E. Sont également utilisés l'acide ascorbique ou vitamine C, l'acide sorbique, ou encore le γ -oryzanol (issu de l'huile de riz). Les structures d'antioxydants naturels sont indiquées figure 14.9.

La vitamine E agit en neutralisant les radicaux libres, et peut également réagir directement avec le dioxygène. Par ailleurs, la vitamine C est souvent ajoutée en complément à la vitamine E dans les produits cosmétiques car elle permet de régénérer la vitamine E après que celle-ci a été consommée par la réaction avec les radicaux libres.

Capteurs de radicaux libres et absorbants UV

Déjà rencontrés dans le chapitre sur la protection des supports, ces additifs peuvent également être employés comme conservateurs, puisqu'ils inhibent la réaction de photo-oxydation.

Agents chélatants

Nous avons vu que la peroxydation lipidique peut être catalysée par des ions métalliques, tels que les ions cuivre (II) ou les ions fer (II) présents dans certains produits formulés. Les agents chélatants ou séquestrants sont des molécules capables de complexer et d'inactiver ces métaux de transition. Parmi eux, les plus employés sont les espèces dérivées de l'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique, le calcium disodium EDTA), l'acide citrique, l'acide phytique ou le sodium gluconate. À noter que les deux derniers, d'origine naturelle, sont de plus en plus utilisés en remplacement de l'EDTA.

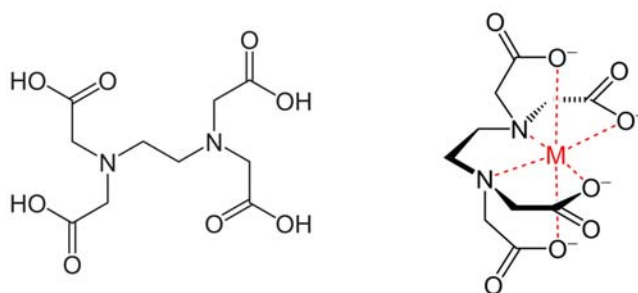


FIGURE 14.10 – L'EDTA et son utilisation comme chélatant (complexation d'un ion métallique)

14.2.4 Contrôle de l'efficacité des antioxydants

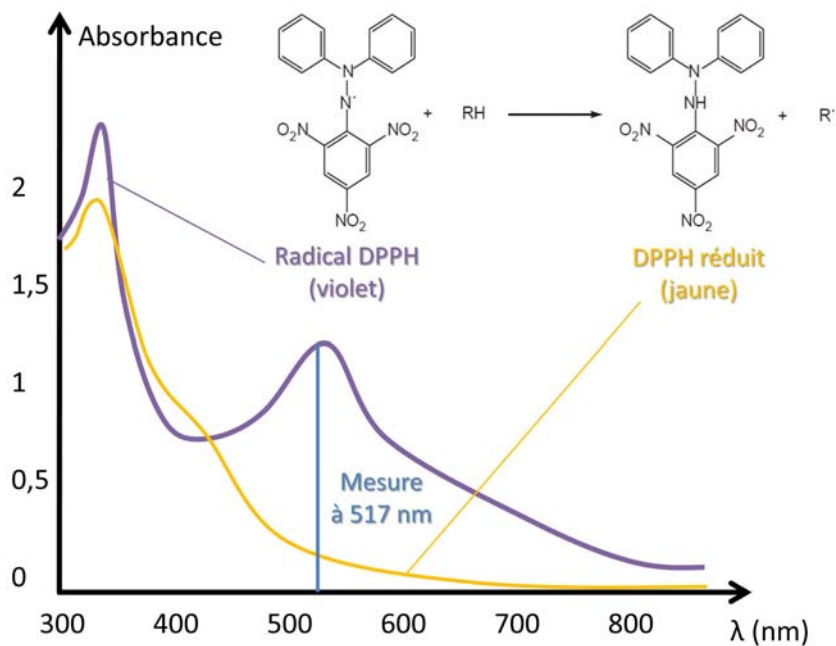


FIGURE 14.11 – Principe du test au DPPH

Il existe de nombreuses méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante d'un produit. Cependant, les antioxydants étant de nature variable, et les mécanismes d'oxydation étant très complexes, il est impossible de comparer les méthodes entre elles et d'établir une standardisation. La combinaison de différents résultats permet d'avoir une indication relativement précise de la capacité antioxydante d'un produit.

Lors d'un test au DPPH par exemple, l'échantillon à tester est mis en présence d'un radical libre, le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), dont la couleur bleue-violette est caractéristique. Les antioxydants présents dans l'échantillon le réduisent, ce qui entraîne une décoloration facilement mesurable par spectrophotométrie à 517 nm (voir figure 14.11). L'efficacité des antioxydants est alors exprimée en CI50, la concentration nécessaire pour réduire le DPPH de 50%.

Il est fréquent, lorsqu'on exprime l'efficacité d'un antioxydant, d'utiliser un antioxydant de référence, comme par exemple le Trolox (analogue hydrosoluble de la vitamine E). Dans la méthode TEAC (Trolox equivalent antioxidant capacity) l'activité antioxydante d'une molécule est déduite de sa capacité à inhiber le radical ABTS (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)). La capacité antioxydante en équivalent Trolox correspond à la concentration (mmol/L ou mg/L) de Trolox ayant la même activité qu'une concentration unitaire (1 mmol/L ou 1 mg/L) de substance à tester.

Références

Chapitre 1

- AUBRY, J.-M. et G. SCHORSCH (1999). "Formulation ; présentation générale". In : *Techniques de l'Ingénieur J2110* (cf. page 10).
- HARGREAVES, Tony (2003). *Chemical Formulation*. Royal Society of Chemistry.
- SCHORSCH, G. (2000). "La formulation : de l'art à la science du compromis". In : *Actualité chimique* 20-24.237 (cf. page 22).

Chapitre 2

- CABANE, Bernard (2003). "Formulation des dispersions". In : *Techniques de l'Ingénieur J2185*.
- DOUMEIX, Olivier (2011). *Opérations unitaires en génie biologique. 1 : les émulsions*. CRDP Aquitaine.
- DUNCAN, J.S. (1992). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Elsevier Science.
- ISRAELACHVILI, J. (1991). *Intermolecular and surface forces*. Academic Press.

Chapitre 3

- CABANE, Bernard (2003). "Formulation des dispersions". In : *Techniques de l'Ingénieur J2185*.
- DOUMEIX, Olivier (2011). *Opérations unitaires en génie biologique. 1 : les émulsions*. CRDP Aquitaine.
- DUNCAN, J.S. (1992). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Elsevier Science.

Chapitre 4

- BASSET, C. et Descheres I. (1991). "Recherche d'un système solvant d'un adhésif polychloroprène pour coller du polystyrène expansé". In : *Cahiers Formulation et Formation* 2, pages 35–46.
- HANSEN, C.M. (1967a). "The three dimensional approach to solubility I". In : *Journal of Paint Technology* 39.505.

- HANSEN, C.M. (1967b). "The three dimensional approach to solubility II". In : *Journal of Paint Technology* 39.511.
- (1967c). "The three dimensional approach to solubility III". In : *Journal of Paint Technology* 39.511.
- HILDEBRAND, J. (1949). *The solubility of nonelectrolytes*. Reinhold, New York.
- NAKACHE, E. (1994). "Prévision de la solubilisation par l'étude des paramètres de solubilité". In : *Cahiers Formulation et Formation* 4, pages 147–152.
- PATTON, T.C. (1979). *Paint flow and pigment dispersion*. Wiley-Interscience Publication.
- WICKS, Z., F.N. JONES et P. PAPPAS (1999). *Organic Coatings ; Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication.

Chapitre 5

- COUARRAZE, G. et Grossiord J.-L. (2000). *Initiation à la rhéologie*. Tec & Doc Editions.
- FABRE, P. et J. LALUET (1991). "La rhéologie, un outil indispensable pour la formulation actuelle". In : *Cahiers Formulation et Formation* 2, pages 55–116.
- PATTON, T.C. (1979). *Paint flow and pigment dispersion*. Wiley-Interscience Publication.

Chapitre 6

- COUARRAZE, G. et Grossiord J.-L. (2000). *Initiation à la rhéologie*. Tec & Doc Editions.
- DESCHERES, I. et H. GRONDIN (1994). "La rhéologie appliquée à la formulation de peinture". In : *Cahiers Formulation et Formation* 4, pages 14–26.
- FABRE, P. et J. LALUET (1991). "La rhéologie, un outil indispensable pour la formulation actuelle". In : *Cahiers Formulation et Formation* 2, pages 55–116.
- PATTON, T.C. (1979). *Paint flow and pigment dispersion*. Wiley-Interscience Publication.
- REEVE, P. et S. AMIGONI (2008). "La rhéologie, un outil précieux pour la formulation cosmétique". In : *Actualité Chimique* 323-324, pages 89–98.

Chapitre 7

- AHMED, Nehal S. et Amal M. NASSAR (2011). *Lubricating Oil Additives, Tribology - Lubricants and Lubrication*. Dr. Chang-Hung Kuo (Ed.)
- BOINOVICH, L. et A. EMELYANENKO (2011). "Wetting and surface forces". In : *Advances in Colloid and Interface Science* 165, pages 60–69.
- BRACCO, G. et B. HOLST (2013). *Surface science techniques*. Springer Science.
- GENNES, P.-G. de, F. BROCHARD-WYART et D. QUÉRÉ (2002). *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin.
- KATOH, K. et al. (2015). "Dynamic wetting behavior of a triple-phase contact line in several experimental systems". In : *Experimental Thermal and Fluid Science* 60, pages 354–360.
- KOOPAL, L.K. (2012). "Wetting of Solid Surfaces: Fundamentals and Charge effects". In : *Advances in Colloid and Interface Science* 179-182, pages 29–42.
- MEUNIER, J. et D. BONN (2001-2002). "Le mouillage dans tous ses états". In : *Images de la physique*, pages 56–63.
- MORTIER, R.M. et S.T. ORSZULIK (1997). *Chemistry and technology of lubricants*. Springer Science.
- QUÉRÉ, D. (2003). "Lois du mouillage et de l'imprégnation". In : *Techniques de l'ingénieur* J2140.

- SILVI, N. et V. DUSSAN (1985). "The rewetting of an inclined solid surface by a liquid". In : *Physics of Fluids* 28, pages 5–7.
- SZYMCZYK, K. et al. (2012). "Wettability, adhesion, adsorption and interface tension in the polymer/surfactant aqueous solution system. I. Critical surface tension of polymer wetting and its surface tension". In : *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 402, pages 132–138.
- TIMOFEEV, A. I. (2013). "To the Theory of Wetting". In : *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 58.7, pages 813–816.

Chapitre 8

- BROCK, T., M. GROOTEKLAES et P. MISCHKE (2002). *Manuel de technologie des peintures et vernis*. Eurocol.
- PATTON, T.C. (1979). *Paint flow and pigment dispersion*. Wiley-Interscience Publication.
- SWARAJ, P. (1996). *Surface coatings science and technology*. John Wiley & Sons.
- WICKS, Z., F.N. JONES et P. PAPPAS (1999). *Organic Coatings ; Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication.

Chapitre 9

- BROCK, T., M. GROOTEKLAES et P. MISCHKE (2002). *Manuel de technologie des peintures et vernis*. Eurocol.
- FIAUD, C. (1990). "Inhibiteurs de corrosion". In : *Techniques de l'ingénieur* cor1005.
- GIROIS, S. (2013). "Stabilisation des plastiques — Principes généraux". In : *Techniques de l'ingénieur* am3232.
- PENSÉ-LHÉRITIER, A.-M. (2014). *Conception des produits cosmétiques : la formulation*. Lavoisier Tec & Doc.
- RICHAUD, E. et J. VERDU (2011a). "Vieillessement chimique des polymères — Cinétique de dégradation". In : *Techniques de l'ingénieur* am3152.
- (2011b). "Vieillessement chimique des polymères — Mécanismes de dégradation". In : *Techniques de l'ingénieur* am3151.
- (2012). "Vieillessement chimique des polymères — Physicochimie de la stabilisation". In : *Techniques de l'ingénieur* am3153.
- SCHMID, E.V. (1998). *Durabilité des peintures extérieures*. Galvano Organo.
- SWARAJ, P. (1996). *Surface coatings science and technology*. John Wiley & Sons.

Chapitres 10 et 11

- CHRISMENT, Alain (1994). *Communiquer par la couleur*. 3C Conseil.
- DELCROIX, Gilbert et Marc HAVEL (1988). *Phénomènes physiques et peinture artistique*. EREC.
- LAOUT, J.-C. (2005). "Physico-chimie et matières pulvérulentes". In : *Techniques de l'Ingénieur* J2270.
- SÈVE, Robert (1996). *Physique de la couleur. De l'apparence colorée à la technique colorimétrique*. Masson (cf. pages 137, 138, 140).

Chapitre 12

KAUSCH, H.-H. (2001). *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. Presses polytechniques et universitaires romandes.

VERRIER, P. (1992). "Plastifiants". In : *Techniques de l'ingénieur* A3231-1.

ZARZYCKI, J. (1991). *Glasses and the vitreous state*. Cambridge university press.

Chapitre 13

ANCENAY, H. (1968). "Assemblages collés". In : *Techniques de l'ingénieur* B5540.

COGNARD, P. (1994). "Colles et adhésifs". In : *Techniques de l'ingénieur* A9825.

— (2001a). "Colles et adhésifs - Applications dans le bâtiment." In : *Techniques de l'ingénieur* C961.

— (2001b). "Colles et adhésifs - Caractéristiques et types." In : *Techniques de l'ingénieur* C960.

FORTIER, F. et S. CLOUET (2011). "Rubans adhésifs". In : *Techniques de l'ingénieur* BM7612.

KINLOCH, A.J. (1987). *Adhesion and adhesives*. Springer Science.

LEE, L.-H. (1991). *Adhesive bonding*. Springer Science.

SKEIST, I. (1990). *Handbook of adhesives*. Chapman & Hall.

Chapitre 14

DELARRAS, C. (2007). *Microbiologie pratique pour le laboratoire d'analyses ou de contrôle sanitaire*. Lavoisier Tec & Doc, Paris.

FERNANDEZ, X., F. MERCK et A. KERKUDO (2012a). "Conservateurs pour cosmétiques — Antioxydants et anti-UV". In : *Techniques de l'ingénieur* J2285.

— (2012b). "Conservateurs pour cosmétiques — Généralités et conservateurs antimicrobiens". In : *Techniques de l'ingénieur* J2284.

PENSÉ-LHÉRITIER, A.-M. (2010). *Formulation des produits et matériaux, concepts et applications*. Lavoisier Tec & Doc, Paris.