



HOGERE ZEEVAARTSCHOOL ANTWERPEN

**La microencapsulation
dans les peintures anticorrosion**

Antoine Marteaux

Mémoire présenté
pour l'obtention du titre de
Master en Sciences Nautiques

Promoteurs : Mr. Raf Meskens
Dr. Geert Potters
Année académique : 2020-2021

Avant-propos

Dans ce travail de fin de cycle, je vais présenter un sujet omniprésent dans le secteur maritime : la lutte contre la corrosion. J'associerai ce thème à une technologie émergente, la microencapsulation. L'objectif est de trouver un produit plus respectueux de l'environnement, innovant et performant afin de combattre au mieux ce phénomène naturel, d'une importance capitale dans notre milieu.

Remerciements

Je remercie mes promoteurs, les professeurs Raf Meskens et Geert Potters d'avoir cru en mon sujet de mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à mon père pour son aide précieuse, ainsi qu'à Madame Rouvreau de chez Ascotec pour ses conseils et ses recherches. Merci à Dow, Hexion, BYK, Chemours et Ascotec pour leur soutien.

Résumé

La corrosion est un sujet omniprésent dans le milieu maritime. Elle engendre des coûts astronomiques et cause un impact négatif sur l'environnement. Le but de ce travail est d'apporter une plus-value aux peintures anti-corrosion. Ce travail s'articule autour d'une technologie émergente, la microencapsulation. La microencapsulation améliore-t-elle les caractéristiques d'une peinture anti-corrosion ? Pour répondre à cette question, différentes peintures à base aqueuse ont été formulées et testées. Des comparaisons ont été réalisées avec et sans microcapsules. Les résultats de ces tests sont prometteurs. En effet, ce travail montre que les microcapsules apportent une meilleure protection du métal.

Abstract

Corrosion is an omnipresent subject in the maritime environment. Indeed, it generates astronomical costs and causes a negative impact on the environment. The aim of this work is to bring an added value to anti-corrosion paints. This work is based on an emerging technology, the microencapsulation. Does microencapsulation improve the characteristics of an anti-corrosion paint? To answer this question, different water-based coatings were formulated and tested. Comparisons were made with and without microcapsules. The results of these tests are promising. Indeed, the microcapsules provide a better protection to the metal.

TABLE DES MATIERES

<i>LISTE DES FIGURES</i>	<i>viii</i>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	<i>xi</i>
<i>LEXIQUE</i>	<i>xii</i>
<i>LISTE DES ABREVIATIONS</i>	<i>xiii</i>
<i>INTRODUCTION</i>	<i>1</i>
1 LA CORROSION ET SA PREVENTION	3
1.1 Le phénomène de corrosion	3
1.2 Moyens de protection contre la corrosion utilisée	5
1.2.1 La passivation	5
1.2.2 La protection cathodique	7
1.2.3 La formation d'oxyde métallique	8
1.2.4 Conception d'un revêtement organique	9
1.2.5 Fonctions des différentes couches de revêtement	10
2 LES RESINES EPOXY A BASE AQUEUSE	12
2.1 Les types de résines époxy	12
2.1.1 Les résines époxy de type 1	12
2.1.2 Les résines époxy de type 2	13
2.1.3 Les résines époxy de type 3	13
2.1.4 Les résines époxy de type 4	14
2.1.5 Les résines époxy de type 5	14
3 LA MICROENCAPSULATION	22
3.1 Principes et avantages de la microencapsulation	22
3.2 Techniques de microencapsulation rencontrées dans les revêtements anticorrosion	24
3.3 L'usage des microcapsules dans les revêtements anticorrosion	26

4	<i>LES TECHNIQUES D’EVALUATION DE L’EFFET ANTICORROSION</i>	31
4.1	Les tests de corrosion accélérée	31
4.1.1	Les tests climatiques constants	32
4.1.2	Les tests climatiques cycliques	33
4.2	La mesure du potentiel électrochimique	33
4.2.1	La spectroscopie d’impédance électrochimique (EIS).....	34
4.2.2	Les techniques électrochimiques avec haute résolution spatiale.....	35
4.3	Tests d’exposition à l’extérieur	38
5	<i>MATIERE ET METHODOLOGIE</i>	39
5.1	Détermination des composants organiques volatiles	39
5.2	Formulation des microcapsules	40
6	<i>FORMULATION DE LA PEINTURE EPOXY A BASE AQUEUSE DE REFERENCE</i>	41
6.1	Référence A	41
6.1.1	Matières premières	41
6.1.2	Matériel nécessaire	44
6.1.3	Procédure de formulation	44
6.1.4	Application.....	44
6.1.5	Résultats	46
6.2	Référence B	47
6.2.1	Matières premières	47
6.2.2	Procédure de formulation	48
6.2.3	Application.....	48
6.2.4	Résultats	49
6.3	Référence C	50
6.3.1	Matières premières	50
6.3.2	Procédure de formulation	51
6.3.3	Application.....	51

6.3.4 Résultats	52
6.4 Référence D	53
6.4.1 Matières premières	53
6.4.2 Procédure de formulation	54
6.4.3 Résultats	55
6.5 Référence E.....	56
6.5.1 Matières premières	56
6.5.2 Procédure de formulation	57
6.5.3 Application.....	57
6.5.4 Résultats	57
6.6 Référence F.....	59
6.6.1 Matières premières	59
6.6.2 Procédure de formulation	60
6.6.3 Application.....	60
6.6.4 Résultats	61
6.7 Référence G	62
6.7.1 Matières premières	62
6.7.2 Procédure de formulation	63
6.7.3 Application.....	63
6.7.4 Résultats	63
6.8 Comparaison	64
6.9 Test au brouillard salin	64
 7 FORMULATION D'UNE PEINTURE EPOXY A BASE AQUEUSE AVEC	
INHIBITEUR DE CORROSION ET AGENT AUTO-RÉPARANT NON ENCAPSULÉS..	
.....	65
7.1 Référence K	65
7.1.1 Matière première	65
7.1.2 Procédure de formulation	66
7.1.3 Application.....	67

7.1.4 Résultats	67
7.2 Test au brouillard salin	68
8 FORMULATION D'UNE PEINTURE EPOXY A BASE AQUEUSE AVEC DES MICROCAPSULES	70
8.1 Référence L.....	70
8.1.1 Matières premières	70
8.1.2 Matériel nécessaire	71
8.1.3 Procédure de formulation	71
8.2 Les microcapsules	72
8.2.1 Choix des inhibiteurs de corrosion	72
8.2.2 Choix des agents autoréparants.....	79
8.2.3 Association des inhibiteurs de corrosion et de l'agent autoréparant.....	83
8.2.4 Méthode d'encapsulation	88
8.2.5 Application.....	93
8.2.6 Procédure de tests.....	94
9 Comparaison des références G, K et L.....	96
CONCLUSION.....	98

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma de la corrosion du fer.	4
Figure 2 : Schéma d'une peinture multicouche et fonctions individuelles des couches.	11
Figure 3 : Échelle du test de dureté.....	15
Figure 4 : Comparaison de plaques époxy à base solvant et aqueuse après un test de 2000h dans un brouillard salin	16
Figure 5 : Occurrence des publications "Microcapsules in anti-corrosive coatings"	22
Figure 6 : Organisation "Microcapsules in anti-corrosive coatings"	23
Figure 7 : Structure de la mélamine Figure 8: Structure du résorcinol.....	24
Figure 9 : Schéma général des étapes menant à la production de microcapsules.....	25
Figure 10 : Structure du benzotriazole	29
Figure 11 : Cyclovoltammogrammes sur surfaces galvanisées ; (a) oxide natif ; (b1) surface de Zn propre - branche oxydée, (b2) branche réductrice	34
Figure 12 : Circuit équivalent EIS ;	35
Figure 13 : Vue schématique de la sonde Kelvin à balayage de hauteur régulée (HR-SKP)	36
Figure 14 : Vue schématique du test "Blister" (HR-SKP-BP).....	37
Figure 15 : Evolution du poids de la résine 6520-WH-53.....	42
Figure 16 : Evolution du poids de l'Epikure 6870 en fonction du temps	43
Figure 17 : Evolution du poids de l'Ascotran-H18 en fonction du temps.....	43
Figure 18 : Application avec la coating bar	45
Figure 19 : Référence A, phénomène de mud cracking	46
Figure 20 : Evolution du poids du Dowanol DPnB glycol ether	48
Figure 21 : Référence B.....	49
Figure 22 : Evolution du poids du Dowanol PPh en fonction du temps	51
Figure 23 : Référence C	52
Figure 24 : Evolution du poids du Dowsil 8590 en fonction du temps.....	54

Figure 25 : Référence D	55
Figure 26 : Référence E.....	58
Figure 27 : Evolution du poids de l'Optiflo H600 en fonction du temps	60
Figure 28 : Référence F	61
Figure 29 : Référence G	63
Figure 30 : Référence G après 220h dans un brouillard salin	64
Figure 31 : Référence K	68
Figure 32 : Référence K après 220 heures dans un brouillard salin	69
Figure 33 : Evolution du poids de l'Asconium 141S1/BG en fonction du temps.....	73
Figure 34 : Solubilité 10% d'Asconium-141S1/BG dans 90% d'H ₂ O	74
Figure 35 : Solubilité de 6% d'Asconium 141S1/BG dans 8% d'éthanol et 86% d'H ₂ O..	74
Figure 36 : Evolution du poids de l'Asconium 142DA/BG en fonction du temps.....	75
Figure 37 : Solubilité de 10% d'Asconium-142DA/BG dans 90% d'H ₂ O	75
Figure 38 : Solubilité de 6% d'Asconium-142DA/BG dans 8% d'éthanol et 86% d'H ₂ O	76
Figure 39 : Structure du mercaptobenzithiazole	76
Figure 40 : Solubilité de 10% de mercaptobenzithiazole dans 90% d'H ₂ O.....	77
Figure 41 : Solubilité de 6% de mercaptobenzithiazole dans 8% d'éthanol et 86% d'H ₂ O	77
Figure 42 : Structure du benzothiazole	78
Figure 43 : Solubilité de 10% de benzothiazole dans 90% d'H ₂ O	78
Figure 44 : Solubilité de 6% de benzothiazole dans 8% d'éthanol et 86% d'H ₂ O	79
Figure 45 : Evolution du poids de l'huile de lin en fonction du temps.....	80
Figure 46 : Solubilité de 10% d'huile de lin dans 90% d'H ₂ O.....	80
Figure 47 : Solubilité de 6% d'huile de lin dans 8% d'éthanol et 86% d'H ₂ O.....	81
Figure 48 : Evolution du poids de l'huile d'abrasin en fonction du temps.....	81
Figure 49 : Solubilité de 10% d'huile d'abrasin dans 90% d'H ₂ O	82
Figure 50 : Solubilité de 6% d'huile d'abrasin dans 8% d'éthanol et 86% d'H ₂ O.....	82

Figure 51 : Solubilité de l'Asconium-141S1/BG dans l'huile d'abrasin.....	83
Figure 52 : Solubilité de l'Asconium-141S1/BG dans l'huile de lin	84
Figure 53 : Solubilité de l'Asconium-142DA/BG dans l'huile d'abrasin.....	84
Figure 54 : Solubilité de l'Asconium-142DA/BG dans l'huile de lin.....	85
Figure 55 : Solubilité du mercaptobenzothiazole dans l'huile d'abrasin	85
Figure 56 : Solubilité du mercaptobenzothiazole dans l'huile de lin.....	86
Figure 57 : Solubilité du benzothiazole dans l'huile d'abrasin	86
Figure 58 : Solubilité du benzothiazole dans l'huile de lin	87
Figure 59 : Référence L après 220 heures dans un brouillard salin.....	94
Figure 60 : Evolution de la viscosité de la référence L en fonction du temps.....	95
Figure 61 : Comparaison entre la référence G, K et L.....	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Comparaison des peintures époxy à base aqueuse et solvant	15
Tableau 2 : Formulation de départ des peintures époxy à base aqueuse	17
Tableau 3 : Influence du ratio époxy/amine sur les performances	18
Tableau 4 : Evolution du cœur et de l'écorce des microcapsules.....	26
Tableau 5 : Principales méthodes de mesure de la corrosion	31
Tableau 6 : Formulation de la référence A.....	41
Tableau 7 : Formulation de la référence B.....	47
Tableau 8 : Formulation de la référence C.....	50
Tableau 9 : Formulation de la référence D.....	53
Tableau 10 : Formulation de la référence E.....	56
Tableau 11 : Formulation de la référence F.....	59
Tableau 12 : Formulation de la référence G.....	62
Tableau 13 : Matière première de la référence K.....	65
Tableau 14 : Formulation de départ de la peinture époxy à base aqueuse avec microcapsules.....	70
Tableau 15 : Récapitulatif solubilité.....	87

LEXIQUE

amine : composé organique dérivé de l'ammoniac.

curing agent : substance utilisée pour durcir une surface ou un matériau.

émulsion : mélange hétérogène de deux liquides non miscibles.

fongicide : substance propre à détruire les champignons microscopiques.

Immiscible : qui ne peut pas former avec un autre corps un mélange homogène.

In situ : dans son milieu naturel.

monomère : composé constitué de molécules simples.

polymérisation : union de plusieurs molécules identiques pour former une nouvelle molécule plus grosse.

silane : composé chimique de formule SiH_4 .

solution : état d'un corps dissous.

suspension : état d'un corps très divisé, mêlé à la masse d'un fluide sans être dissous par lui.

LISTE DES ABREVIATIONS

COV : composants organiques volatiles

E_{pot} : potentiel standard électrochimique

g : gramme

Pa s : Pascal par seconde

TA : température ambiante

μm : micromètre

V: volt

W: Watt

INTRODUCTION

Chaque année, 150 millions de tonnes d'acier sont détruites à cause de la corrosion, soit 5 tonnes chaque seconde, ce qui correspond à un quart de la production annuelle mondiale d'acier [1]. Cette statistique permet d'illustrer l'importance d'une protection efficace des métaux car la production d'acier nécessite énormément d'énergie. On estime que la production d'une tonne d'acier requiert 20 gigajoules, ce qui équivaut à la consommation d'un ménage pendant 18 mois [1].

Un acier plus durable permettrait également d'éviter les dépenses dues à l'entretien et au remplacement. Selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion (OMC), le coût de la corrosion représente 3 à 4 % du PIB des pays développés [1].

Actuellement la peinture à base solvant est le moyen le plus utilisé dans le secteur maritime [2] pour protéger les métaux de cette réaction d'oxydation. La peinture présente des avantages par rapport à d'autres moyens de protection comme l'acier inoxydable. Elle est moins coûteuse, esthétique et facile à appliquer et réappliquer. Si aujourd'hui les revêtements à base de solvant, et particulièrement les résines « époxy », sont de loin les plus utilisés en applications marines, c'est plus souvent par conservatisme que pour des raisons de performances [3].

Ces dernières années, de nouvelles techniques comme la microencapsulation ont émergé sur le marché des peintures afin de les rendre « intelligentes ». Le principe consiste à apporter, au cours du temps ou lors d'un accident mécanique comme une rayure, une libération contrôlée de principes actifs autoréparants. Ce qui permet de maintenir plus longtemps la protection apportée par les peintures. D'autre part, les microcapsules les plus performantes sont réalisées en milieu aqueux par coacervation et polymérisation interfaciale et sont donc directement formulables dans des revêtements à base aqueuse. De cette manière, elles présentent une facilité d'usage et un meilleur coût. La microencapsulation permet ainsi d'augmenter significativement la compétitivité des

revêtements aqueux sur les revêtements à base de solvant aux niveaux technique, écotoxicologique et financier.

C'est pour ces raisons que ce mémoire mettra l'accent sur les peintures à base aqueuse car, malgré qu'elles soient aujourd'hui largement minoritaires dans les applications marines, elles représentent inévitablement, de par leur faible contenu en composés organiques volatiles (COV), l'avenir de la protection anticorrosion en milieu marin.

1 LA CORROSION ET SA PREVENTION

1.1 Le phénomène de corrosion

La corrosion est la conséquence d'un milieu corrosif ou de substances corrosives [3,4]. Elle affaiblit le matériau par transformation chimique. Les électrons des couches électroniques externes des métaux sont faiblement liés à leurs noyaux et ils peuvent facilement en être arrachés. Les atomes des métaux sont alors transformés en ions positifs. Les électrons arrachés aux atomes s'agglomèrent entre ces ions positifs et constituent un « nuage » ou « gaz » électronique qui assure la cohésion de l'ensemble. En principe, tous les métaux sont sujets à la corrosion due à la libre disponibilité de leurs électrons à la surface extérieure de leur structure cristalline. La vitesse de corrosion dépendra de la facilité qu'a le métal à libérer ses électrons ; en d'autres termes, la rapidité avec laquelle il s'oxyde. Cela dépend du potentiel électrochimique du métal employé, qui caractérise sa facilité à s'oxyder. Au plus un métal est oxydable et donc influencé par la corrosion, au plus faible est son potentiel standard électrochimique (E_0) [4]. Au contraire, les métaux nobles ont des potentiels standards électrochimiques élevés. La corrosion comporte généralement la réaction entre un métal et des éléments ou des mélanges non-métalliques tels que la vapeur d'eau, l'oxygène et le chlore. Plus particulièrement le fer en présence d'oxygène et d'eau subira le schéma de corrosion suivant :

Corrosion = oxydation néfaste

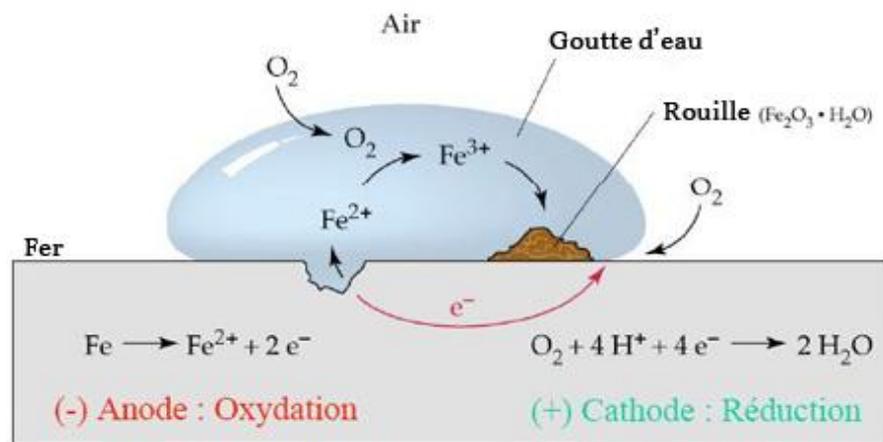


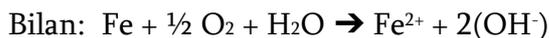
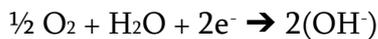
Figure 1: Schéma de la corrosion du fer

Source : Intra-Science [5]

Réaction d'oxydation anodique (augmentation de l'étage d'oxydation du Fe de 0 à 2) :



Réaction d'oxydation cathodique (diminution de l'étage d'oxydation de O₂ de 0 à -2) :



Plus spécifiquement, la corrosion électrochimique se produit dans les liquides ou les électrolytes (conducteurs de l'électricité). C'est le cas de l'eau ordinaire, de l'eau de mer, des acides et d'autres réactifs chimiques. Des conditions chaudes et humides accélèrent également la corrosion.

Le métal sert d'anode, c'est-à-dire qu'il est la source des électrons libres qui sont libérés lors de la dissolution des atomes métalliques. Ceux-ci sont oxydés en cations métalliques (par exemple Fe²⁺) dans la première réaction, et la quantité équivalente correspondante d'électrons est mise à disposition pour la seconde réaction [6]. En cas de corrosion

atmosphérique, ces électrons passent par l'interface vers la solution environnante, où ils sont consommés pour la réduction de l'oxygène. Si l'une ou l'autre des branches de réaction est ralentie efficacement, l'apparition et le développement de la corrosion peuvent être largement retardés. Au bilan, on observe que la corrosion augmente le pH du milieu [7].

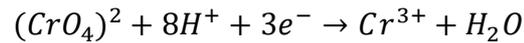
1.2 Moyens de protection contre la corrosion utilisée

L'inhibition de la corrosion peut être obtenue par la formation d'une barrière physique qui l'isole soit électriquement, c'est-à-dire empêche la transition des électrons du métal vers l'électrolyte environnant, soit mécaniquement, en bloquant l'accès direct de l'électrolyte ou de l'oxygène vers la surface métallique [8]. En théorie, une peinture qui empêcherait totalement l'accès de l'oxygène au métal garantirait une protection 100% efficace.

1.2.1 La passivation

La passivation implique généralement la formation d'une couche dense d'oxyde métallique. L'oxyde métallique contient le plus souvent des ions dissous du substrat. Les couches d'oxydation peuvent servir de barrières anticorrosives efficaces pour le métal brut, mais du point de vue des surfaces techniques, il est souvent souhaitable de créer une couche de passivation plus uniforme et contrôlée afin de mieux préserver l'aspect et les caractéristiques de la surface. Pour ce faire, il est nécessaire d'enlever le film d'oxydation natif et de le remplacer par un film similaire dans des conditions contrôlées, avec des caractéristiques améliorées, par exemple, une épaisseur uniforme, une porosité plus faible, une meilleure transparence et/ou une résistance électrique supérieure [8].

Les produits chimiques contenant du chromate ont été très couramment utilisés pour la production de couches passivantes, en raison du pouvoir oxydant très élevé de l'ion chromate en milieux acides. Il en résulte une réaction d'oxydoréduction superficielle très rapide, formant une couche d'oxyde mixte insoluble et très dense de Cr^{3+} et de substrat métallique. A la cathode, c.-à-d. là où se déroule la réaction de réduction, ce système est décrit par cette équation :



Son potentiel standard électrochimique est $E_{pot} = 1.195 \text{ V}$

Sous un revêtement organique, la situation est plus compliquée car il faut y assurer une bonne adhérence au moyen d'un pré-traitement de conversion. Ce dernier doit former des couches chimiquement liées insolubles dans l'eau dans des conditions de changement de pH induites par le processus de corrosion. En effet, la réduction de l'oxygène génère des hydroxydes (OH^-) qui augmentent le pH du milieu. Bien que ces ions puissent être à nouveau consommés par la précipitation continue des oxydes, une alcalinité locale et temporairement élevée peut se produire.

La résistance à la corrosion durable assurée par la passivation au chromate est également due à un effet auto-cicatrisant, généralement attribué aux ions chromate résiduels qui sont incorporés dans la couche d'oxyde. En cas d'endommagement mécanique de la couche de passivation, ces ions chromate sont disponibles pour une réaction de passivation rapide à l'emplacement métallique nouvellement exposé. D'autres anions peuvent également servir d'oxydants puissants pour les métaux, comme le ferrate d'oxo-anions, le (pré)manganate, le molybdate, le tungstate ou le vanadate, qui sont considérés comme des substituts possibles au chromate [8].

1.2.2 La protection cathodique

La protection cathodique est basée sur un principe électrochimique qui consiste à former une pile dans laquelle le métal à protéger (cathode) est placé dans un milieu d'immunité. En fait, c'est le système de protection qui va fournir les électrons nécessaires à la réduction de l'agent oxydant (dioxygène et/ou proton).

Il existe deux façons de fournir des électrons.

La première se fait à l'aide d'un générateur, on parle alors de protection par courant imposé. Il est dans ce cas facile d'optimiser et de régler la demande énergétique de l'anode. Cette technique sera souvent utilisée à bord des navires [3].

La deuxième méthode pour fournir des électrons consiste en un couplage galvanique entre le métal à protéger et une anode constituée d'un métal moins noble tel que le zinc (Zn). En effet le Zn a un $E_{\text{pot}} = -0,76$ V alors que le Fe a un $E_{\text{pot}} = -0,44$ V et donc se corrodera plus rapidement que le Fe. On parle d'anode sacrificielle car celle-ci se dissout pour fournir les électrons nécessaires. L'utilisation du zinc en poudre est très courante, notamment dans les formulations de primaires de 50 μm d'épaisseur et plus^{3,8}.

L'inconvénient de cette technique réside dans le dégagement d'hydrogène sur la surface métallique. Ce dégagement peut mener à une faiblesse de certains alliages et induire le décollement des peintures et revêtements organiques.

A bord des navires, la protection cathodique est combinée avec un revêtement organique afin de garantir une protection suffisante. Le revêtement organique permet de réduire la surface de la structure exposée et donc de réduire la demande en électrons (courant de protection). La protection cathodique vient palier les défauts des parties endommagées du revêtement en protégeant les zones mises à nu. Sur certaines coques de navires recouverte de peinture époxy avec une couche de finition anti-salissures (antifouling), des anodes de zinc sont disposées à des endroits spécifiques afin d'assurer une meilleure

répartition du courant. Les zones à risques sont la proue (dû aux frottements mécaniques des vagues et du vent) et la poupe, où des couplages galvaniques peuvent apparaître [3].

Lors d'une association entre une protection cathodique et un revêtement, il est primordial que la peinture soit compatible à une telle protection, car le revêtement doit résister à une alcalinisation du milieu [3].

1.2.3 La formation d'oxyde métallique

La formation d'oxyde métallique se base sur le principe de passivation. L'oxyde de métal précipite à la surface du substrat et forme une barrière physique. Cette barrière peut uniquement être pénétrée par de l'oxygène ou des ions, réduisant ainsi l'accès de ces matériaux au métal de base [8].

De nombreux oxydes de métaux de transition et de métaux du groupe principal supérieur (métaux alcalins et métaux alcalino-terreux) ont des propriétés semi-conductrices, ce qui signifie que les électrons de la bande de valence peuvent être promus dans la bande conductrice par un apport d'énergie relativement faible. La conductivité augmente avec la température. Cet écart d'énergie est une caractéristique de chaque substance. Une meilleure résistance à la corrosion d'un revêtement d'oxyde est obtenue avec l'élargissement de l'écart d'énergie [8].

Une approche pour rationaliser cet effet est la stabilité de perspective des produits de corrosion dans des conditions alcalines, comme c'est le cas sous le régime de réduction de l'oxygène. Le MgO et le $Mg(OH)_2$ sont insolubles dans les alcalins et donc procurent une barrière de protection stable. De tels revêtements d'oxyde natif se développent sur le zinc, l'aluminium, le magnésium ou le chrome, en incorporant parfois aussi des ions carbonate provenant du dioxyde de carbone atmosphérique [8].

La plupart des oxydes et des hydroxydes sont instables lorsqu'ils sont en contact avec des électrolytes contenant du chlorure. Le chlorure peut remplacer l'oxygène dans le réseau cristallin, de sorte qu'il se forme un mélange de chlorure d'hydroxyde et d'oxychlorure qui sont connus comme des intermédiaires dans le processus de dissolution, ce qui entraîne souvent une corrosion locale (piqûres). Les pigments d'hydrotalcite agissent comme des capteurs de chlorure en raison de leurs propriétés d'échange d'ions. On sait aussi que les composés du calcium interceptent le chlorure résiduel dans les accouplements pour les feuilles d'emballage en polyalkylène. On peut s'attendre à un effet similaire des composés calciques dans les revêtements organiques pour métaux [8].

1.2.4 Conception d'un revêtement organique

Les revêtements organiques sont définis comme des matériaux liquides, pâteux ou pulvérulents transparents ou opaques présentant des propriétés décoratives, protectrices et techniques spécifiques. Une peinture organique est un système comprenant des filmogènes organiques, des solvants (si le produit est liquide, de l'eau par exemple), des pigments, des enduits et une série d'additifs [8].

Bien que la réticulation d'un revêtement rend un réseau macroscopiquement infranchissable, à l'échelle moléculaire, tout film polymère reste dans une certaine mesure pénétrable par le dioxygène et les électrolytes, en raison de leurs petites tailles. L'absorption d'eau ou d'humidité dans les revêtements organiques est considérée comme une caractéristique importante. Cette absorption provoque des changements de densité et des propriétés diélectriques des films polymères. Ces changements vont mener à une expansion de l'épaisseur du revêtement. L'absorption de l'eau est influencée par la structure moléculaire du polymère. Les résines les plus utilisées en marine, les résines époxy et les polyuréthanes ont une mauvaise imprégnation de l'eau et de l'humidité. Ce taux d'absorption sera accéléré lorsqu'on s'approche du point de rosée. Un revêtement

élastique permettra une meilleure pénétration de l'eau dans le revêtement. L'eau étant un support électrolytique, sa présence est liée à la facilité avec laquelle les ions dissous pénètrent à travers un revêtement, où ils peuvent s'accumuler et finalement provoquer la dégradation du film polymère et la corrosion du substrat métallique [8]. L'augmentation de l'épaisseur du film est une mesure possible pour améliorer cette situation. L'objectif est d'avoir un revêtement épais et dur (inélastique) et donc d'optimiser la réticulation. A cet égard les résines époxy sont les plus performantes ce qui explique leur domination en applications marines.

Une autre stratégie est d'utiliser des nano particules de dioxyde de titane (TiO_2) ou de phosphate de zinc, des pigments naturels en feuillets (argile) ou synthétiques (hydrotalcites) afin de rendre la pénétration de l'eau et de l'humidité plus longue et difficile à travers la peinture [8].

1.2.5 Fonctions des différentes couches de revêtement

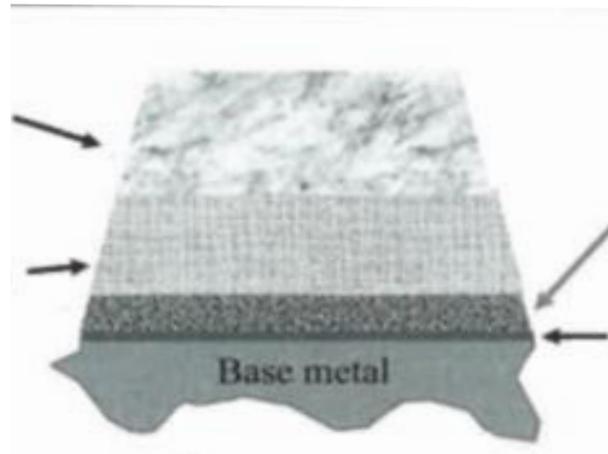
Les systèmes de revêtements organiques industriels se composent d'un revêtement de conversion et d'un revêtement de peinture monocouche ou multicouche. Tout revêtement est conçu pour combiner un ensemble de caractéristiques variées adaptées à l'utilisation finale. Dans de nombreux cas, on utilise des systèmes de peinture à deux ou trois couches qui comprennent une couche d'apprêt (primer) qui améliore l'adhérence, un revêtement facultatif (base coat) et une couche de finition (top coat). En plus de la protection anti-corrosion, les revêtements organiques apportent donc la résistance aux produits chimiques, aux rayures, à la chaleur et aux UV. Ils sont également garants de l'adhérence sur le substrat et entre les différentes couches, et apportent l'esthétique par leur couleur et leur brillance [8].

Topcoat

Couleur, brillance,
résistance chimique
et mécanique,
résistance aux UV

Intermédiaire

Barrière de diffusion



Primer

Adhésion couche intermédiaire,
inhibition

Revêtement de conversion

Adhérence au substrat,
inhibition

Figure 2: Schéma d'une peinture multicouche et fonctions individuelles des couches

Source : Anticorrosive Coatings [6]

Généralement le « primer » fournit l'adhérence et une protection à la corrosion supplémentaire. Le « base coat » apportera la couleur et la protection anticorrosion et UV tandis que la couche de finition (top coat) procure une résistance chimique et aux rayures ainsi que la brillance [8].

2 LES RESINES EPOXY A BASE AQUEUSE

2.1 Les types de résines époxy

Les résines époxy (basées sur la diglycidyl éther de bisphénol A) étaient déjà commercialisées il y a près de 60 ans. Il a été établi que ces résines étaient efficaces pour des applications en contact direct avec le métal, contre la corrosion et les produits chimiques. C'est pourquoi ces époxyes ont été utilisées massivement comme des primers haute performance pour les surfaces métalliques. A titre d'exemple, pratiquement chaque voiture fabriquée dans le monde aujourd'hui est d'abord recouverte d'une couche primaire à base d'époxy, qui lui fournit une résistance exceptionnelle à la corrosion. Les résines epoxy les plus répandues aujourd'hui sont celles à base de bisphenol A. Historiquement, la plupart des apprêts époxy, en particulier ceux utilisés dans les applications à température ambiante, sont à base solvant. Ainsi, bien qu'elles fournissent une excellente performance, elles ont l'inconvénient de rejeter un taux de COV relativement élevé. Il y a environ 30 ans, les chimistes ont commencé à formuler de résines époxy en phase aqueuse et des durcisseurs qui contiennent moins de COV que les époxy à base de solvant [6].

Le problème technique qui est survenu est que les résines époxy à base de bisphénol A sont plutôt hydrophobes, et ne se dispersent pas facilement dans l'eau. Par conséquent, des agents de surface ont été développés afin de disperser ces résines dans l'eau [6].

2.1.1 Les résines époxy de type 1

La première génération de résines époxy (type 1) sont des résines époxy liquides, dispersées dans l'eau en utilisant des agents de surfaces appropriés. Les durcisseurs sont

souvent des amines solubles dans l'eau. Généralement, les durcisseurs sont salés avec un acide afin d'améliorer leur solubilité dans l'eau. L'utilisation de surfactants et d'amines solubles dans l'eau donnent un revêtement relativement hydrophile. En tant que tels, ils ne fournissent pas une bonne résistance à la corrosion lorsqu'ils sont appliqués aux substrats métalliques. Cependant, ils sont très utiles lorsqu'ils sont appliqués sur des supports non métalliques, tels que des revêtements de sol ou des maçonneries. Les revêtements formulés avec ces matériaux peuvent atteindre zéro COV [6].

2.1.2 Les résines époxy de type 2

Les résines époxy de type 2 sont des dispersions de résines solides dans de l'eau. Celles-ci nécessitent généralement l'utilisation de cosolvants lors du processus de formation du film. Il en résulte que des niveaux de COV très faibles sont plus difficiles à réaliser. Les amines solubles dans l'eau sont généralement utilisées comme agents de traitement. La performance du système de type 2 est améliorée par rapport au type 1. Cela est dû en grande partie grâce à la réduction des curing agents. Les curing agents forment la partie la plus hydrophile du système. Cependant, la résistance à la corrosion est encore faible (par rapport aux revêtements époxy à base de solvant), de sorte qu'ils n'étaient utilisés que pour les métaux légers ou pour les substrats non métalliques [6].

2.1.3 Les résines époxy de type 3

La prochaine génération (type 3) est un époxy liquide ou solide et une dispersion à fonction carboxyle dispersion acrylique. Ce type de système offre une meilleure résistance aux intempéries, tout en étant plus résistant au jaunissement et au farinage (chalking) par rapport à la norme des systèmes époxy. Cependant, ces revêtements ne présentent pas une excellente résistance à la corrosion sur des substrats de métal. Ils sont donc très utiles pour les top coats [6].

2.1.4 Les résines époxy de type 4

Les résines époxy à base d'eau de type 4 sont liquides ou émulsions liquides durcis avec des dispersions d'amines. Celles-ci donnent de bonnes performances sur les sols ou la maçonnerie, mais donnent de faibles performances sur le métal. Pendant 25 ans, l'époxy en phase aqueuse était représentée par un ou plusieurs de ces 4 premiers types de systèmes. Aucun d'entre eux ne donne une protection contre la corrosion sur le métal aussi bonne que l'époxy à base de solvant. Le mythe s'est donc développé selon lequel il n'est pas possible de formuler des revêtements époxy qui seront aussi performants que des systèmes à base de solvants. Le fait que les agents surfactants hydrophiles sont nécessaires pour disperser les résines époxy et les curing agents dans l'eau a fourni la justification technique nécessaire pour entretenir ce mythe [6].

2.1.5 Les résines époxy de type 5

La dernière génération d'époxy à base aqueuse a été développée à partir de la résine de type 1 (dispersion époxy solide), d'un adduit hydrophobe, d'un curing agent ainsi que d'amines. Les deux composants utilisent un agent de surface non ionique qui a déjà réagi dans les composants époxy et amine [6].

Les époxys ou les polyépoxydes sont fabriqués après une polymérisation de monomère d'époxyde avec un durcisseur. Dans les revêtements marins, ce durcisseur sera généralement des amines. Aujourd'hui, il existe des peintures époxys à base aqueuse ou à base de solvant.

Les peintures à base de solvant sont généralement considérées comme plus robustes et plus efficaces, ce qui explique leur domination dans les applications plus exigeantes, comme le milieu de la marine. Cependant, des développements récents ont montrées que

des peintures à base aqueuse peuvent avoir un rendement au moins équivalent (Tableau 1) [6].

Tableau 5: Comparaison des peintures époxy à base aqueuse et solvant

Source : Anticorrosive Coatings [6]

Caractéristiques	Epoxy à base aqueuse	Epoxy à base solvant
Volatile Organic Compound (livre par gallon)	1.02	3.7
Temps de séchage (heures)	4	8.5
24h pencil hardness (dureté à la rayure)	2B	4B
12 jours pencil hardness*	H	F
Impact (Dir./ Rev) in-lb	140/140	160/160
1000 h brouillard salin	8F-6F	6F
Immersion dans l'eau à 25°C	>250	>250
Résistance aux solvants (Méthyle Ethyle Cétone)	>300	>300

La figure 3 représente l'échelle du test de dureté. Ce test permet de déterminer la dureté d'un revêtement. Il s'effectue en appuyant fermement un crayon d'une certaine dureté comprise entre 10B et 10H selon un angle de 45 degrés. Le résultat du test est déterminé par le crayon le plus dur qui ne laisse aucune marque permanente sur la peinture.

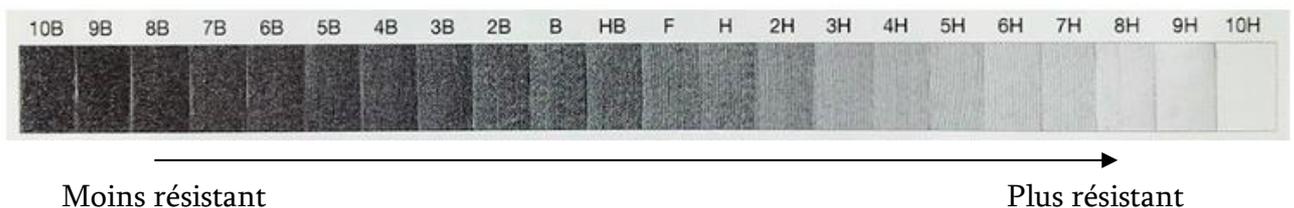


Figure 3: Échelle du test de dureté

Source : Ceramic Coating Hardness [9]

L'époxy à base aqueuse procure un séchage et donc une dureté plus rapide, un meilleur résultat au brouillard salin et moins de composés organiques volatiles (COV) que l'époxy à base solvant. D'autres tests comme la résistance aux impacts, l'immersion dans l'eau, la résistance aux solvants donnent des résultats identiques.

Un test de 2000 heures dans un brouillard salin [6] (Figure 4) a été réalisé afin de comparer les peintures époxy à base de solvant et aqueuse. Le résultat est sans équivoque : la peinture à base aqueuse obtient les meilleures performances [6].



Figure 4 : Comparaison de plaques époxy à base de solvant et aqueuse après un test de 2000 h dans un brouillard salin

Source : Anticorrosive Coatings [6]

Les revêtements époxy à base aqueuse sont des produits bi-composants, c.-à-d. qui comprennent une part A et une part B. La part A, appelée « base », comporte le liant (la résine époxy elle-même), des solvants, des pigments et des additifs. La part B, dite « catalyseur » comprend le catalyseur de réticulation, aussi appelé « durcisseur » et, optionnellement, des additifs comme des stabilisateurs. Le tableau 2 donne un exemple d'une formulation époxy à base aqueuse de type 5 [6] .

Tableau 6 : Formulation de départ des peintures époxy à base aqueuse

Source : Anticorrosive Coatings [6]

Produit	Vernis Blanc	Primaire blanc	Primaire rouge
Part A			
Dispersion de résine époxy	13,54 %	31,25 %	31,25 %
Dipropylène glycol éther n-butylique	2,8 %		1,73
Propylène glycol éther phenyl	2,8 %	3,19 %	
Propylène glycol éther methyl			1,73
Glucidyléther de l'acide néodéconoïque	1,22 %		
Agent mouillant	0,24 %		1,73
Agent antimousse	0,37 %	0,31 %	0,32 %
Dioxyde de titane rutile	24,24 %	10,42 %	
Oxyde d'ion rouge			7,63 %
Métasilicate de calcium		10,42 %	10,17 %
Sulfate de baryum		6,98 %	7,63 %
Pigments anti-corrosion		9,86 %	10,17 %
Silice-alumine céramique			4,07 %

Muscovite mica		0,73 %	2,04 %
Dispersion de résine époxy	35,31 %	15,4 %	11,7 %
Agent épaississant	0,5		
Promoteur d'adhérence	0,88 %	0,89 %	
Eau	18 %	10,54 %	11,75 %
Total	100 %	100 %	100 %
Part B			
Agent durcisseur à base d'amine	97,8 %	98,58 %	98,90 %
Additif de rouille instantanée	2,2 %	1,42 %	1,1 %
Total	100 %	100 %	100 %

Le ratio d'hydrogène d'amines doit être respecté car cela tend à optimiser la réticulation. Si on augmente le ratio de l'agent durcisseur, il en résulte un séchage plus rapide, une dureté plus importante dans les 24h, ainsi qu'une augmentation de la résistance aux impacts et aux solvants. Par contre, en diminuant le ratio d'amines, la résistance au brouillard salin et à l'immersion dans l'eau sera meilleure car les amines sont hydrophiles et attirent l'eau à l'intérieur du revêtement [6].

Tableau 7 : Influence du ratio époxy/amines sur les performances

Source : Anticorrosive Coatings [6]

Augmenter le taux d'époxy par rapport à l'agent durcissant permet d'améliorer	Augmenter l'agent durcissant par rapport à l'époxy permet d'améliorer
Résistance à l'acide	Vitesse de durcissement (réticulation)
Résistance à l'eau	Brillance
Résistance à l'humidité	Adhérence

Résistance à la corrosion	Résistance aux solvants
Temps de vie du mélange (Pot life)	Résistance aux taches

Le problème des peintures époxy à base aqueuse est que la durée de vie de la peinture après l'avoir mélangée avec le durcisseur (pot life) est parfois difficile à juger lors de l'application. La température à laquelle la peinture est appliquée est très importante. Si on peint dans un environnement ou sur une surface trop froide ($< -6^{\circ}\text{C}$), la peinture peut geler. Elle deviendra plus visqueuse et la dispersion sera moins bonne. Une solution est d'ajouter un cosolvant dans le mélange afin d'abaisser le point de gelée. Ce qui provoquerait un autre avantage puisque le cosolvant améliore la coalescence.

Des agents anti-mousses sont incorporés dans les peintures époxy afin d'éviter la formation de mousse et de bulles d'air lors des étapes de fabrication. Une proportion de 0.5% d'anti-mousses par volume de peinture est conseillée. Les anti-mousses efficaces sont habituellement composés à base de silicone ou d'huile.

Un catalyseur est ajouté afin d'accélérer la dureté minimale et pour atteindre rapidement une résistance à l'eau ou au solvant. Néanmoins, le pot life va diminuer car la réaction sera plus rapide suite à la présence du catalyseur [6].

Des « flashs rusts » inhibiteurs sont joints dans l'intention d'éviter toute corrosion rapide lors de l'application de la peinture. Ce phénomène apparaît lorsque la peinture époxy est appliquée dans des conditions d'humidité importante et encore plus lorsque le métal est à nu après un sablage. Cela peut également être un problème si les peintures à base aqueuse sont appliquées lors de conditions atmosphériques fraîches et humides, car l'eau se libère lentement de la pellicule de séchage [6].

Les promoteurs d'adhérence tel que des silanes époxy, amino et acrylo fonctionnels apportent une bonne adhésion sur l'aluminium et sur l'acier laminé à froid. De plus, ils

accélèrent le durcissement ainsi que la résistance à la corrosion. Cependant, ils sont moins efficaces sur l'acier sablé ou phosphaté. La structure chimique des additifs est importante. L'époxytriéthoxysilane ou le diéthoxyméthylsilane donnent la meilleure stabilité dans les pots (shelf stability). Un taux trop grand (>3%) d'époxy silane par poids de résine époxy peut causer une surface en peau d'orange (orange peel) [6].

Les agents anti-rayures ou glissants permettent d'augmenter la résistance à l'abrasion. Les silicones sont utilisés à cet effet [6].

Les bactéries, la moisissure et les algues peuvent attaquer les peintures à l'eau. Les bactéries attaquent les latex parce qu'elles se nourrissent des agents épaississants à base de cellulose. Pour prévenir une telle attaque, les formulateurs de latex y ajoutent des fongicides. En ce qui concerne la croissance des moisissures sur le revêtement sec, les systèmes époxy sont plus résistants à ce type d'attaque en raison de leur plus grande dureté et de leur faible teneur en "huile". Pour ces raisons, les fongicides ne sont généralement pas utilisés dans les formulations d'époxy en phase aqueuse.

Les agents épaississants sont utilisés pour maintenir la stabilité des composants. Cette stabilité exige généralement que la viscosité de chaque composant soit supérieure à environ 65 KU (Krebs unit, unité de viscosité) à 25°C pendant 12 mois minimum. De nombreux agents épaississants couramment utilisés dans les revêtements de latex ne conviennent pas aux peintures époxy à base aqueuse parce qu'ils contiennent de l'ammoniac ou d'autres amines. Ces agents réagiront avec les groupes époxy, provoquant une augmentation extrême de la viscosité, la formation de gel, la coagulation et l'arrachement des pigments.

Les agents dispersants sont généralement nécessaires pour enrober le pigment et en réduire la demande en huile. Si ce n'était pas le cas, celui-ci pourrait absorber des tensioactifs époxy et/ou des co-solvants qui affecteraient la stabilité et la brillance. Les dispersants anioniques sont souvent utilisés dans les formulations de latex. Cependant,

les dispersants ioniques doivent être évités dans les systèmes époxy aqueux car ils peuvent causer la formation de gel, une brillance affaiblie, une dureté réduite et une résistance à l'eau amoindrie. Les dispersants non ioniques sont fortement recommandés pour les époxy à haute teneur en eau. Cependant, ils contribuent, de par leur caractère hydrophile, à attirer l'eau dans le revêtement et donc à diminuer les performances anticorrosion. La manière la plus utilisée est de disperser les pigments dans la résine époxy à base d'eau. Pour que ces derniers soient performants dans les peintures époxy à base aqueuse, ils doivent avoir une faible adsorption à l'eau et à l'huile, une faible teneur en sel soluble et un faible caractère ionique afin d'attirer le moins possible l'eau dans le film protecteur. Ils doivent également présenter différentes tailles et formes afin de former un film le plus compact, et donc le plus imperméable, possible.

Les formules anticorrosives contiennent des pigments anticorrosifs tel que le chromate et le phosphate de Zn. Ce dernier protège mieux l'acier. Leur efficacité dépend de leur pureté, de leur solubilité, de leur morphologie, du type d'ion, de leurs interactions avec le liant et les autres pigments, avec le substrat et, bien sûr, avec l'environnement⁶. Ils doivent avoir une solubilité dans l'eau acceptable, avec un pH supérieur à 6.

Un bon pigment anticorrosion ne doit être ni trop ni pas assez soluble, sinon cela pourrait mener à une défaillance prématurée du revêtement. Il faut donc trouver le bon équilibre.

3 LA MICROENCAPSULATION

3.1 Principes et avantages de la microencapsulation

La microencapsulation est définie comme un ensemble de techniques qui permettent d'obtenir des particules individualisées enfermant un principe actif dont la taille s'échelonne entre 1 et 1000 micromètres (μm). Le terme capsule fait généralement référence à des particules ayant un cœur liquide et le terme de sphères à des particules ayant un cœur solide [7]. La microencapsulation est une technologie née fin des années 50 et qui est utilisée depuis de nombreuses années. Ce principe est bien plus ancien que l'Homme lui-même. Car sans l'existence de membranes permettant le confinement des molécules vitales au sein des cellules et des différents organites (mitochondries, par exemple) la vie ne serait jamais apparue sur Terre. L'homme ne fait donc qu'imiter la nature afin d'élaborer des structures innovantes permettant d'isoler, de protéger ou de structurer des principes actifs. Le principe actif peut se trouver sous forme de solution, d'une suspension ou d'une émulsion. Il est intéressant de constater que la microencapsulation est un sujet de recherche en pleine expansion dans les revêtements anticorrosifs (Figure 5).

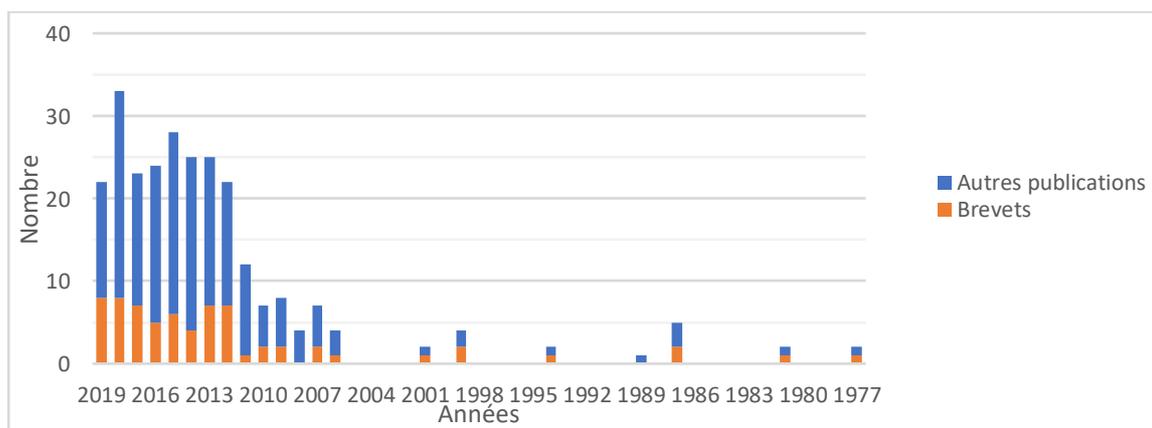


Figure 5 : Occurrence des publications « Microcapsules in anti-corrosive coatings »
Source : Scifinder (Mai 2019)

Depuis l'année 2007, on observe une augmentation significative des brevets et d'autres publications concernant la microencapsulation dans les peintures anticorrosion. Ces dernières ne sont pas exclusivement utilisées en marine mais également en automobile et en aéronautique, où l'aluminium est le substrat à protéger. Il est frappant de constater que beaucoup d'auteurs proviennent de pays émergents comme la Chine et l'Inde (Figure 6).

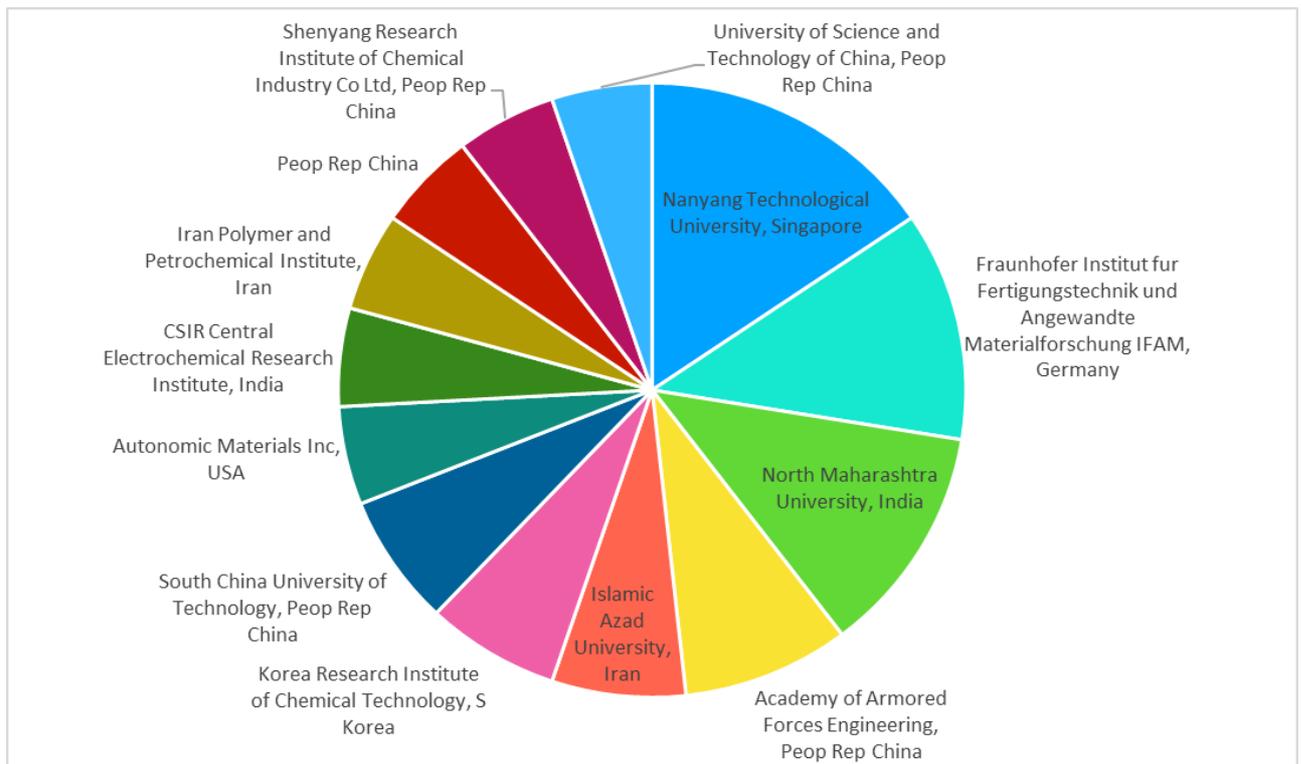


Figure 6: Organisation "Microcapsules in anti-corrosive coatings"
Source : Scifinder (Mai 2019)

L'avantage de cette technologie est de pouvoir séparer plusieurs réactifs dans un même mélange. Tant que les capsules ne sont pas cassées, aucune réaction n'a lieu. De plus, cette technique est peu coûteuse : environ €2 par litre d'actif.

3.2 Techniques de microencapsulation rencontrées dans les revêtements anticorrosion

Dans les articles et brevets traitants des microcapsules dans les revêtements anticorrosion, on s'aperçoit que la technique la plus utilisée est la coacervation de l'urée-formaldéhyde. Cette technique est utilisée car elle est peu coûteuse et fiable. Le formaldéhyde ou méthanal est un composé organique, CH_2O , très soluble dans l'eau (400g/l^{-1} à 20°C). L'urée, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, est un composé inodore et incolore également très soluble dans l'eau ($1\ 080\text{ g/l}^{-1}$ à 20°C).

Le processus de coacervation peut être décomposé en 5 étapes [9].

La première étape consiste à émulsionner à l'aide d'un surfactant anionique une huile contenant le ou les actif(s) dans de l'eau. On obtient alors une émulsion huile dans eau, (H/E), dans laquelle la phase huileuse à encapsuler forme la phase discontinue. L'actif solubilisé dans l'huile prend l'aspect de gouttelettes. L'urée et le formaldéhyde sont dispersés dans la phase aqueuse continue ainsi qu'optionnellement la mélamine et ou le résorcinol.

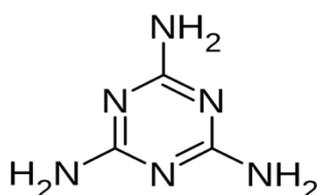


Figure 7: Structure de la mélamine
Source : Wikipédia

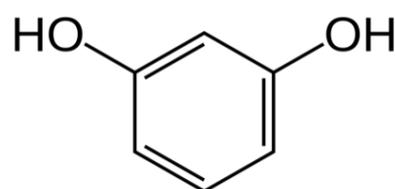


Figure 8: Structure du résorcinol
Source Wikipédia

La deuxième étape, la coacervation, sera induite par un changement de pH, de température ou de salinité. Ce changement diminue la solubilité du complexe formaldéhyde/urée et permettra de séparer le complexe de la phase aqueuse qui formait

jusqu'à présent un mélange homogène. Cette séparation de phase est due à des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène. On se retrouve donc avec trois substances immiscibles : l'huile contenant l'actif à encapsuler, le complexe formaldéhyde/urée et l'eau [9].

Lors de la troisième étape, on diminue le pH afin de charger positivement le complexe formaldéhyde/urée. Qui va se déposer sur les gouttelettes d'huile chargées négativement par la présence du surfactant anionique. Une attraction électrostatique est ainsi créée [9].

La quatrième étape permet de solidifier la capsule par chauffage du mélange [9].

Enfin, la dernière étape permet de réticuler l'enveloppe grâce à un agent réticulant chimique ou enzymatique. La dimension des capsules obtenues varie entre 5 et 200 μm . Le taux d'encapsulation (payload) de ces microcapsules est compris entre 70 et 90% [9].

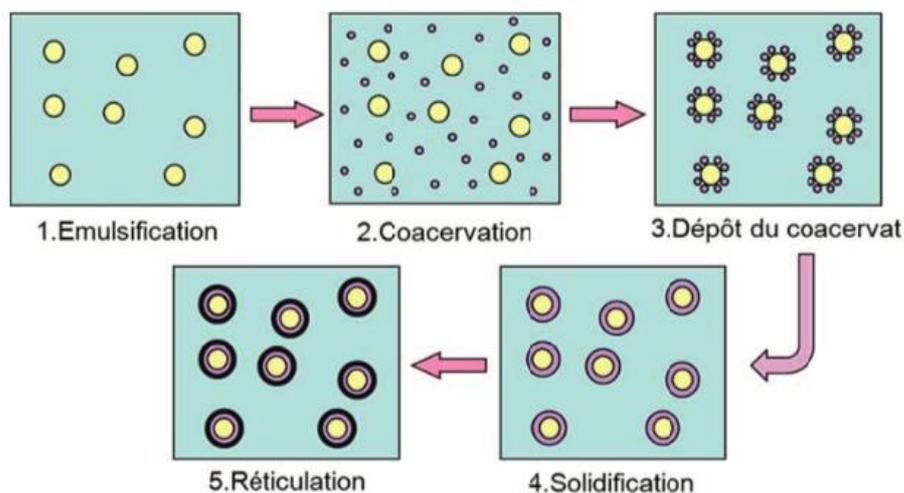


Figure 9 : Schéma général des étapes menant à la production de microcapsules
Source : Microencapsulation par coacervation [9]

Un avantage de la microencapsulation dans les peintures à base aqueuse est que lors du processus d'encapsulation, les capsules sont synthétisées dans de l'eau ce qui facilite le mélange avec les autres composants de la peinture. Les microcapsules permettent une

libération prolongée par diffusion à travers la membrane et/ou par une libération déclenchée (effet mécanique, pH) [9].

3.3 L'usage des microcapsules dans les revêtements anticorrosion

La première utilisation de microcapsules dans les revêtements anticorrosion a été publiée en 1977, dans un brevet allemand [11]. Le cœur de la microcapsule contenait un mélange d'actifs anticorrosion composé de 2-nitrobiphényle et dinitropentane solubilisés dans de l'huile minérale. En 1985 la Nippon Petrochemical Co. Brevète l'usage d'une huile aromatique autoréparante. Ce n'est qu'en 2015 que le CSIR [40] publie le concept d'une capsule contenant à la fois un inhibiteur de corrosion, le mercapto benzotriazole, avec une huile de lin autoréparante. Les différents inhibiteurs de corrosion encapsulés publiés dans les résumés des publications sont compilés dans le tableau 4.

Tableau 8: Evolution du cœur et de l'écorce des microcapsules

Source : Scifinder (may 2019)

Référence	Année	Actif anticorrosion (Cœur)	Ecorce
[11]	1977	2-nitrobiphényle, dinitropentane dans l'huile de paraffine	FU
[14]	1987	DNBM (quaternary ammonium dichromate, nitrite, borate, et molybdate)	Methyl cellulose ether
[15]		Oxyde de cuivre	FU
[16]	2007	Solution d'acide chromique	PU
[17]	2008	Solution d'acide tannique	Microsphère de polyphénols
[18]		terephthalic dichloride and diethylenetriamine benzotriazole	terephthalic dichlorure et

			diethylenetriamine
[19]	2009	Composés de V, Zr, Ti, Mo, et Mn	Silice
[20]	2009	benzotriazole dans dimethylbenzilamine	PMMA
[21]	2009	mercaptobenzothiazole	PU
[22]	2011	acid aluminum tripolyphosphate	pCaprolactone
[23]	2011	corrosion-inhibiting pigment & benzotriazole	PU
[24]	2012	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane	FU
[25]	2012	octyle triazole	PU
[26]	2012	Chlorure et nitrure d'argent, fluorure d'Hg, Pb & nitrate de Ti	FU
[27]	2012	Silane organofluoré	FU
[28]	2013	Bisphenol A diglycidyl ether-Ethylenediamine-diethylenetriamine copolymer	Epoxy
[29]	2013	Cinnamide et polydimethylsiloxane (CA-PDMS) CA-PDMS generates viscoelastic substances Poly[oxy(dimethylsilylene)]	FU
[30]	2013	succinic anhydride (SA) ou maleic anhydride (MA)	PU
[31]	2013	Triethanolamine Propylamine Diethanolamine Ethanolamine Dipropylamine 5-Amino-1-pentanol	Polymères non définis
[32]	2014	Benzotriazole	PU
[33]	2014	polydimethylsiloxane	FU
[34]	2014	2-Mercaptobenzothiazole (MBT) et 2-Methylbenzothiazole	FU
[35]	2014	Nitrate de Cérium, benzotriazole et 8-hydroxy quinoline (8-HQ)	3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilane,

			tetraethoxysilane -, vinyltriethoxysilane copolymer
[36]	2014	Epolam 5015/5014 1,4-Butanediol-Suprasec 2644 copolymer	Microcapsule d'hexamethylene diisocyanate
[37]	2014	di-Bu phthalate et agents filmogène	Silice
[38]	2014	Dérivés de triazole	PU
[39]	2015	2-methylbenzothiazole (BT) et 2-mercaptobenzothiazole (MBT)	polyelectrolyte docusate sodium salt /poly(diallyldimethylammonium chloride) (AOT /PDADMAC)
[40]	2015	Mercaptobenzothiazole (MBT) et huile de lin	FU
[41]	2015	Huile de lin et nanoparticule d'oxide de Cérium	FU
[42]	2015	2-mercaptobenzothiazole (MBT) ou 2-mercaptobenzimidazole (MBI)	γ-Cyclodextrin (γ-CD)
[43]	2016	Cerium nitrate	microcapsules sensible au pH
[44]	2016	tetraethylenepentamine (TEPA)	PU
[45]	2016	1H-benzotriazole	FU
[46]	2016	Mercaptobenzothiazole ou hexamethylene diisocyanate	FU
[47]	2016	8-hydroxyquinoline	FU
[48]	2016	2-(2-Hydroxyphenyl)benzotriazole	FU
[49]	2016	-Mercaptobenzotriazole (MBT)	PU
[50]	2016	La(NO3)3	Gelatin-chitosan

[51]	2017	Résine époxy	FU
[52]	2015	Inhibiteur de corrosion hydrophobe	FU
[53]	2017	benzotriazole, 2-mercaptobenzothiazole, triethanolamine, thiadiazole, acide 1,2,4-triazole-3-carboxylique Me ester et/ou lauric acid.	Silice
[54]	2017	1H-benzotriazole (BTA)	Sphères creuses de silice
[55]	2018	benzotriazole in slightly acidic NaCl soln.	FU
[56]	2018	(2-hydroxy-1,4-naphthoquinone)	PU
[57]	2018	benzotriazole/zinc oxide microcapsule	PU
[58]	2018	1H-Benzotriazole	polythiophene microcapsule
[59]	2018	benzotriazole	Silica

On y remarque la présence répétée de dérivés du benzotriazole (Figure 10) comme le 1H-benzotriazole (BTA), octyl triazole et le 2-(2-hydroxyphenyl) benzotriazole, le mercaptothiazole (MBT), la 8-hydroxyquinoline et le nitrate de cérium.

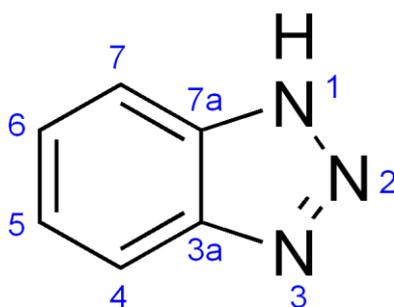


Figure 10: Structure du benzotriazole
Source : adapté de Wikipédia

Une étude plus approfondie des publications récentes montre un nouveau concept innovant où les inhibiteurs de corrosion sont co-encapsulés avec des huiles dites « autodicatrisantes » dont le but est de libérer, sous l'effet d'un choc mécanique, un agent filmogène qui va combler en partie la rayure. Les agents « autodicatrisant » peuvent être réactifs et donc autoréparant. Dans le cas des résines époxy à base aqueuse, c'est soit le liant époxy, soit le catalyseur comme une amine insoluble (polyaniline, aminosiloxane...). Ils peuvent également être non réactifs et libérer un film protecteur contre la corrosion (huiles d'abrasin, de ricin, de lin, de tournesol, de soja...).

4 LES TECHNIQUES D'ÉVALUATION DE L'EFFET ANTICORROSION

Afin d'évaluer rapidement les performances anticorrosion des revêtements organiques et en plus des tests d'exposition en extérieur, des tests de vieillissement accéléré et de mesure de potentiel électrochimique ont été développés.

4.1 Les tests de corrosion accélérée

Les tests de corrosion les plus rencontrés consistent à exposer les revêtements à un brouillard salin, à de l'eau bouillante, à la condensation et à des tests climatiques, constants ou cycliques. Les tests climatiques cumulent souvent des conditions humides avec des rayonnements dans l'UV/Visible [8].

Tableau 5 : Principales méthodes de mesure de la corrosion

Source : Anticorrosive Coatings

Test	Norme
Tests climatiques constants	
Brouillard salin - pH neutre (aciers)	EN ISO 9227 NSS (DIN 500021), ASTM B117, EN 13523-8
Brouillard salin - pH acide (Al)	EN ISO 9227 AASS
Humidité	DIN 500017 KK, pr EN 13523-25
Condensation	ISO 6270-1 & 2, pr EN13523-26
Ebullition, trempage	EN 13523-9
Tests climatiques cycliques	

Cycles Humidité/Température	
- Humidité	DIN 50017 KFW, pr EN 13523-25
- Tests tropicaux	Idem de TA à 40°C
- Humidité/Gel	Idem de -5°C à TA
Humidité en atmosphère SO2	EN 13523-13 (DIN 50018)
Brouillard salin/Humidité cyclique	
- Test de cohésion	ASTM G85, A5
Test d'immersion cyclique	ISO 15710, EN 3212
Test climatique	Test Xenon, VDA 612-430
Exposition extérieure	EN 13523-19

4.1.1 Les tests climatiques constants

Le test de brouillard salin consiste à rayer le revêtement avec un outil spécifique et d'exposer la pièce métallique, généralement à 35°C, à un brouillard salin obtenu à partir d'une solution contenant 50g/l de chlorure de sodium (NaCl). Les aciers sont généralement exposés à un pH neutre alors que l'aluminium, souvent testé pour des applications aéronautiques, est exposé à un pH acidulé par de l'acide acétique. La modification d'apparence des pièces est alors inspectée après 2 à 6 semaines (336 – 1008 h) pour la formation d'ampoules (blistering) et de perte d'adhérence (creep). Les tests d'exposition à l'humidité et à la température se lisent de la même manière.

La résistance à la condensation est évaluée au stockage à 40°C et 100 % d'humidité relative (RH).

Les tests de trempage sont réalisés dans de l'eau déminéralisée à 40°C jusqu'à ébullition pendant un laps de temps de 15 minutes à plusieurs heures.

4.1.2 Les tests climatiques cycliques

Les tests climatiques constants peuvent être combinés à des cycles répétitifs d'exposition à la température, à l'humidité, aux agents chimiques (ex : SO₂ pour simuler les pluies acides), aux radiations, etc...

Le test de cohésion a été développé pour mieux tester les aciers galvanisés en introduisant une étape de séchage entre deux expositions au brouillard salin acide [8].

Les tests d'exposition aux radiations UVA et UVB sont utilisés pour étudier la résistance des liants organiques des revêtements pendant au moins 2000 h d'exposition.

4.2 La mesure du potentiel électrochimique

La corrosion étant un phénomène essentiellement électrochimique, les mesures de potentiel sont très importantes pour comprendre fondamentalement ce qui se passe dans la réalité. Ces méthodes sont souvent combinées à des analyses optiques (microscopie électronique à balayage) et spectrophotométriques (IR, Raman, AFM etc..).

Le potentiel électrochimique s'applique à toute réaction qui implique un transfert d'électrons et qui, par conséquent, crée un courant électrique. La tension de ce courant en circuit fermé, exprimée en Volts (V), est par définition le potentiel électrochimique. Par convention, il est donné par rapport à une électrode standardisée à l'hydrogène, dont le potentiel est de 0 V. Au plus un métal est oxydable et donc soumis à la corrosion, au

plus faible est son potentiel standard électrochimique (E_0). Au contraire les métaux nobles ont des potentiels élevés.

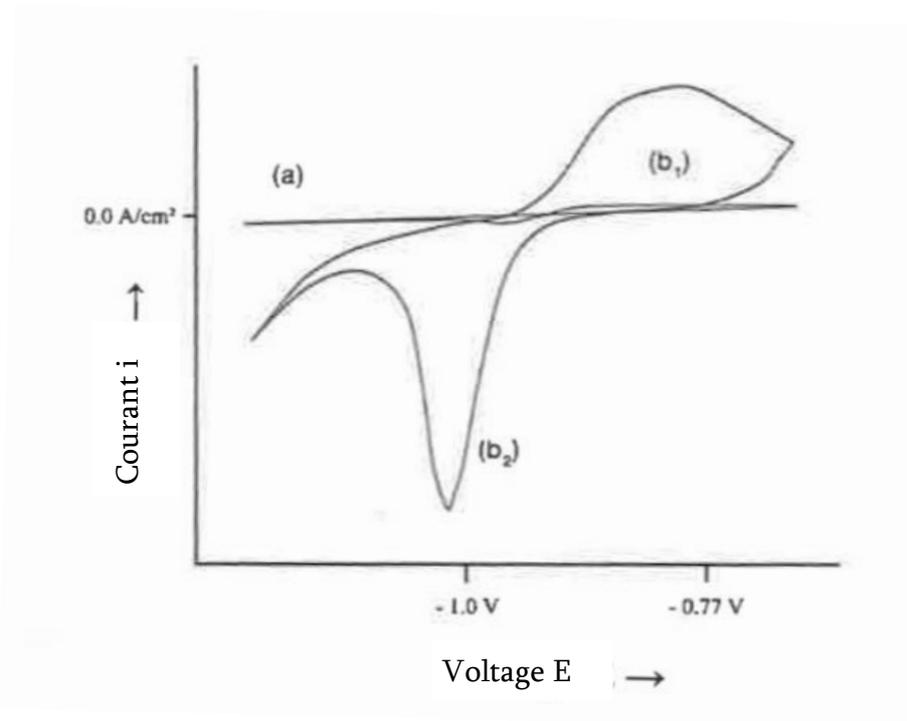


Figure 11 : Cyclovoltammogrammes sur surfaces galvanisées ; (a) oxyde natif ; (b1) surface de Zn propre – branche oxydée, (b2) branche réductrice
Source : Anticorrosive Coatings [8]

4.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'EIS est utilisée pour monitorer l'activité électrochimique à l'interface peinture/métal durant la corrosion et la perte d'adhérence de la peinture. En effet, la peinture participe au comportement électrique car elle constitue une barrière qui possède une capacitance et une résistivité qui peut être modélisée par un 'circuit équivalent'. Les mesures d'EIS sont réalisées en appliquant un courant alternatif sur la plaque de métal peinte. Le revêtement va induire, suite à ses propriétés de résistivité, un déphasage de ce courant alternatif lors de son passage à travers l'échantillon. L'angle de déphasage montre un

maximum qui correspond à une chute du niveau d'impédance. Par transformée de Fourier, l'impédance peut être décomposée en sa partie réelle et imaginaire et représentées dans un graphe de Nyquist en forme de demi-cercle⁸. Une détérioration du revêtement induira une diminution de la résistance du circuit fermé au cours du temps et l'apparition d'un second demi-cercle plus petit [8].

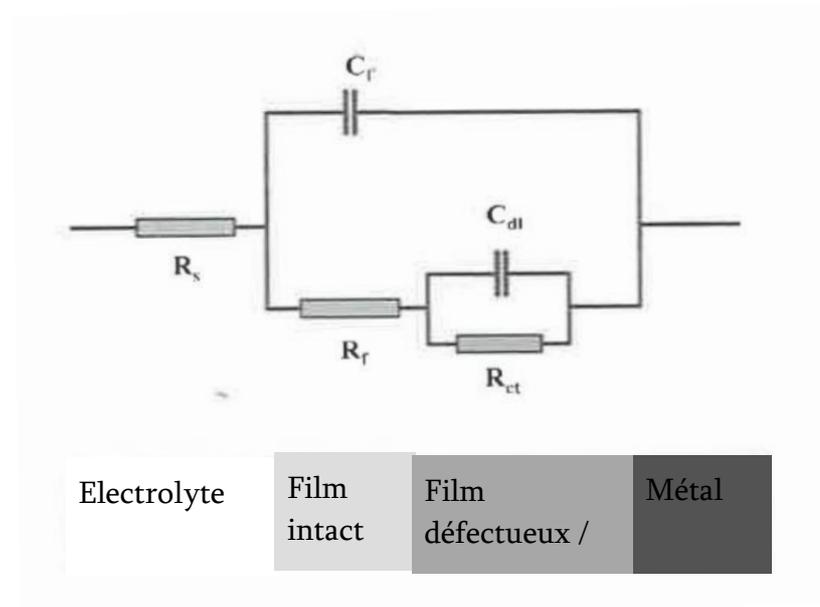


Figure 12 : Circuit équivalent EIS ;

R_s = résistance de la solution, R_f = résistance du film, R_{ct} = résistance au transfert de charge, C_f = capacitance du film, C_{dl} = capacitance de la double couche

Source : Anticorrosive Coatings [8]

4.2.2 Les techniques électrochimiques avec haute résolution spatiale

L'inconvénient de l'EIS est qu'elle est une mesure globale de la résistivité et qu'elle manque de résolution spatiale ; elle n'est donc pas très utile pour comprendre les effets autoréparants des microcapsules qui sont, par essence, très localisés. Pour y répondre, des techniques à haute résolution spatiales ont été développées.

1. L'électrode vibrante à balayage (SVET)

La SVET permet de cartographier la corrosion locale, à l'échelle du micron. Une électrode mesure localement le courant induit par une solution d'électrolytes qui migre au cours d'une réaction locale de corrosion. Elle permet de détecter les endroits où se produisent des événements anodiques et cathodiques espacés de quelques dizaines de microns avec des intensités de courant de l'ordre de $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2. La sonde Kelvin à balayage de hauteur réglée (HR-SKP)

Elle permet de discriminer un affaiblissement par délamination due à l'humidité ou par réaction rédox. La sonde permet de mesurer la distribution spatiale des potentiels électrique sous le revêtement organique. Dès lors les changements dans la structure des oxydes deviennent détectables dans une résolution en x et y de $15\mu\text{m}$ [8].

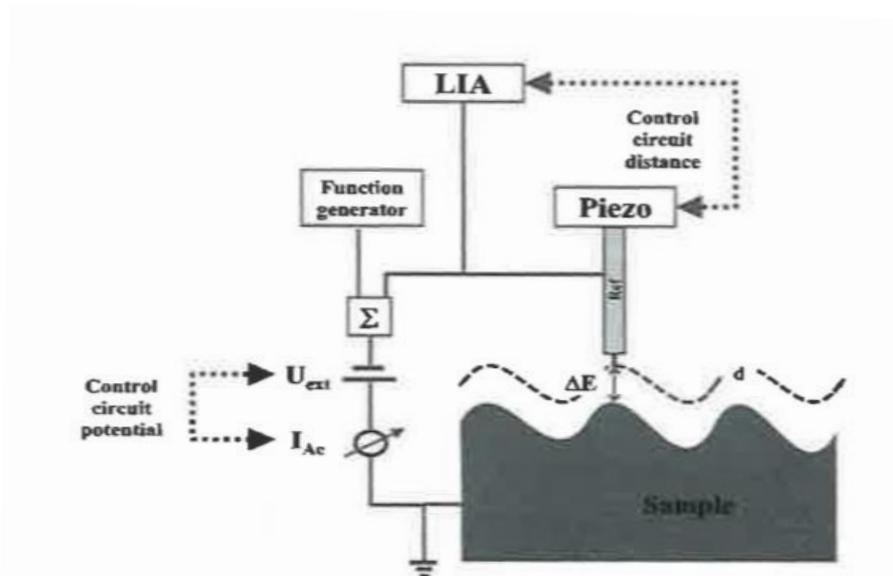


Figure 13 : Vue schématique de la sonde Kelvin à balayage de hauteur réglée (HR-SKP)

Source : Anticorrosive Coatings [8]

3. Le test « Blister » (HR-SKP-BT).

Le test de « Blister » combine la HR-SKP à un dispositif qui permet de soumettre le revêtement organique à une contrainte électrochimique et mécanique simultanément (figure 9). On perce un petit trou à travers le métal et la couche de passivation jusqu'au contact avec le revêtement organique et on y fait circuler une solution d'électrolyte sous pression. Dès que la pression est suffisante pour décoller le film, une bulle (blister) se formera et sera monitorée par la sonde HR-SKP. Combiné avec la spectroscopie IR à réflexion totale atténuée, ce test permet discriminer l'effet de la réaction rédox de la délamination du revêtement due aux effets de gonflement, d'hydrolyse et de décollement du liant par les molécules d'eau [8].

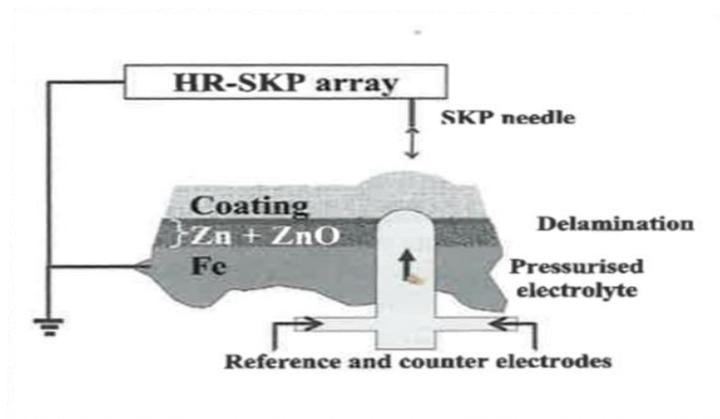


Figure 14 : Vue schématique du test "Blister" (HR-SKP-BP)
Source : Anticorrosive Coatings [8]

4.3 Tests d'exposition à l'extérieur

Le besoin de tests accélérés n'exclut pas la nécessité d'exposer les pièces peintes aux conditions réelles. Plusieurs localisations ont été sélectionnées afin de pouvoir comparer objectivement les performances des revêtements. Les différents climats ont été classés en termes de corrosivité selon ISO 12944-2 de bas (C2), modéré (C3) et très fort (C5). Les sites d'exposition marine certifiés en Europe sont situés à Brest (C5/C3) et à Hook of Holland (C3/C2) [8].

5 MATIERE ET METHODOLOGIE

Le but de cette thèse est de démontrer l'efficacité des microcapsules dans les revêtements époxy à base aqueuse. Pour illustrer l'impact des microcapsules, plusieurs expériences et tests doivent être menés.

Tout d'abord, une résine époxy sans microcapsules, inhibiteur de corrosion et agent auto réparant est formulée. Le résultat souhaité est un film ayant une bonne tenue, un bon rendu et une application facile sur le métal. Une fois le rôle de chaque produit connu et les dosages maîtrisés, l'étape suivante peut être abordée.

Dans cette étape, l'inhibiteur de corrosion ainsi que l'agent autoréparant peuvent être ajoutés. Ces deux produits sont ajoutés dans le mélange formulé précédemment.

Une troisième référence avec les agents autoréparants et les inhibiteurs de corrosion encapsulés est préparée. Les mêmes proportions de produits sont gardées. Les microcapsules sont réalisées indépendamment et ajoutées en dernier lieu.

Pour mesurer l'effet des microcapsules, une comparaison entre les deux dernières références peut être faite. En effet, elles ont exactement la même base (une résine à base aqueuse) ainsi que le même pourcentage d'agents autoréparants et anticorrosion. Une seule différence est notable : une formulation ne contient pas de microcapsules tandis que l'autre en contient.

5.1 Détermination des composants organiques volatiles

Afin de faire un dosage précis des agents anti-corrosion et autoréparants il faut faire un bilan précis des composés non-volatils des autres constituants de la formulation. L'objectif de ce test est de déterminer les COV. Pour ce faire, un certain poids, 1 gramme

ou 3 grammes, est placé dans un four à 140 degrés Celsius ou à TA. Régulièrement, des pesées sont effectuées. Le poids initial diminuera pour finalement se stabiliser. Le poids résiduel est considéré comme les composants organiques non volatiles.

5.2 Formulation des microcapsules

La méthode utilisée pour l'encapsulation est la méthode dite sol-gel. Cette technique est économiquement abordable et écologiquement responsable [63]. Les microcapsules seront préparées indépendamment du reste de la préparation et seront ensuite ajoutées à la partie A de la formulation époxy à base aqueuse.

Matériel nécessaire

Pour encapsuler des inhibiteurs de corrosion ainsi que des agents autoréparants avec la méthode sol-gel, il faut :

- un appareil de dispersion, idéalement un ULTRA-TURRAX T25. Dans ce travail un mélangeur de 1000W est utilisé.
- 2 récipients

6 FORMULATION DE LA PEINTURE EPOXY A BASE AQUEUSE DE REFERENCE

Cette formulation est basée sur les recherches d'Hexion [6] sans microcapsule. Cette peinture est une base de comparaison avec les autres formulations composées de microcapsules. Grâce à cette comparaison, il sera possible de mesurer l'efficacité des microcapsules. Plusieurs références sont réalisées afin de déterminer la composition la plus efficace.

6.1 Référence A

Dans cette formulation, seuls les éléments de base sont repris. La résine provenant de chez Hexion est diluée avec de l'eau distillée et un actif contre la corrosion spontanée est ajouté dans le durcisseur.

6.1.1 Matières premières

Le tableau 6 reprend les matières premières nécessaires pour la formulation de la référence A.

Tableau 6 : Formulation de la référence A
Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Fournisseur	#Lot	Parts
Epoxy Resin Dispersion	Résine époxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C0034	43,02
Eau déminéralisée	Diluant				22,77
Total Part A					65,79
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/0 5/015	0,09
Total Part B					19,03

Total Part A+B					84,73
----------------	--	--	--	--	-------

Résine Epi-Rez Resin 6520-WH-53 :

Un gramme de résine est placé dans une cupule en aluminium préalablement tarée. Son poids est mesuré au cours du temps à TA (Figure 15).

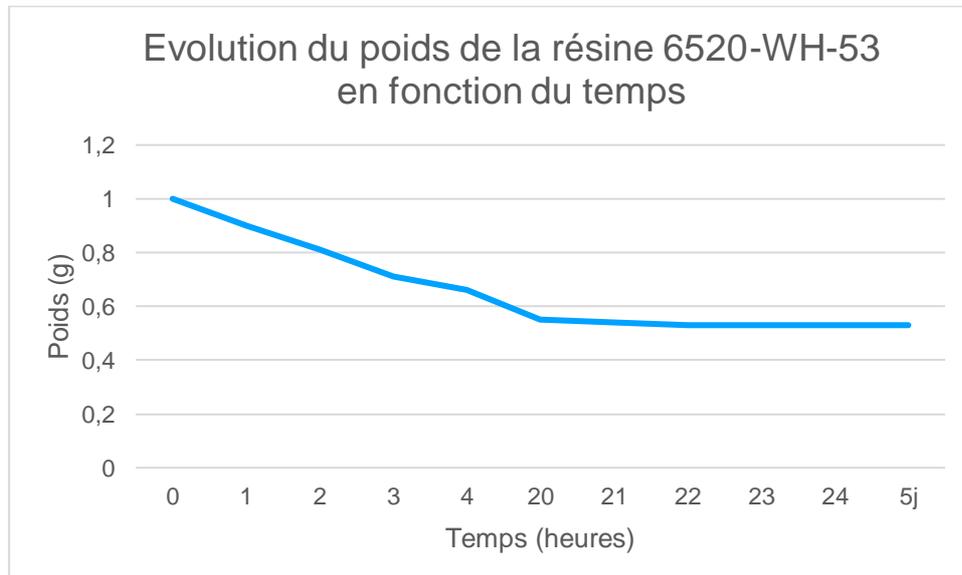


Figure 15: Evolution du poids de la résine 6520-WH-53
Source : propre travail

Après 20 heures à TA, plus aucune perte de poids n'est notable. Il ne reste donc que des particules non volatiles. D'après cette mesure, la différence entre le poids initial et le poids final est de 0,45 grammes. On peut donc en déduire que cette résine est composée de 55% de composés non volatils.

EPIKURE 6870

L'Epikure 6870 joue le rôle du durcisseur. Il constitue la majorité de la partie B et son poids sec a été déterminé à TA (Figure 16).

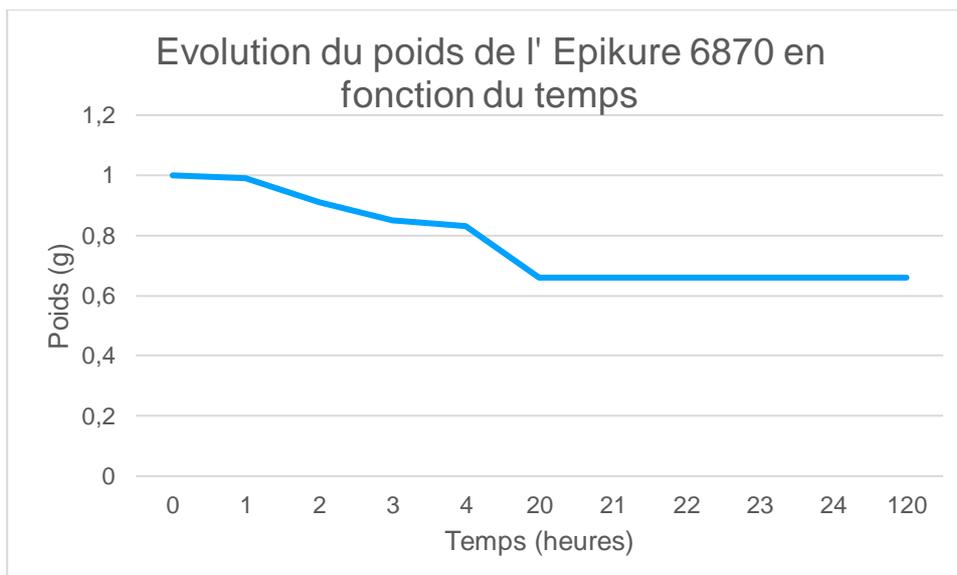


Figure 16 : Evolution du poids de l'Epikure 6870 en fonction du temps
Source ; propre travail

Après 20 heures à TA, le poids sec de l'Epikure 6870 se stabilise à 66% de composés non volatils.

Ascotran-H18

Afin d'accélérer le processus d'évaporation, cette prise de poids a été effectuée dans un four non ventilé à une température de 140° Celsius. Une perte de poids de 76% est observée après 20 minutes dans le four.

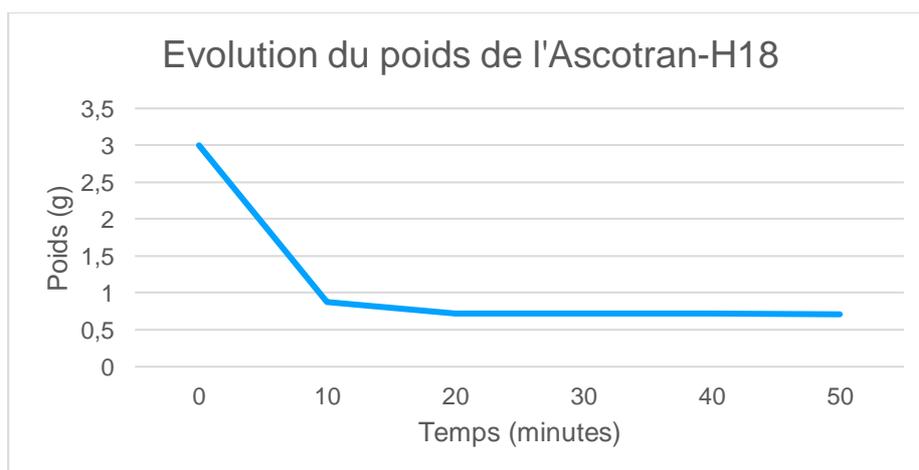


Figure 17 : Evolution du poids de l'Ascotran-H18 en fonction du temps
Source : propre travail

6.1.2 Matériel nécessaire

Pour réaliser ce mélange, du matériel de sécurité est nécessaire afin de se protéger de tout danger : une hotte, des lunettes et des gants de protections assureront la sécurité du préparateur.

Les ustensiles nécessaires à la préparation sont :

- un mélangeur : dans ce travail, un agitateur avec barreau magnétique et un mélangeur hélice sont utilisés.
- deux contenants : un pour la partie a et un autre pour la partie b
- une balance

6.1.3 Procédure de formulation

Pour réaliser la partie A, mélanger l'eau distillée à la résine à un rapport de 43,02 parts de résine pour 22,77 parts d'eau distillée. L'ajout de l'eau à la résine doit se faire sous agitation à vitesse réduite pour éviter d'incorporer de l'air.

La partie B est constituée de 18,94 parts d'agent Epikure 6870 pour 0,09 parts d'actifs contre la corrosion spontanée. Cette partie doit être préparée dans un deuxième récipient propre.

Une fois les deux parties préparées indépendamment, elles peuvent être mélangées l'une à l'autre avec comme proportion : 77,56% de partie A et 22,44% de partie B.

6.1.4 Application

Une fois mélangé uniformément, le revêtement peut être appliqué sur une plaque d'acier de dimensions 8 cm X 2,5 cm X 3 mm, à l'aide d'une coating bar (figure 18). La coating bar assurera une épaisseur égale du mélange, sur toute la tôle. Dans le cadre de ce travail une épaisseur de 200 µm de peinture définit le standard. Afin de faciliter l'application, deux passages de la coating bar sont effectués. Un premier passage avec une épaisseur de

200 μm . La deuxième couche est appliquée lorsque que la première pellicule est sèche à une épaisseur de 200 μm .

Après de nombreux essais, l'épaisseur n'était pas identique entre chaque pièce. Les différences d'épaisseur faussaient les résultats et ne pouvaient pas servir de référence. La solution fut de créer un support permettant d'accueillir la dimension des plaques à peindre. Le but est de maintenir les plaques en place et de faire glisser la coating bar sur le même plan que celles-ci. Avec ce support, les épaisseurs sont maîtrisées. Bien que, certaines distorsions soient présentes, elles n'ont quasiment pas d'influence sur les résultats des recherches.



Figure 18: Application avec la coating bar

Source : propre travail

6.1.5 Résultats

Le revêtement s'écaille et se détache de la plaque de métal. La couche est blanche avec des reflets jaunâtres, sans brillance. Le défaut s'apparente au « mud cracking » [64].



Figure 19: Référence A, phénomène de mud cracking

Source : propre travail

6.2 Référence B

Dans cette référence, un agent de coalescence, le dipropylène glycol n-butyl ether (Dowanol DPnB), est ajouté à la référence A. L'agent de coalescence aide à la solubilité de la résine dans la phase aqueuse en diminuant la viscosité. Une meilleure dispersion va permettre une application plus facile. Grâce à cet agent, la peinture s'étend mieux pour une meilleure brillance sur le support [65].

6.2.1 Matières premières

Le tableau ci-dessous répertorie les produits nécessaires pour réaliser la référence B.

Tableau 7 : Formulation de la référence B
Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Fournisseur	#Lot	Parts
Epoxy Resin Dispersion	Résine époxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C0034	43,02
Eau déminéralisée	Diluent				22,77
Dipropylène glycol n-butyl ether DPnB	Agent de coalescence	Dowanol DPnB glycol ether	Dow	P815JBCXD	2,72
Total Part A					68,51
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/05 /015	0,09
Total Part B					19,03
Total Part A+B					87,45

Dowanol DPnB glycol éther

Le Dowanol DPnB glycol éther est un agent de coalescence à évaporation lente [66].

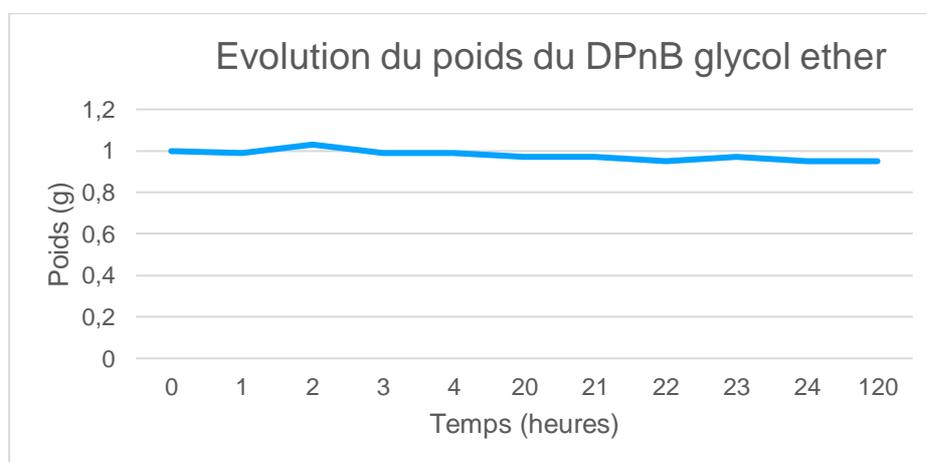


Figure 20: Evolution du poids du Dowanol DPnB glycol éther
Source : propre travail

Une perte de poids lente est mesurée. Après de nombreuses heures, la perte de poids n'est plus mesurable. Plus ou moins 28% de la masse du produit s'est évaporée.

6.2.2 Procédure de formulation

Procédure semblable à celle utilisée pour la référence A. Cependant, il faut rajouter 2,72 parts de Dowanol DPnB glycol éther, l'agent de coalescence, dans la partie A. Une fois cet agent incorporé lentement sous agitation, il faut poursuivre les étapes habituelles. Cet agent étant moins dense que le mélange résine EPI-REZ 6520/eau distillée, il se place spontanément à la surface de celui-ci.

6.2.3 Application

L'application avec l'ajout d'un agent de coalescence offre une application plus aisée, en comparaison à celle de la référence A. Lors de cette étape, la pellicule est blanche. Avec le temps, cette couche deviendra de plus en plus claire jusqu'à devenir transparente [65].

6.1.4 Résultats

Le film est transparent, lisse et brillant. Aucun décollement du film n'est observable.

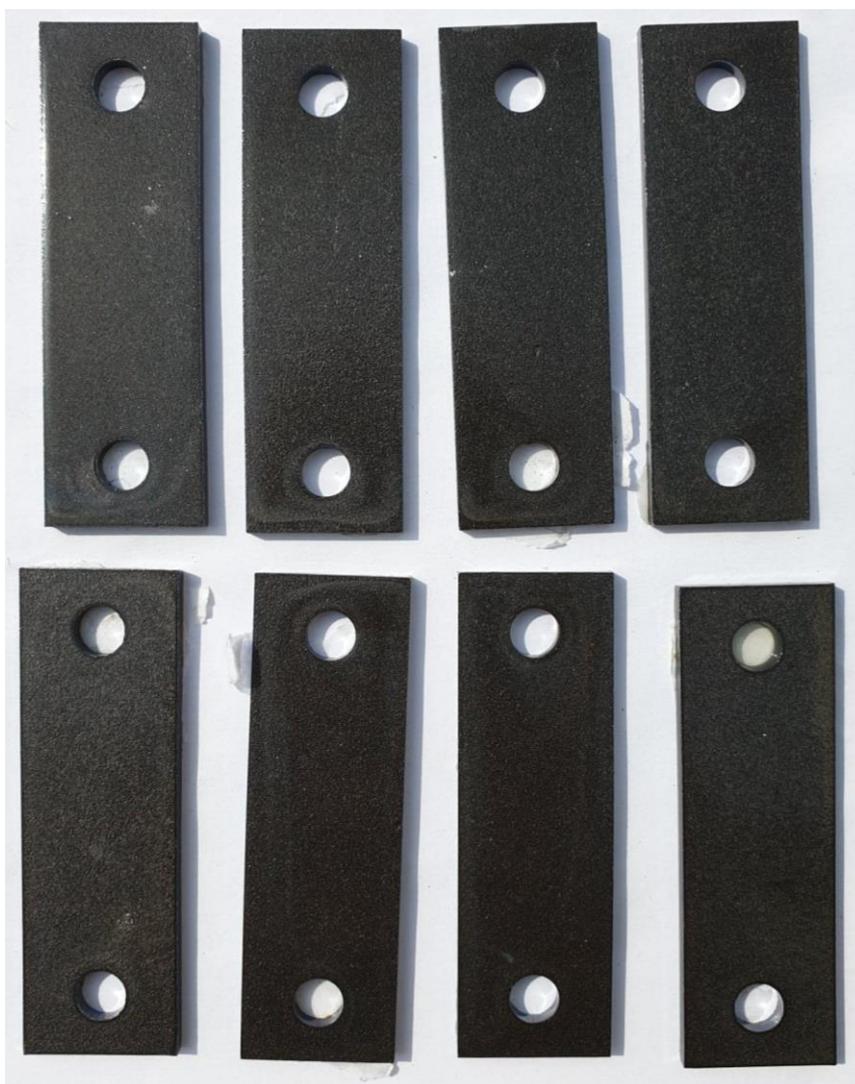


Figure 21: Référence B

Source : propre travail

6.3 Référence C

Dans cette référence, un deuxième agent de coalescence est incorporé, le Dowanol PPh. Un résultat plus lisse, une brillance plus intense ainsi qu'une application plus facile sont espérés.

6.3.1 Matières premières

Voici la liste des produits indispensables afin de formuler la référence C.

Tableau 9 : Formulation de la référence C
Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Fournisseur	#Lot	Parts
Epoxy Resin Dispersion	Résine epoxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C0034	43,02
Eau déminéralisée	Dilu a nt				22,77
Dipropylène glycol n-butyl ether DPnB	Agent de coalescence	Dowanol DPnB glycol ether	Dow	P815JBCXD	2,72
Propylène glycol methyl ether PPh	Agent de coalescence	Dowanol PPh	Dow	DZ66H1COO 1	2,95
Total Part A					71,46
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/05 /015	0,09
Total Part B					19,03
Total Part A+B					90,04

Dowanol PPh

Le Dowanol est un agent de coalescence à évaporation lente et peu odorante⁶⁷.

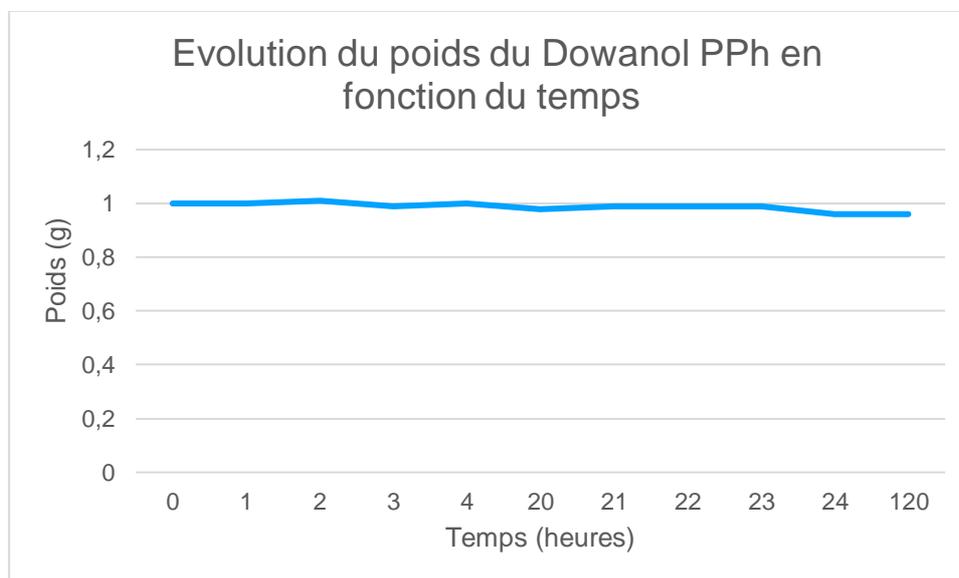


Figure 22: Evolution du poids du Dowanol PPh en fonction du temps
Source : propre travail

6.3.2 Procédure de formulation

Un deuxième agent de coalescence est ajouté afin d'accentuer l'effet de brillance. Ce deuxième agent, le Dowanol PPh, est incorporé après le Dowanol DPnB glycol ether. Comme pour la référence B, les ajouts de matières se font toujours sous agitation continue.

6.3.3 Application

L'application est similaire à celle de la référence B. Aucune différence notable n'est relevée.

6.3.4 Résultats

La brillance du revêtement est encore plus marquée que celui de la référence B, contenant un seul agent de coalescence. L'effet de ce deuxième agent est remarquable.

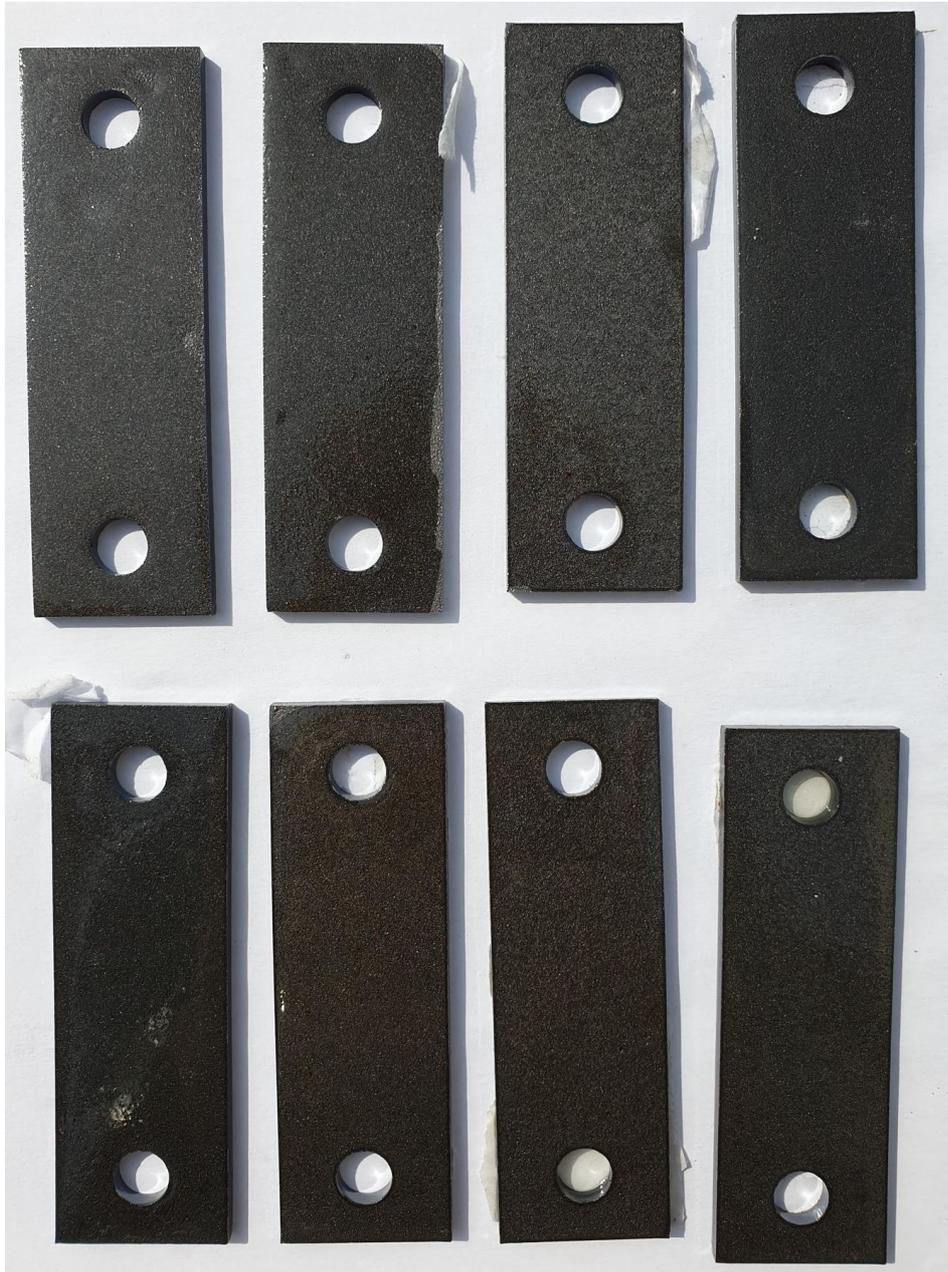


Figure 23: Référence C
Source : propre travail

6.4 Référence D

Lors des mélanges précédents, aucun anti-mousse n'était présent dans la composition. Le risque d'incorporer de l'air et de former de la mousse était donc bien présent. Une agitation lente était de rigueur. En ajoutant un agent anti-mousse, on peut espérer que le risque d'obtenir de la mousse sera fortement atténué, voire inexistant. En ayant la possibilité de mélanger plus rapidement une meilleure dispersion des éléments sera obtenue.

6.4.1 Matières premières

Les matières premières pour la référence D sont reprises dans le tableau 9.

Tableau 10 : Formulation de la référence D
Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Fournisseur	#Lot	Parts
Epoxy Resin Dispersion	Résine epoxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C0034	43,02
Eau déminéralisée	Diluant				22,77
Dipropylène glycol n-butyl ether DPnB	Agent de coalescence	Dowanol DPnB glycol ether	Dow	P815JBCXD	2,72
Propylène glycol methyl ether PPh	Agent de coalescence	Dowanol PPh	Dow	DZ66H1COO 1	2,95
Defoaming agent	Agent anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2F014	0,05
Total Part A					71,51
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/05 /015	0,09
Total Part B					19,03
Total Part A+B					90,45

Dowsil 8590

Cet anti-mousse a d'excellentes performances dans les revêtements à base aqueuse. Il dégage peu de composants volatils [68].

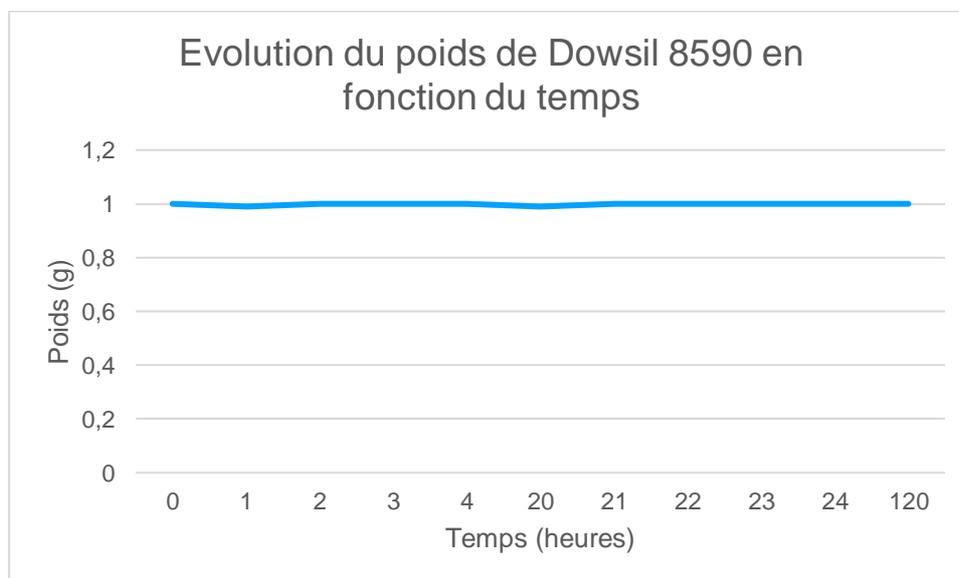


Figure 24: Evolution du poids du Dowsil 8590 en fonction du temps
Source : propre travail

La variation de poids après 120 heures à TA est insignifiante. Aucun composé organique volatil n'est présent significativement dans ce produit.

6.4.2 Procédure de formulation

L'apport de cet anti-mousse permet une formulation plus rapide et efficace. Le procédé de formulation reste semblable. Si de la mousse se forme au cours de l'émulsification, l'anti-mousse la cassera et l'air emprisonné sera libéré.

Lorsque la partie B est ajoutée à la partie A, l'agent anti-mousse fait encore son effet. Mélanger le revêtement final à une vitesse soutenue est donc possible.

6.4.3 Résultats

Les résultats sont semblables à ceux de la référence C. La différence principale est remarquée lors du processus de formulation. La dispersion de chaque élément est plus facile à réaliser et plus rapide, car l'agitation peut se faire à plus haute intensité.

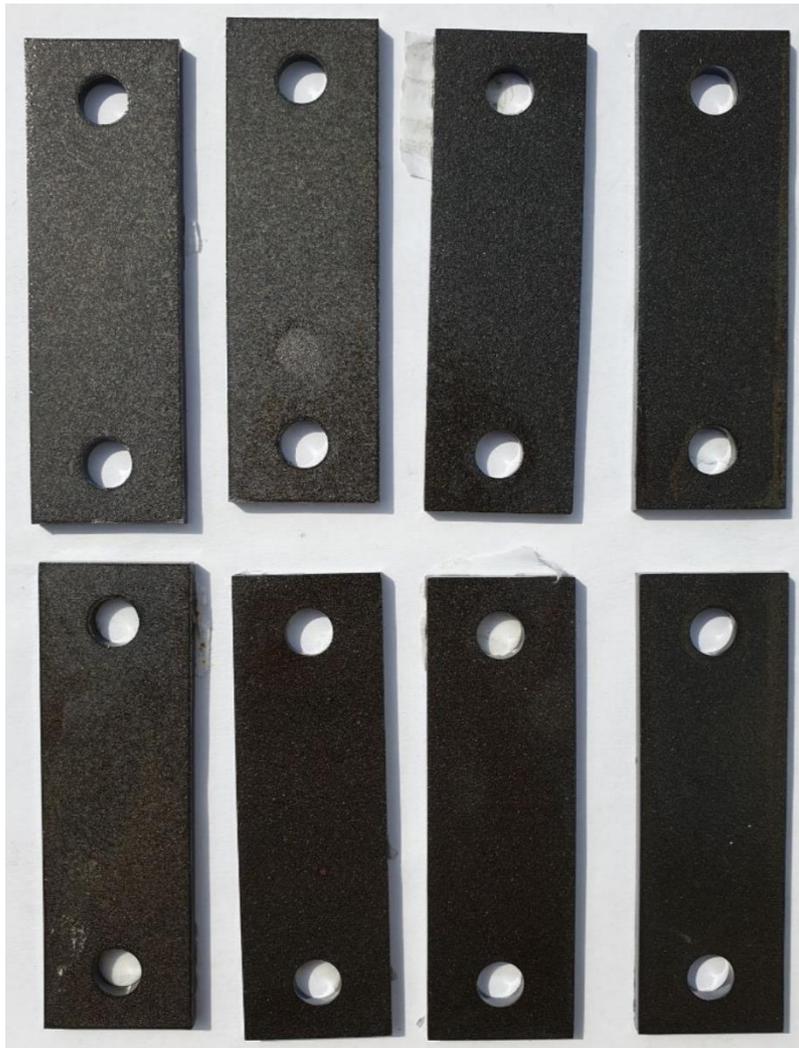


Figure 25: Référence D
Source : propre travail

6.5 Référence E

Dans cette référence, un pigment blanc est ajouté. Les films réalisés précédemment étaient transparents. Grâce à ce pigment le film restera blanc après séchage. Le pigment utilisé est le dioxyde de titane.

6.5.1 Matières premières

Les matières premières de la formulation E sont répertoriées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Formulation de la référence E

Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Fournisseur	#Lot	Parts
Epoxy Resin Dispersion	Résine époxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C0034	43,02
Eau déminéralisée	Diluant				22,77
Dipropylène glycol n-butyl ether DPnB	Agent de coalescence	Dowanol DPnB glycol ether	Dow	P815JBCXD	2,72
Propylène glycol methyl ether PPh	Agent de coalescence	Dowanol PPh	Dow	DZ66H1COO 1	2,95
Defoaming agent	Agent anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2F014	0,05
Rutile titanium dioxide	Pigment	Ti-Pure R-960	Du Pont	381027	6,14
Total Part A					77,65
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/05 /015	0,09
Total Part B					19,03
Total Part A+B					96,59

Ti-Pure R-960

Ti-Pure R-960 est un pigment de dioxyde de titane rutile (TiO₂) qui garantit une rétention du brillant maximale et une protection efficace contre les UV⁶⁹.

Le rutile titanium dioxyde se trouve sous forme solide et par conséquent ne s'évapore pas. Le poids ne change pas en fonction du temps.

6.5.2 Procédure de formulation

Ce pigment se trouve sous phase solide. La dispersion homogène de celui-ci demande du temps et une vitesse de rotation élevée. Étant donné la présence de l'anti-mousse, une agitation plus soutenue est acceptable. Le procédé de formulation est identique que celui des références précédentes.

6.5.3 Application

Aucune différence notable avec la référence D.

6.5.4 Résultats

Après séchage, le film est blanc et non plus transparent. La dispersion de ce pigment sous forme de poudre n'est pas toujours évidente et a tendance à former des grumeaux. C'est pour cette raison que la vitesse et le temps d'agitation sont importants. Malgré l'agent antimousse, de la mousse refait surface. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation favorise l'incorporation d'air dans la peinture. La difficulté est de pouvoir mélanger activement sans y incorporer de l'air.



Figure 26 : Référence E
Source : propre travail

6.6 Référence F

Dans cette référence, un agent épaississant, OPTIFLO H600, est ajouté pour permettre d'augmenter la viscosité du mélange. Cet épaississant va permettre d'éviter les traces, les marques et les coulures lors de l'utilisation. La peinture est plus facile à appliquer pour un meilleur rendu. On obtient un film plus épais qui apporte une meilleure tenue sur le support. La proportion utilisée dans la formulation est minime .

6.6.1 Matières premières

La référence F est composée des éléments suivants :

Tableau 11 : Formulation de la référence F
Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Company	#Lot	Parts
Epoxy Resin Dispersion	Résine epoxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C0034	43,02
Eau déminéralisée	Diluant				22,77
Dipropylène glycol n-butyl ether DPnB	Agent de coalescence	Dowanol DPnB glycol ether	Dow	P815JBCXD	2,72
Propylène glycol methyl ether PPh	Agent de coalescence	Dowanol PPh	Dow	DZ66H1COO1	2,95
Defoaming agent	Agent anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2F014	0,05
Rutile titanium dioxide	Pigment	TI-Pure R-960	Du Pont	381027	6,14
Thickening agent	Epaississant	OPTIFLO H600	Byk-chemie	0001992327	0,05
Total Part A					77,70
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/05/015	0,09
Total Part B					19,03

Hoptiflo H600

Cet agent a comme rôle d'augmenter la viscosité du mélange⁷⁰.

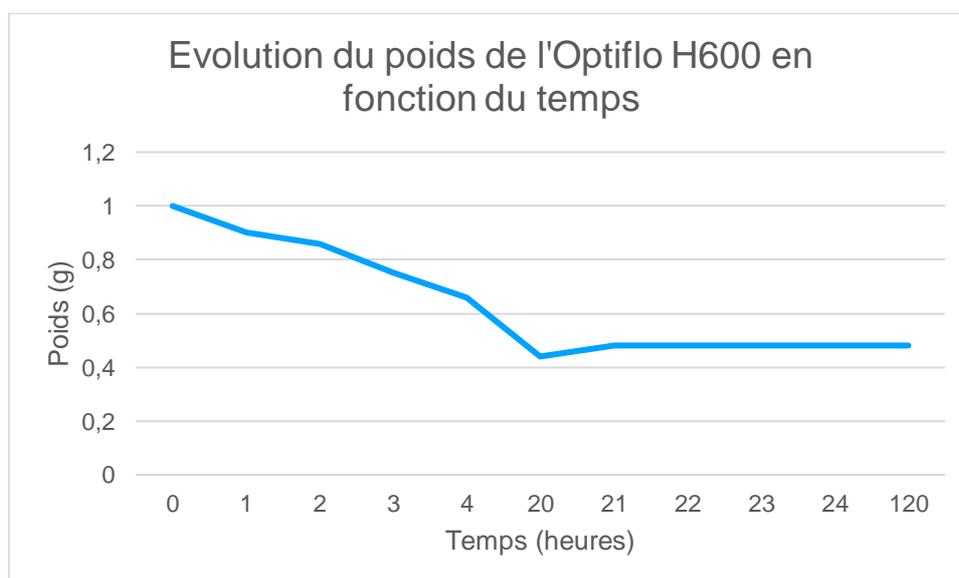


Figure 27 : Evolution du poids de l'Optiflo H600 en fonction du temps
Source : propre travail

Le poids de l'Optiflo H600 baisse d'environ 50% les 20 premières heures à TA. Par la suite, le poids se stabilise.

6.6.2 Procédure de formulation

La procédure est semblable à celle réalisée auparavant. La quantité d'agent épaississant est faible. Avant de mélanger la part A avec la part B, il est conseillé de laisser agir cet agent pendant un minimum de 30 minutes. Après ce laps de temps, la part A est plus visqueuse et démontre l'efficacité de l'agent épaississant.

6.6.3 Application

Avec un revêtement plus dense, l'application est plus facile, la pellicule se tend mieux sur le support. Il est facile de jouer avec ce paramètre afin de trouver la viscosité idéale. Une quantité trop importante rendrait l'étalement difficile et une épaisseur minimale difficile à obtenir. A contrario, un mélange trop liquide ne permettrait pas l'application

d'une couche suffisamment épaisse. A noter que l'agent épaississant est ajouté dans la partie A. La partie B étant plus épaisse, lorsque les deux parties sont réunies la viscosité change encore. La viscosité finale est seulement connue lorsque les deux parties sont mélangées.

6.6.4 Résultats

Le film a une meilleure tenue que celui de la référence E. La différence se fait surtout lors de l'application. Le contrôle de l'épaisseur de peinture est plus aisé à maîtriser. Mais comme pour la référence E, de la mousse est encore présente en surface.



Figure 28 : Référence F
Source : propre travail

6.7 Référence G

Cette référence est élaborée afin d'éviter la création de mousse après l'ajout du pigment (référence E). Une plus grande quantité de Dowsil 8590 aura comme effet de limiter cet effet indésirable.

6.7.1 Matières premières

Ci-dessous sont repris les produits composant la référence G.

Tableau 12 : Formulation de la référence G
Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Company	#Lot	Parts
Epoxy Resin Dispersion	Résine epoxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C0034	43,02
Eau déminéralisée	Diluant				22,77
Dipropylène glycol n-butyl ether DPnB	Agent de coalescence	Dowanol DPnB glycol ether	Dow	P815JBCXD	2,72
Propylène glycol methyl ether PPh	Agent de coalescence	Dowanol PPh	Dow	DZ66H1COO1	2,95
Defoaming agent	Agent anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2F014	0,05
Rutile titanium dioxide	Pigment	TI-Pure R-960	Du Pont	381027	6,14
Thickening agent	Epaississant	OPTIFLO H600	Byk-chemie	0001992327	0,05
Defoaming agent	Anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2F014	0,13
Total Part A					77,83
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/05/015	0,09
Total Part B					19,03
Total Part A+B					96,77

6.7.2 Procédure de formulation

De la mousse se forme en mélangeant le pigment à haute vitesse. Aucune mousse n'est observable lorsque l'agent anti-mousse est adjoint lentement et sous agitation à la partie A. Comme pour les références précédentes, il faut préparer la partie B séparément de la partie A pour ensuite les mélanger.

6.7.3 Application

L'application est semblable à celle de la référence F. Aucune différence notable n'est à signaler.

6.7.4 Résultats

Le rendu visuel de cette référence est bon, le film est bien tendu sur le support. Le mélange est homogène la surface de revêtement est bien lisse.



Figure 29 : Référence G

Source : propre travail

6.8 Comparaison

La référence G permet une formulation plus aisée, étant donné que le mélange peut être réalisé à haute vitesse. Avec l'ajout de l'anti-mousse, le risque d'incorporation d'air dans la formulation est faible. Le mélange final est brillant grâce aux deux agents de coalescence, il ne présente pas de mousse et il a une consistance qui permet un tendu facile sur le support. La référence G est sans équivoque, la référence la plus complète de ce travail.

6.9 Test au brouillard salin

Une fois la peinture (référence G) appliquée et sèche, 4 plaques sont marquées d'une rayure. D'autres plaques de la même référence sont également placées dans le brouillard salin. Les plaques ont subi un cycle de 4 heures de brouillard salin à 25°C, suivi d'un cycle de 2 heures à 29°C. Ces cycles ont été alternés pendant une période de 220 heures.

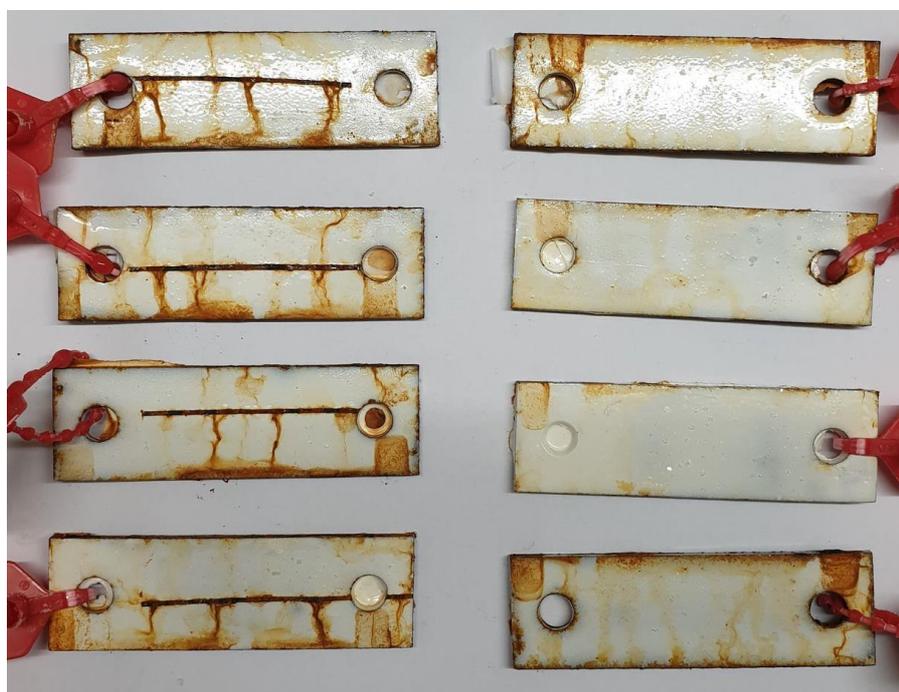


Figure 30 : Référence G, après 220 h dans un brouillard salin

Source : propre travail

7 FORMULATION D'UNE PEINTURE EPOXY A BASE AQUEUSE AVEC INHIBITEUR DE CORROSION ET AGENT AUTO-RÉPARANT NON ENCAPSULÉS

Dans ce chapitre, un inhibiteur de corrosion et un agent autoréparant sont ajoutés à la référence G. Le but est de déterminer l'efficacité de ces deux actifs dans la formulation. Une comparaison entre la référence G et cette nouvelle peinture sera faite.

7.1 Référence K

7.1.1 Matière première

Les produits nécessaires pour la formulation K sont référencés dans le tableau suivant.

Tableau 13 : Matière première de la référence K
Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Fournisseur	#Lot	Part s
Epoxy Resin Dispersion	Résine époxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C0034	43,02
Eau déminéralisée	Diluant				22,77
Dipropylène glycol n-butyl ether DPnB	Agent de coalescence	Dowanol DPnB glycol ether	Dow	P815JBCXD	2,72
Propylène glycol methyl ether PPh	Agent de coalescence	Dowanol PPh	Dow	DZ66H1COO1	2,95
Defoaming agent	Anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2F014	0,05
Rutile titanium dioxide	Pigment	TI-Pure R-960	Du Pont	381027	6,14

Thickening agent	Epaississant	OPTIFLO H600	Byk-Chemie	0001992327	0,05
Defoaming agent	Anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2F014	0,13
Huile de tung	Agent autoréparant			232-278-6	1,72
Inhibiteur de corrosion	Benzothiazole	Benzothiazole, 97%	ACROS	A0425797	1,72
Total Part A					81,27
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/05/015	0,09
Total Part B					19,03
Total Part A+B					100,3

Dans cette formule 1,5% d'inhibiteur et 1,5% d'agent autoréparant sont introduits par rapport à la référence G. Ces pourcentages ont été définis à la suite de recherches menées par la société Ascotec qui est spécialiste en additif anticorrosif. Le choix de l'additif anticorrosif est fonction de la possibilité d'encapsulation. Un éventail d'actifs anticorrosifs a été testé (cfr 7.3.).

7.1.2 Procédure de formulation

Sous agitation, ajouter chaque produit aux proportions et dans l'ordre indiqué dans le tableau ci-dessus. Mélanger la part A sous haute intensité, après l'ajout du pigment blanc.

Dans un autre récipient, préparer la partie B, constituée de l'Epikure 6870 et de l'additif contre la corrosion spontanée.

Une fois les deux parties préparées indépendamment, les disperser l'une dans l'autre.

L'odeur du benzothiazole est fort prononcée. Il est conseillé d'utiliser ce produit sous une hotte.

7.1.3 Application

Application similaire à celle de la référence G, même tendu, facilité identique, etc. La différence se fait au niveau de l'odeur, qui est plus marquée dans cette référence K.

7.1.4 Résultats

On ne remarque aucune différence notable avec la référence G. L'ajout de l'agent autoréparant et de l'inhibiteur de corrosion ne change en rien les qualités visuelles et de d'application.

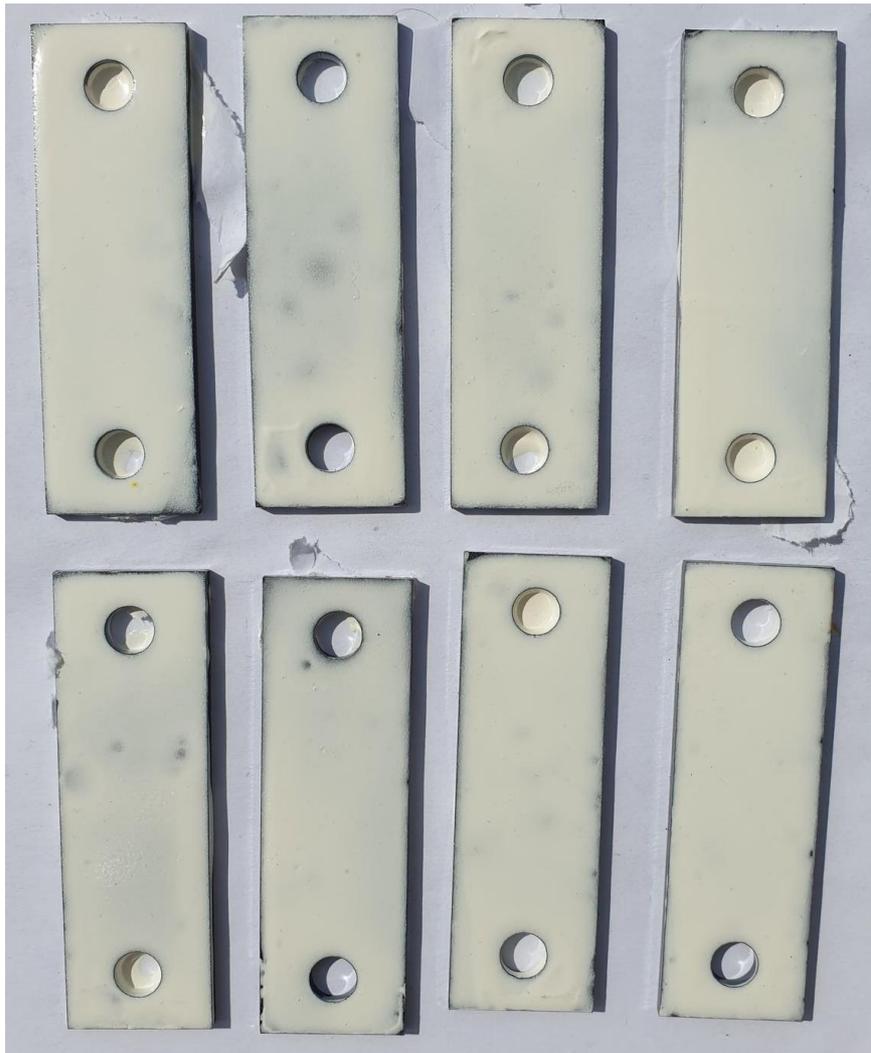


Figure 31 : Référence K
Source : propre travail

7.2 Test au brouillard salin

Cette référence a subit les mêmes cycles de tests que la référence G et a également passé 220 h dans le brouillard salin.



Figure 32 : Référence K après 220 heures dans un brouillard salin
Source : propre travail

8 FORMULATION D'UNE PEINTURE EPOXY A BASE AQUEUSE AVEC DES MICROCAPSULES

Des microcapsules sont ajoutées dans une peinture époxy à base aqueuse. La formulation de base est identique à celle réalisée au chapitre 5 de ce travail. Le but des microcapsules est d'apporter une caractéristique de « self healing » au composé ainsi qu'un effet anticorrosif plus performant.

8.1 Référence L

8.1.1 Matières premières

Dans le tableau qui suit sont repris les matières premières pour la référence L.

Tableau 14 : Formulation de départ de la peinture époxy à base aqueuse avec microcapsules
Source : propre travail

Matière première	Fonction	Nom commercial	Fournisseur	#Lot	Parts
Epoxy Resin Dispersion	Résine epoxy	EPI-REZ Resin 6520-WH-53	Hexion	AR20C 0034	43,02
Eau déminéralisée	Diluant				18,415
Dipropylène glycol n-butyl ether DPnB	Agent de coalescence	Dowanol DPnB glycol ether	Dow	P815JB CXD	2,72
Propylène glycol methyl ether PPh	Agent de coalescence	Dowanol PPh	Dow	DZ66H 1COO1	2,95
Defoaming agent	Anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2 F014	0,05
Rutile titanium dioxide	Pigment	TI-Pure R-960	Du Pont	381027	6,14
Thickening agent	Epaississant	OPTIFLO H600	Byk-Chemie	000199 2327	0,05
Defoaming agent	Anti-mousse	Dowsil 8590	Dow	YY00J2 F014	0,13

Microcapsules					8,74
Total Part A					82,215
Amine Curing Agent Dispersion	Durcisseur	EPIKURE 6870	Hexion	LL20B0013	18,94
Flash rust additive	Actif contre la corrosion spontanée	Ascotran-H18	Ascotec	AH18lab20/05/015	0,09
Total Part B					19,03
Total Part A+B					101,245

8.1.2 Matériel nécessaire

Pour réaliser ce mélange, du matériel de sécurité est nécessaire afin de se protéger de tout danger : une hotte, des lunettes et des gants de protections assureront la sécurité du préparateur.

Les ustensiles nécessaires à la préparation sont :

- un mélangeur
- 4 contenants
- une balance

8.1.3 Procédure de formulation

Sous agitation, ajouter toutes les matières premières les unes à la suite des autres, dans l'ordre du tableau. Les microcapsules sont incorporées délicatement après l'anti-mousse, dans la part A. Les microcapsules seront préparées au minimum 24 h à l'avance. Une fois les microcapsules intégrées, il faut les disperser en prenant soin de ne pas les briser. Le barreau magnétique est une bonne option afin d'éviter ce risque. Une fois la partie A réalisée, mélanger le durcisseur avec l'actif contre la corrosion spontanée (part B). Cela se fait aussi à l'aide d'un barreau magnétique, dans un troisième récipient.

8.2 Les microcapsules

8.2.1 Choix des inhibiteurs de corrosion

Le rôle de l'inhibiteur de corrosion est de réduire la vitesse d'oxydation. D'après les observations réalisées auparavant dans ce travail⁶ (Tableau 6 : Evolution du cœur et de l'écorce des microcapsules), on se rend compte que les inhibiteurs de corrosion généralement utilisés dans les microcapsules sont le benzothiazole et le mercaptobenzimidazole.

L'inhibiteur de corrosion utilisé doit être insoluble dans l'eau et dans l'éthanol, ceci afin d'éviter qu'il se mélange avec la phase continue (eau distillée) ou avec l'éthanol qui est formé lors de la réaction entre le TEOS (Orthosilicate de tétraéthyle) et l'eau distillée.



Ascotec, qui soutient cette thèse, propose 2 inhibiteurs de corrosion (Asconium-141S1/BG et Asconium 142DA/BG) qui sont spécifiquement élaborés pour les peintures époxy à base aqueuse. Ascotec a testé ces deux produits dans la résine EPI-REZ Resin 6520-WH-53. Les résultats de ces tests étaient concluants. L'objectif sera de les encapsuler.

Dans ce travail, 4 inhibiteurs de corrosion sont étudiés : l'Asconium-141S1/BG, l'Asconium 142DA/BG, le mercaptobenzimidazole, et le benzothiazole.

8.2.1.1 Asconium-141S1/BG

Composants non volatils

L'Asconium-141S1 est un additif utilisé pour la protection à long terme des revêtements anticorrosion [71].

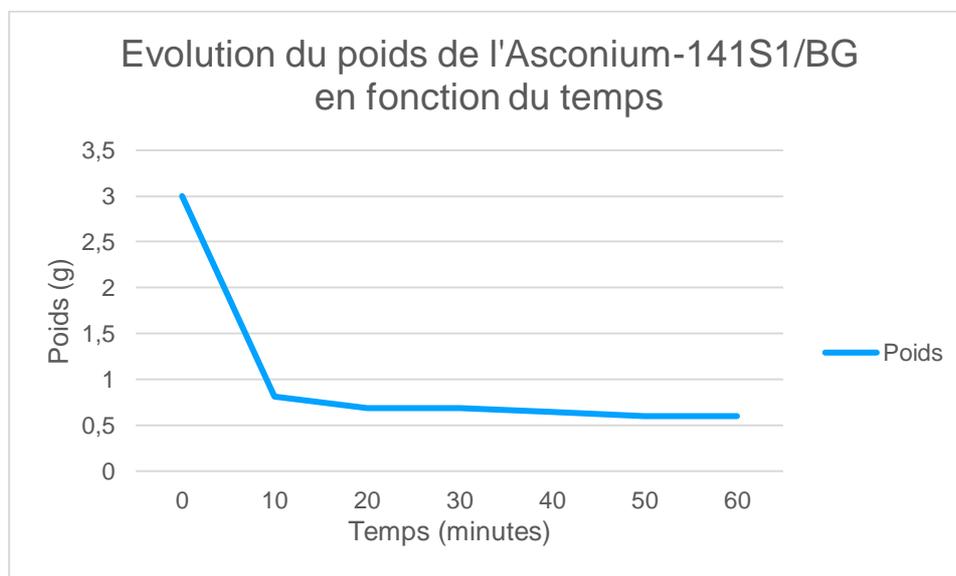


Figure 33 : Evolution du poids de l'Asconium-141S1/BG en fonction du temps
Source : propre travail

Test réalisé dans un four sans hotte, à une température de 140°C. D'après cette expérience, on peut déterminer que cet inhibiteur de corrosion est constitué à 60% de composants volatils.

Solubilité

Le but est de déterminer la solubilité de l'Asconium-141S1/BG à la fois dans l'eau et également dans l'éthanol. Si le mélange est blanchâtre ou opaque, le mélange n'est pas soluble ; au contraire, solution est claire ou même transparente indique un mélange soluble.

- Solubilité de 10% Asconium-141S1/BG dans 90% d'eau distillé



Figure 34 : Solubilité 10% d'Asconium-141S1/BG dans 90% d'H₂O
Source : propre travail

D'après cette manipulation, l'Asconium-141S1/BG est insoluble dans l'eau distillée.

- Solubilité de 6% Asconium-141S1/BG dans 86% d'eau distillé avec 8% d'éthanol.

Un pourcentage maximum de 8% d'éthanol sera créé lors du processus de microencapsulations.

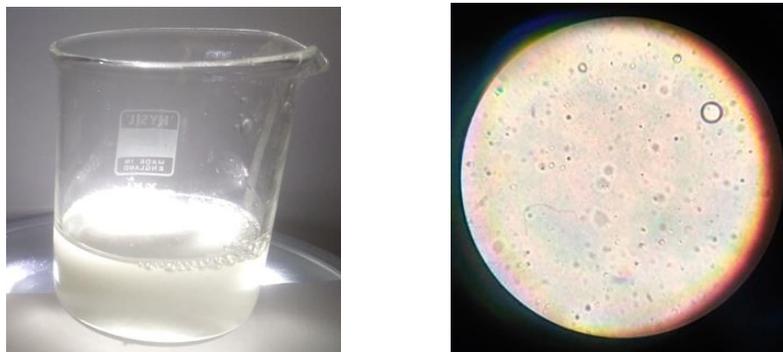


Figure 35 : Solubilité de 6% d'Asconium-141S1/BG dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O
Source : propre travail

L'éthanol joue un rôle et aide l'Asconium-141S1/BG à se solubiliser.

8.2.1.2 Asconium-142DA/BG

Composants non volatils

Cet actif a des propriétés communes avec l'additif traité précédemment⁷¹. Visuellement, les deux produits sont différents ; l'Asconium-142DA/BG est huileux.

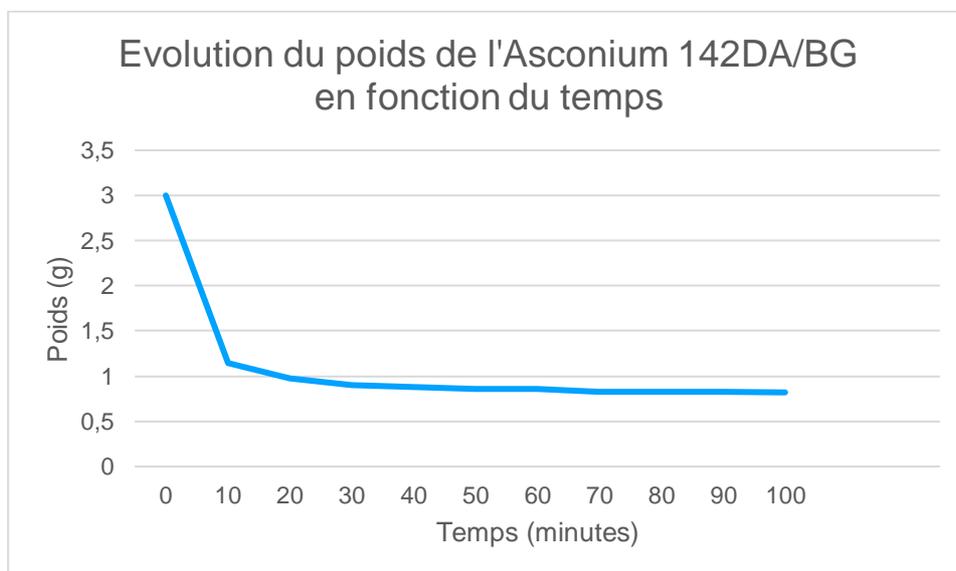


Figure 36 : Evolution du poids de l'Asconium-142DA/BG en fonction du temps

Source : propre travail

Ce test a été effectué dans un four non ventilé à 140 degrés Celsius. L'Asconium 142DA/BG perd 72,66% de son poids après évaporation.

Solubilité

- Solubilité de 10% Asconium-142DA/BG dans 90% d'eau distillée

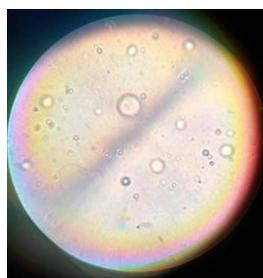
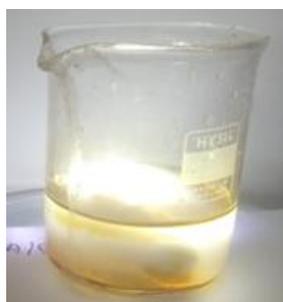


Figure 37 : Solubilité de 10% d'Asconium-142DA/BG dans 90% d'H₂O

Source : propre travail

Même sans microscope, il est clair que l'Asconium-142DA/BG n'est pas soluble dans l'eau.

- Solubilité de 6% Asconium-142DA/BG dans 8% d'éthanol et 86% d'eau distillée.



Figure 38 : Solubilité de 6% d'Asconium-142DA/BG dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O
Source : propre travail

L'ajout de l'éthanol ne change pas la solubilité.

Comparé à l'Asconium-141S1/BG, l'Asconium-142DA/BG convient mieux pour l'encapsulation. En effet, ce dernier est moins soluble dans l'eau distillée et dans l'éthanol. Il ne se mélangera pas dans la phase continue, lors de la micro-encapsulation.

8.2.1.3 Mercaptobenzithiazole

La formule chimique du mercaptobenzithiazole est la suivante : C₇H₅NS₂

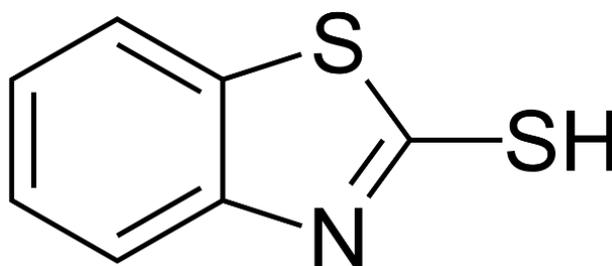


Figure 39 : Structure du mercaptobenzithiazole [62]
Source : adapté de Wikipédia

Composants non volatils

Cet agent se trouve sous forme de poudre. Aucune perte de poids due à l'évaporation n'est mesurable.

Solubilité

- Solubilité de 10% de mercaptobenzithiazole dans 90% d'H₂O



Figure 40 : Solubilité de 10% de mercaptobenzithiazole dans 90% d'H₂O
Source : propre travail

Le mercaptobenzithiazole est insoluble dans l'eau

- Solubilité de 6% de mercaptobenzithiazole dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O



Figure 41 : Solubilité de 6% de mercaptobenzithiazole dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O
Source : propre travail

Malgré l'ajout de l'éthanol, des particules sont encore visibles.

8.2.1.4 Benzothiazole

La formule chimique du benzothiazole est C_7H_5NS

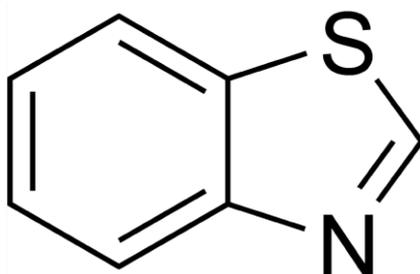


Figure 42 : Structure du benzothiazole
Source : Wikimedia commons

Composants non volatils

Le benzothiazole est un inhibiteur de corrosion utilisé dans l'Asconium-142DA/BG. Il se présente avec une couleur brune et est assez odorant. Ce produit est insoluble dans l'eau. Aucun test d'évaporation n'a été effectué dans ce travail pour des raisons de sécurité. Il est préférable de réaliser ce genre de test sous hotte.

Solubilité

- Solubilité de 10% de benzothiazole dans 90% d' H_2O



Figure 43 : Solubilité de 10% de benzothiazole dans 90% d' H_2O
Source : propre travail

Le benzothiazole n'est pas soluble dans l'eau.

- Solubilité de 6% de benzothiazole dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O

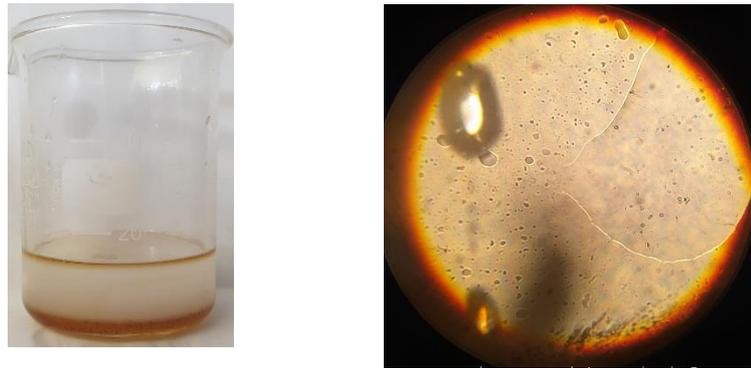


Figure 44 : Solubilité de 6% de benzothiazole dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O
Source : propre travail

La couleur du mélange change ; il devient blanc. Le benzothiazole est donc insoluble dans l'eau et l'éthanol.

8.2.2 Choix des agents autoréparants

Les agents autoréparants rencontrés dans la littérature sont majoritairement de l'huile de lin ou de l'huile d'abrasin (tung oil) [6]. Toutes deux ont la capacité de se solidifier au contact prolongé à l'air. Ce sont des substances siccatives, c'est-à-dire qu'elles accélèrent le durcissement d'un matériau [74].

Comme pour les inhibiteurs de corrosion, les agents autoréparants doivent être insolubles dans l'eau et dans l'éthanol.

8.2.2.1 Huile de lin

L'huile de lin est de couleur dorée. Cette huile végétale est tirée des graines mûres du lin [75].

Composants non volatils

Le but est de déterminer les composants organiques volatils que l'huile de lin pourrait dégager.

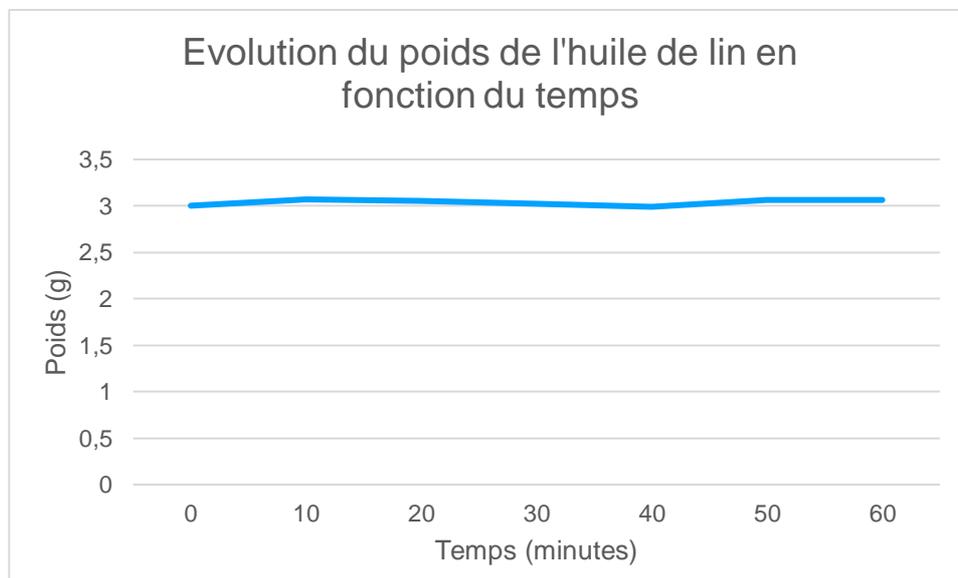


Figure 45 : Evolution du poids de l'huile de lin en fonction du temps
Source : propre travail

Trois grammes d'huile de lin déposés sur une cupule en aluminium tarée ont été placés dans un four non ventilé à 140°C. Après une heure, le poids est inchangé.

Solubilité

- Solubilité de 10% d'huile de lin dans 90% d'H₂O



Figure 46 : Solubilité de 10% d'huile de lin dans 90% d'H₂O
Source : propre travail

L'huile de lin n'est pas soluble dans l'eau distillée.

- Solubilité de 6% d'huile de lin dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O



Figure 47 : Solubilité de 6% d'huile de lin dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O

Source : propre travail

Sur cette photo, il est clair que l'huile de lin n'est pas soluble dans l'eau.

8.2.2.2 Huile d'abrasin

L'huile d'abrasin est obtenue par pression des graines de l'arbre tung. Cet arbre pousse en Asie et en Amérique⁷⁶.

Composants non volatils

L'objectif est de déterminer le pourcentage de parties non volatiles.

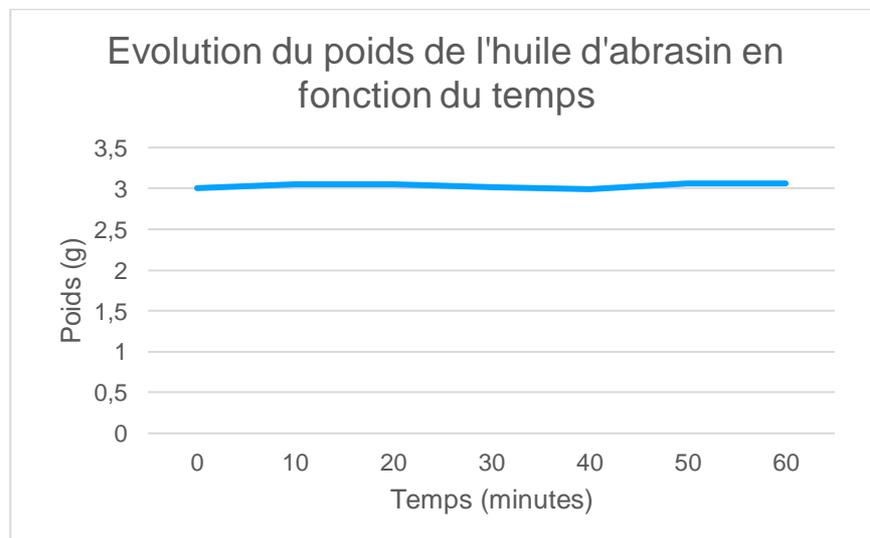


Figure 48 : Evolution du poids de l'huile d'abrasin en fonction du temps

Source : propre travail

L'huile d'abrasin ne dégage aucun COV.

Solubilité

- Solubilité de 10% d'huile d'abrasin dans 90% d'H₂O



Figure 49 : Solubilité de 10% d'huile d'abrasin dans 90% d'H₂O
Source : propre travail

L'huile d'abrasin est insoluble dans l'eau

- Solubilité de 6% d'huile d'abrasin dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O

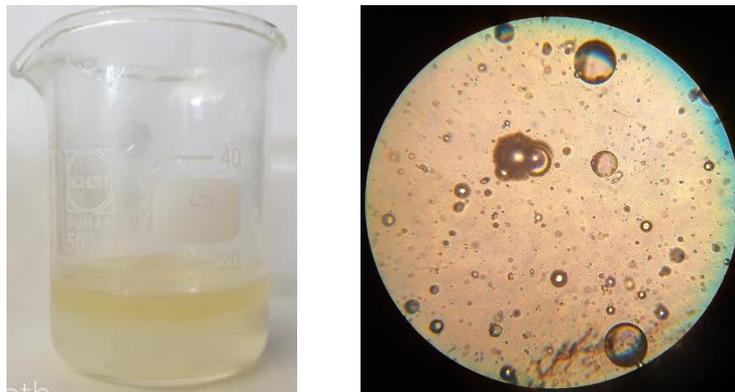


Figure 50 : Solubilité de 6% d'huile d'abrasin dans 8% d'éthanol et 86% d'H₂O
Source : propre travail

L'huile d'abrasin est également insoluble dans l'éthanol et l'eau.

Que ce soit l'huile de lin ou l'huile d'abrasin, aucune n'est soluble dans l'eau ; les deux peuvent être utilisées pour l'encapsulation.

8.2.3 Association des inhibiteurs de corrosion et de l'agent autoréparant

Pour que les agents autoréparants et les inhibiteurs de corrosion agissent en même temps, ils doivent se trouver dans la même capsule. Pour ce faire, l'inhibiteur de corrosion et l'agent de recouvrement doivent former un mélange homogène. Lorsque la capsule sera cassée par une action mécanique, elle libèrera le corps emprisonné par l'écorce. L'inhibiteur de corrosion ainsi que l'huile de lin ou d'abrasin doivent être solubles l'un dans l'autre.

L'Asconium-142DA/BG est mélangé dans l'huile de lin et dans l'huile d'abrasin pour déterminer la solubilité. On cherche un mélange homogène et soluble.

8.2.3.1 Solubilité de l'Asconium-141S1/BG dans l'huile d'abrasin

Ce test a été réalisé avec une proportion de 50% d'Asconium-141S1/BG et 50% d'huile d'abrasin.

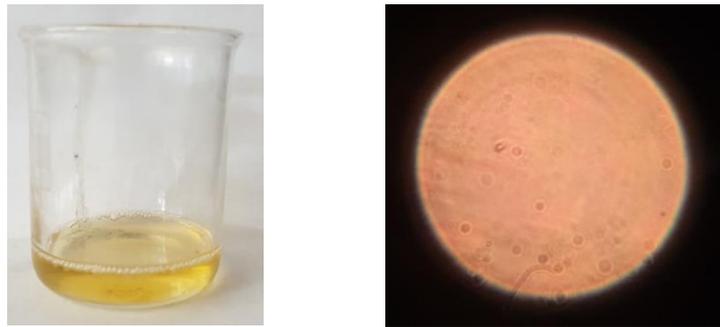


Figure 51: Solubilité de l'Asconium-141S1/BG dans l'huile d'abrasin

Source : propre travail

L'Asconium-141S1/BG est soluble dans l'huile d'abrasin. Il pourra être utilisé pour l'encapsulation.

8.2.3.2 Solubilité de l'Asconium-141S1/BG dans l'huile de lin

Les mêmes proportions sont gardées, 50% Asconium-141S1/BG et 50% d'huile de lin



Figure 52 : Solubilité de l'Asconium-141S1/BG dans l'huile de lin
Source : propre travail

8.2.3.3 Solubilité de l'Asconium-142DA/BG dans l'huile d'abrasin

L'Asconium-142DA/BG est mélangé dans l'huile d'abrasin pour déterminer sa solubilité.

On cherche un mélange homogène et soluble.

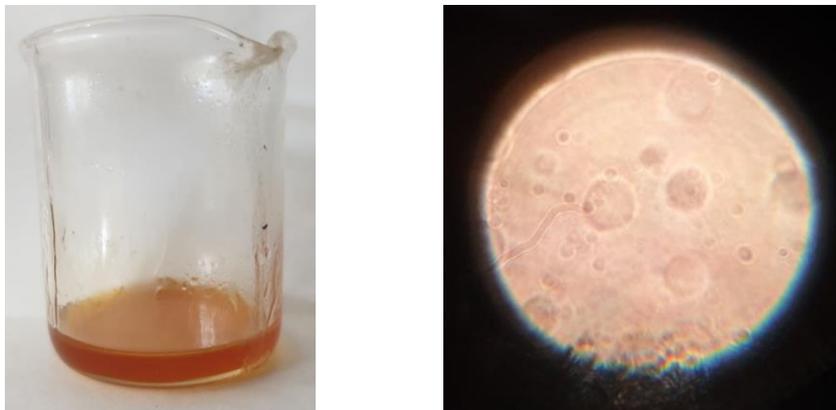


Figure 53 : Solubilité de l'Asconium-142DA/BG dans l'huile d'abrasin
Source : propre travail

Cet additif est soluble dans l'huile d'abrasin

8.2.3.4 Solubilité de l'Asconium-142DA/BG dans l'huile de lin

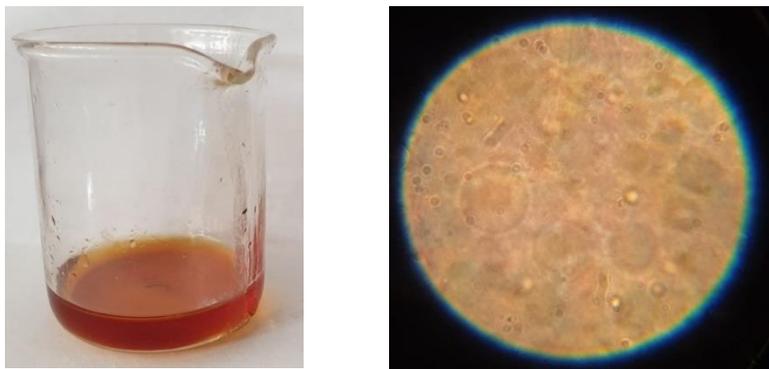


Figure 54 : Solubilité de l'Asconium-142DA/BG dans l'huile de lin
Source : propre travail

Comme pour l'huile d'abrasin, l'asconium-142DA/BG est soluble dans l'huile de lin.

8.2.3.5 Solubilité du mercaptobenzothiazole dans l'huile d'abrasin



Figure 55 : Solubilité du mercaptobenzothiazole dans l'huile d'abrasin
Source : propre travail

Les cristaux de mercaptobenzothiazole persistent malgré une agitation prolongée.

8.2.3.6 Solubilité du mercaptobenzothiazole dans l'huile de lin

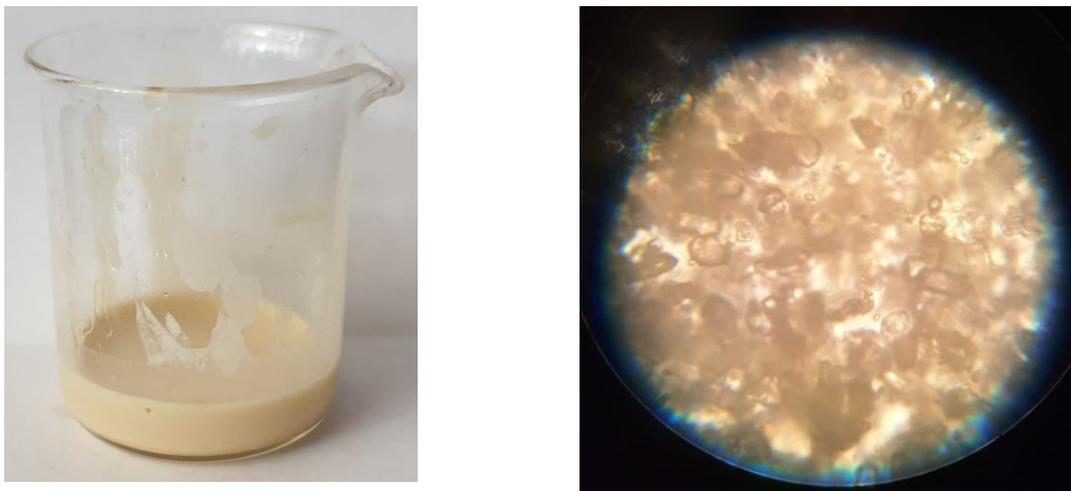


Figure 56: Solubilité du mercaptobenzothiazole dans l'huile de lin
Source : propre travail

Même résultat qu'avec l'huile d'abrasin, il est insoluble. Il ne sera donc pas utilisé pour l'encapsulation.

8.2.3.7 Solubilité du benzothiazole dans l'huile d'abrasin

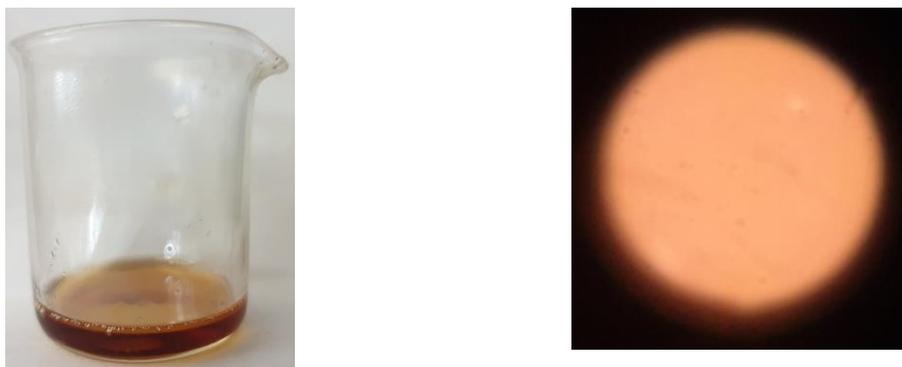


Figure 57 : Solubilité du benzothiazole dans l'huile d'abrasin
Source : propre travail

Le mélange est homogène et le benzothiazole est soluble dans l'huile d'abrasin.

8.2.3.8 Solubilité du benzothiazole dans l'huile de lin



Figure 58 : Solubilité du benzothiazole dans l'huile de lin
Source : propre travail

Le benzothiazole est également soluble dans l'huile de lin.

Récapitulatif

Tableau 15 : Récapitulatif solubilité
Source : propre travail

	H2O	HDL	HDA	141	142	Benzothiazole	Mercaptobenzothiazole
H2O	X	IS	IS	IS	IS	IS	IS
HDL	IS	X	X	S	S	S	IS
HDA	IS	X	X	S	S	S	IS

IS : insoluble

S : soluble

X : test pas réalisé

8.2.4 Méthode d'encapsulation

Matières premières

Les produits et quantités suivants sont nécessaires pour l'encapsulation d'un mélange total de 100,45 grammes :

- 65 g d'eau distillée
- 0,45 g de CTAC (chlorure de cetyltrimethylammonium)
- 5 g de TEOS (TETRAETHOXYSILANE)
- 30 g d'inhibiteur de corrosion (benzothiazole)
- 30 g d'un agent autoréparant (huile de lin ou huile d'abrasin)

Première méthode : In situ [77]

La formulation :

1) Mettre l'eau distillée et le CTAC dans un récipient et mélanger pendant 30 secondes, en évitant d'y incorporer de l'air.

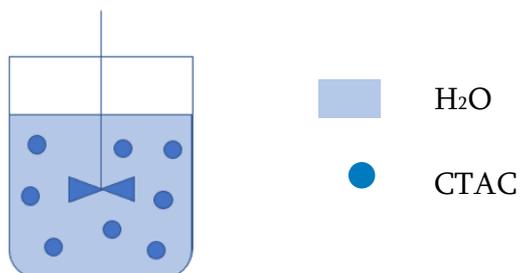


Figure 59 : Etape 1 méthode in situ
Source : propre travail

2) Dans un autre récipient, mélanger l'agent autoréparant, l'inhibiteur de corrosion et le TEOS. Émulsionner pendant 30 secondes, sans y apporter de l'air.

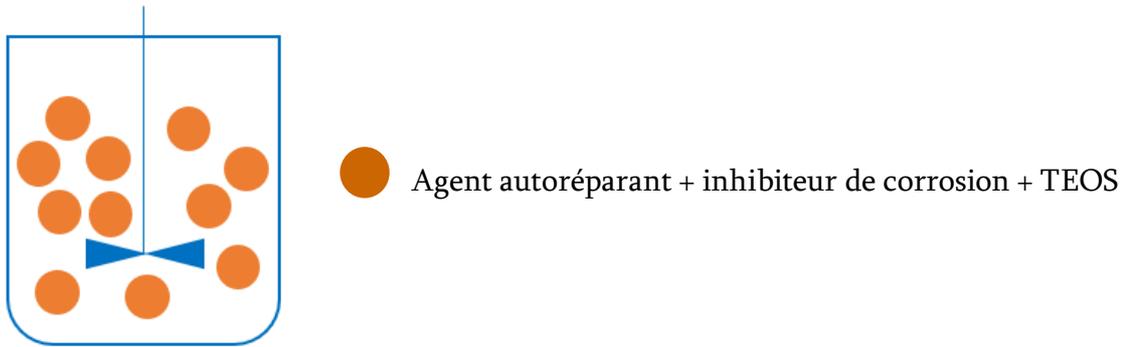


Figure 60 : Etape 2 méthode in situ
Source : propre travail

3) Reprendre le mélange réalisé à la première étape et y ajouter progressivement et sous agitation, l'émulsion de la deuxième étape. Une fois cela réalisé, cisailier le tout à vitesse maximale pendant 3 minutes. Conserver le tout pendant 3 heures à température ambiante.

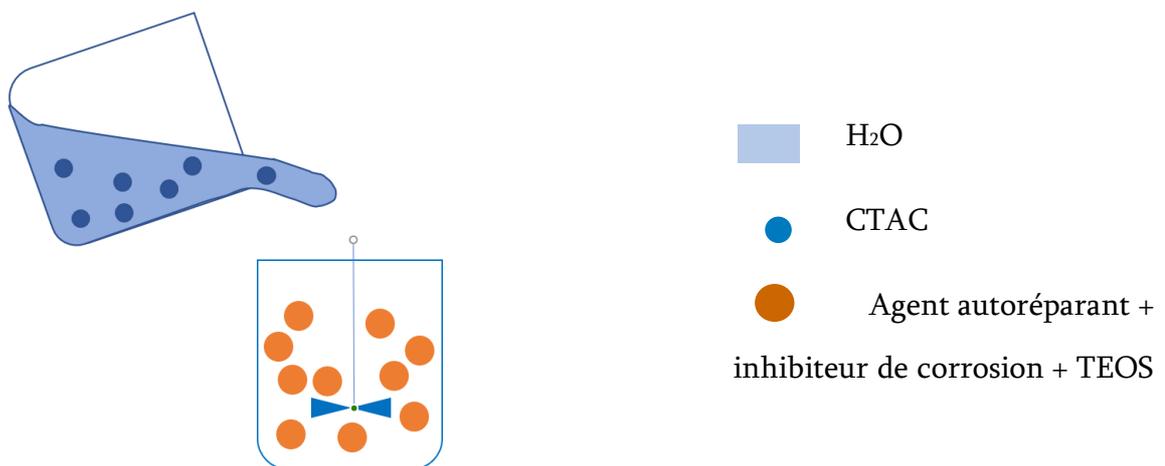


Figure 61 : Etape 3 méthode in situ
Source : propre travail

Deuxième méthode : ex situ

Formulation

1) Mettre l'eau distillée et le CTAC dans un récipient et mélanger pendant 30 secondes en évitant d'y incorporer de l'air.

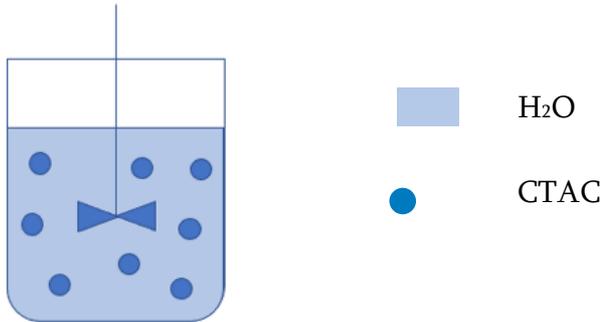


Figure 62: Etape 1 méthode ex situ
Source : propre travail

2) Dans un autre récipient, mélanger l'agent autoréparant et l'inhibiteur de corrosion. Mélanger pendant 30 secondes sans y apporter de l'air.



Figure 63 : Etape 2 méthode ex situ
Source : propre travail

3) Reprendre le mélange réalisé à la première étape et y ajouter progressivement et sous agitation, l'émulsion de la deuxième étape. Conserver le tout pendant 3 heures à température ambiante.

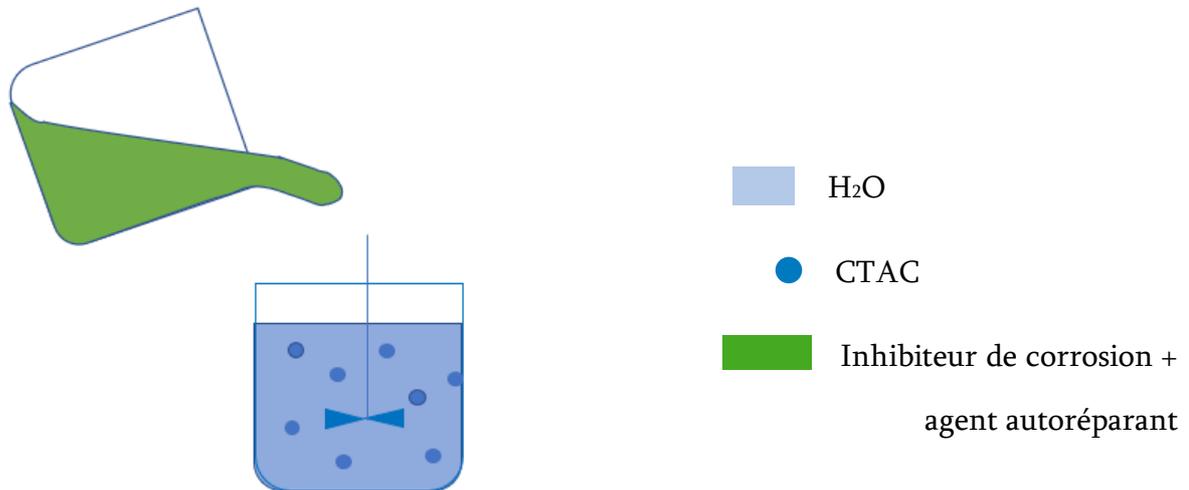


Figure 64 : Etape 3 méthode ex situ
Source : propre travail

4) Ajouter du TEOS à la préparation de l'étape 3 et cisaillez le tout pendant 3 minutes, à l'aide d'un mélangeur.

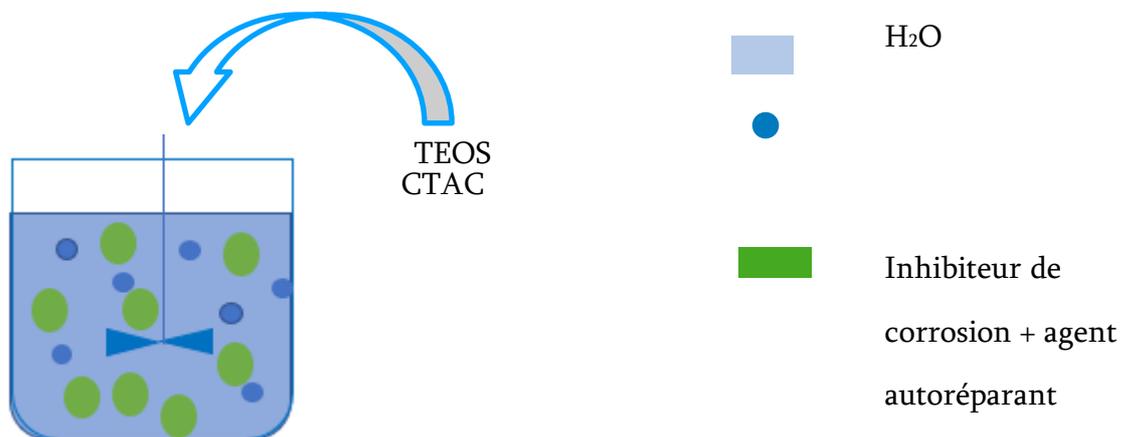


Figure 65 : Etape 4 méthode ex situ
Source : propre travail

De nombreux tests d'encapsulation ont été réalisés. Le premier objectif fut d'encapsuler seulement l'huile de lin. Cette manipulation est aisément réalisable, que ce soit par la manière in situ ou ex situ. La difficulté est de déterminer les bonnes quantités de matières.

Le deuxième objectif fut d'encapsuler l'agent autoréparant avec un inhibiteur de corrosion. Avec les recherches effectuées auparavant, 3 inhibiteurs de corrosion semblaient compatibles avec l'huile d'abrasin et de lin. Les produits Asconium-141SA/BG et Asconium-142DA/BG étaient incompatibles avec les huiles. Les matières se séparent lorsque le cisaillement cesse (étape 4). Ce problème persiste avec les deux procédés d'encapsulation (in situ et ex situ). L'incompatibilité vient peut-être du butyl glycol qui est le solvant utilisé dans les Asconium.

Cependant, l'encapsulation du benzothiazole avec l'huile de lin et d'abrasin est réalisable. Il est important d'être muni au minimum d'un mixeur à soupe puissant (>650W) et idéalement d'un appareil de dispersion haute performance (ex : Ultra-turrax, IKA). Le but recherché est de fragmenter les gouttelettes le plus possible. Dans cet écrit, les capsules ont été réalisées à l'aide d'un mixeur Moulinex infinyforce de 1000W. Lors de l'étape 4 d'encapsulation, le mélange devient blanchâtre car la lumière dans le visible est réfractée par les microcapsules. Une fois l'étape 4 finie, laisser sous agitation continue pendant 24 h, afin de laisser la réaction se poursuivre.

8.2.5 Application

L'application est aisée, le rendu est bon. L'application est similaire aux références G et K.



Figure 66 : Référence K
Source : propre travail

8.2.6 Procédure de tests

Différents tests et observations seront menés dans le but d'analyser le plus précisément possible la formulation.

8.2.6.1 Test au brouillard salin

Les pièces de métal ont été placées dans un brouillard salin pendant 220 heures. Elles ont subi les cycles identiques à ceux subis par les références G et K. La moitié des plaques ont été rainurées. Les 4 autres plaques n'ont pas été détériorées avant le test au brouillard salin.



Figure 67 : Référence L après 220 heures dans un brouillard salin
Source : propre travail

Les rainures créées avant le test ont été partiellement recouvertes. Une fois l'écorce des microcapsules cassées par action mécanique, les corps qui étaient enfermés dans les capsules sont libérés. Quand les inhibiteurs de corrosion et les agents autoréparants sont libérés, la rainure se referme en partie.

Les 4 plaques à droite sur la figure ci-dessus sont moins rouillées. La corrosion se crée sur les bords du support qui est moins protégé par le revêtement.

8.2.6.2 Test de viscosité

Un viscosimètre permet de connaître la viscosité du mélange. La viscosité est mesurée, toutes les 10 minutes à l'aide d'un viscosimètre Haake Viscotester D. L'objectif est de déterminer le pot life de cette référence.

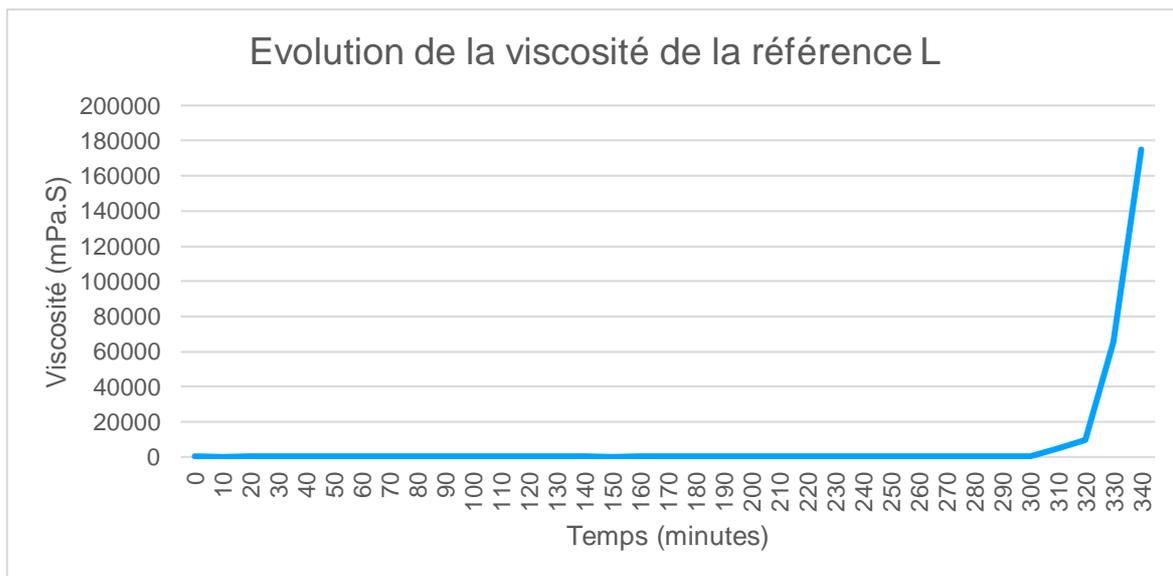


Figure 68 : Evolution de la viscosité de la référence L en fonction du temps
Source : propre travail

Pendant les 5 premières heures du test, la viscosité est stable. Après ce laps de temps, la viscosité croît rapidement pendant 20 minutes. Une fois 320 minutes passées, la courbe grimpe en flèche.

Le pot life est déterminé quand la viscosité augmente rapidement. Le pot life de cette peinture est de 5 heures. Un pot life de 5 heures permet d'octroyer beaucoup temps pour l'application.

9 Comparaison des références G, K et L

Une comparaison entre les 3 références est faite après 220 heures dans un brouillard salin. Les références ont été soumises à une alternance de cycles de 4 heures de brouillard salin à 25°C, suivi de 2 heures à 29 °C sans humidité.



Figure 63 : Comparaison entre les références G, K et L
Source : propre travail

Des différences entre les trois références sont observables. La première plaque (référence G) est sans aucun doute celle qui a le plus souffert à ce test. La plaque est fortement rouillée. La deuxième référence (K) est moins attaquée par la rouille. L'effet conjugué du benzothiazole et de l'huile de lin permet de diminuer le phénomène de corrosion. Cependant, on observe des trainées de rouilles provenant de la rayure où le métal a été mis à nu. La dernière référence (L), avec les microcapsules, est la moins endommagée. La saignée, bien que plus large, a été partiellement recouverte par l'autoréparant et l'inhibiteur de corrosion et a empêché la rouille de sur une partie significative de celle-ci. Les références K et L contiennent le même pourcentage d'agent autoréparant et d'agent anticorrosion (3%). Dans la référence L, les agents sont encapsulés. L'action mécanique permet de libérer le corps des capsules. Une fois libérés, les matières encapsulées créent, comme anticipé, un écran protecteur entre le support et l'environnement.

CONCLUSION

La microencapsulation possède énormément d'avantages qui peuvent être pleinement exploités dans des revêtements à base aqueuse sévèrement exposés à la corrosion. Les microcapsules permettent la diffusion d'un actif sur une période contrôlée. En outre, le procédé d'encapsulation est simple et peu coûteux. Combiner cette technologie avec des peintures à base aqueuse est prometteur. Les revêtements à base aqueuse sont potentiellement très performants et plus respectueux de l'environnement au vu de leur plus faible contenu en COV. De plus, travailler avec des résines époxy à base aqueuse est compatible avec le processus d'encapsulation par sol-gel. Dans cette thèse de Master en Sciences Nautiques, j'ai réussi à formuler une peinture avec des microcapsules. Ces dernières ajoutent une plus-value au revêtement. Elles procurent une meilleure protection à la corrosion. La microencapsulation est indéniablement une technologie prometteuse et d'avenir. Cette thèse ouvre la porte à de nouvelles recherches afin d'optimiser et de maximiser l'effet des microcapsules dans les résines époxy à base aqueuse.

7. BIBLIOGRAPHIE

1. *La corrosion : un ennemi industriel redoutable*. <https://veillechimie.imist.ma>. Janvier 2019.
2. International. <https://www.international-marine.com/type/foul-release-coatings>. Mai 2019
3. Normand, B., Pébère, N., Richard, C., Balland, B. Prévention et lutte contre la corrosion : Une approche scientifique et technique. Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon. Matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne 2004.
4. Bosich, J.F. Prévention de la corrosion. Entreprise moderne d'édition. Paris 1972
5. Intra-Science. *Pourquoi le fer rouille-t-il ?* <https://intra-science.anaisequey.com>. Mai 2019.
6. Watkins, M.; Weinmann, D.; Elmore, J. *Formulating High-Performance Waterborne Epoxy Coatings*. 2006
7. Vandamme, T., Poncelet, D., Subra-Paternault, P. Microencapsulation: des sciences aux technologies. Editions Tec & Doc. Paris. 2007
8. Sander, J. et al. Anticorrosive Coatings. Vincentz. Hanovre. 2010
9. Ach, D. *Microencapsulation par coacervation complexe des protéines du lactosérum et de la gomme d'acacia*.
10. *Synergy between Galvanic Protection and Self-Healing Paints*
11. Mueller, G., 1977. *Encapsulated corrosion inhibitors*. Fed. Rep. Ger. Germany Patent DE 2548068A1. May 5.
12. *Corrosion inhibition coating of steel*. Nippon Steel Corp., Japan. JP 56113382A.1981
13. Takahashi, N., *Coating compositions*. Nippon Petrochemicals Co., Japan. JP 62079279A 1985
14. Bailin, L. J.; *Development of microencapsulated DNBM quaternary ammonium inhibitors for paints*. Tech. Rep. AFWAL-TRR-87-4139, Vol. 2, Proc. Tri-Serv. Conf. Corros., 1987
15. Morikawa, S. *Steel sheets having anticorrosive coatings containing corrosion inhibitor microcapsules and their manufacture*. Nisshin Steel Co. JP 2007162110 A. 2007

16. Nakamoto, T., *Anticorrosive coating comprising microcapsules on metal surface*. Kobe Steel, JP 2007270302A. 2008
17. Shitanda, I. *Benzotriazole-containing microcapsule composite copper coating*. *Hyomen Gijutsu*. Volume 59 Issue 3 Pages 190-194 Journal 2008
18. Nakamoto, T., *Corrosion resistant resin-coated metal plates with good surface properties*. Kobe Steel, Ltd. JP 2007237460A. 2009
19. Golovin, V., *Method of protecting polymer-coated steel or copper surfaces from corrosion using microcapsules with corrosion inhibitors*. A. R. Nauchno-Proizvodstvennoe Ob'edinenie Rokor RU 2358036C1. 2009
20. Gammel, F., *Anticorrosive paint for metal substrates containing polymer-encapsulated corrosion inhibitors*. EADS Deutschland GmbH, WO 2009087043 A2. 2009
21. Yang, Z., *Method for preparation of self-repairing anti-corrosive coating*. Shanghai Datong High-tech Material Co., CN 102876148A. 2011
22. Wu, Y., *Self-repairing anticorrosive coating and preparation method thereof*. Fujian Baihua Chemical Co CN 102719184A. 2011
23. Yang, J., *Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion-resistant polymer coatings*. *Corrosion Science*. Volume 65, Pages 561-566. 2012.
24. Phanviriyakul, P., *Preparation of "Green" microcapsules for corrosion protection: linseed oil encapsulated pf microcapsules*. *Advanced Materials Research* (Durnten-Zurich, Switzerland) Volume 747, Pages 686-689. 2013
25. Yang, J., *Microencapsulation of organic silanes and use in self-healing coating materials*. Nanyang Technological University. WO 2013137828A1. 2012
26. Zhang, H., *High Performance Self-Healing Epoxy/Polyamide Protective Coating Containing Epoxy Microcapsules and Polyaniline Nanofibers for Mild Carbon Steel*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 52, Issue 30, p 10172-10180, 2013.
27. Song, Y., *Sunlight-Induced Self-Healing of a Microcapsule-Type Protective Coating*. *ACS Applied Materials & Interfaces*. Vol. 5, Issue 4, Pages 1378-1384. 2013
28. Koh, E., *Microencapsulation of the triazole derivative for self-healing anticorrosion coatings*. *New Journal of Chemistry*. Vol. 38, Issue 9, Pages 4409-4419. 2013
29. Choi, H., *Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets*. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 76, Issue 10, Pages 1316-1324. 2013

30. Zhao, D., *The fabrication and corrosion resistance of benzotriazole-loaded raspberry-like hollow polymeric microspheres*. *Surface and Coatings Technology*. Vol.238, Pages 15-26, 2014
31. Zhang, X., *Self-healing anticorrosive coating and its preparation method*. Zhangzhou Xinzhanwang Chemical Industry Co., Ltd., CN 104177983A. 2014
32. Plawecka, M., *Self-healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminum 5083 and galvaneal substrates*. *Electrochimica Acta*, Vol.140, Pages 282-293, 2014
33. Rani, A., *Scratch Cell Test: A Simple, Cost Effective Screening Tool to Evaluate Self-Healing in Anti-Corrosion Coatings*. *Journal of Materials Engineering and Performance*. Vol.23, Issue 9, Pages 3328-3335. 2014
34. Huang, M., *Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings*. *Progress in Organic Coatings*. Vol.77, Issue 1, Pages 168-175. 2014
35. Wu, G., *Robust microcapsules with polyurea/silica hybrid shell for one-part self-healing anticorrosion coatings*. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*. Vol.2, Issue 30, Pages 11614-11620. 2014
36. Koh, E., *Polyurethane microcapsules for self-healing paint coatings*. *RSC Advances*. Vol.4, Issue 31, Pages 16214-16223. 2014
37. Kopec, M., *Liquid-core polyelectrolyte nanocapsules produced by membrane emulsification as carriers for corrosion inhibitors*. *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol.510. Pages 2-10, 2016.
38. Siva, T., *Self-healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules*. *Progress in Organic Coatings*. Vol.82, Pages 57-67. 2015.
39. Hasanzadeh, M., *Application of EIS and EN techniques to investigate the self-healing ability of coatings based on microcapsules filled with linseed oil and CeO₂ nanoparticles*. *Progress in Organic Coatings*. Vol.80, Pages 106-119. 2015
40. Rahimi, A., *Self-healing anticorrosion coating containing 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole nanocapsules*. *Journal of Polymer Research*. Vol.23, Issue 4, Pages 1-10. 2016
41. Matsuda, T., *Corrosion protection of epoxy coating with pH sensitive microcapsules encapsulating cerium nitrate*. *Corrosion Science*. Volume 148, Pages 188-197, 2019
42. Yi, H., *Multilayer composite microcapsules synthesized by Pickering emulsion templates and their application in self-healing coating*. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*. Vol.3, Issue 26, Pages 13749-13757. 2015

43. Li, C., *Preparation of self-repairing organic anti-corrosive coating containing graphene for metal surface*. University of Shanghai for Science and Technology CN 104945992A. 2015
44. You, W., *Method for preparing water-based antirust agent*. Wuxi Epic Technology Co., CN 106086840A, 2016
45. Marathe, R. J., *Urea formaldehyde (UF) microcapsules loaded with corrosion inhibitor for enhancing the anti-corrosive properties of acrylic-based multi-functional PU coatings*. *RSC Advances* Vol.5, Issue 20, Pages 15539-15546. 2015
46. Luo, Y., *Corrosion-resistant coating, its preparation and application method, and composite material containing the same*. Yu Wei Ye (Beijing) International Technology Co. CN 106118371A. 2016
47. Maia, F., *Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules*. *Chemical Engineering Journal*. Vol.283. Pages 1108-1117. 2016.
48. Xie, A., *Ageing-resistant reflective coating compositions*. Hefei Ankuisi Complete Equipment Co. CN 105368203A. 2015
49. Schreiner, C., *Self-healing through microencapsulated agents for protective coatings*. *Journal of Coatings Technology and Research*. Vol.4, Issue 4, Pages 809-816. 2017
50. Kurbatov, A., *Method for producing gelatin microcapsules for protective coatings*. *Tovarishchestvo S Ogranichennoi Otvetstvennostyu "Aim Lab"*. WO 2017003272A1. 2015
51. Wei, Y., *Anticorrosive coating being applied to metal substrate in ocean and preparation method thereof*. Shanghai (Beijing) Technology Co., CN 106905725 A. 2017
52. Zhao, D., *A smart anticorrosion coating based on hollow silica nanocapsules with inorganic salt in shells*. *Journal of Coatings Technology and Research*. Vol.14, Issue 1, Pages 85-94, 2017
53. Leal, D., *Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection*. *Corrosion Science*. Vol.130. Pages 56-63. 2018
54. Odarczenko, M., *Self-Protecting Epoxy Coatings with Anticorrosion Microcapsules*. *ACS Omega*. Vol.3, Issue 10, Pages 14157-14164. 2018
55. Bao, Y., *Method for constructing anti-corrosion metal coating by layer-by-layer spraying nano microcapsule having corrosion inhibitor*. Shaanxi University of Science & Technology, CN 108855831A, 2018

56. Bai, X., *Preparation method of self-repairing polythiophene microcapsule and composite anticorrosion coating*. Xidian University, CN 109251306A, 2018
57. Qian, B., *Mussel-Inspired Self-Healing Coatings Based on Polydopamine-Coated Nanocontainers for Corrosion Protection*. *ACS Applied Materials & Interfaces*. Vol.11, Issue 10, Pages 10283-10291. 2019
58. Matsuda, T., *Corrosion protection of epoxy coating with pH sensitive microcapsules encapsulating cerium nitrate*. *Corrosion Science*. Volume 148, Pages 188-197, 2019
59. « Mélatamine ». In *Wikipédia*, 21 février 2019.
<https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=M%C3%A9latamine&oldid=156932501>.
60. « Résorcine ». In *Wikipédia*, 12 juillet 2018.
<https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=R%C3%A9sorcine&oldid=150330046>.
61. « Benzotriazole ». In *Wikipédia*, 16 mai 2018.
<https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Benzotriazole&oldid=148546457>.
62. « Ceramic Coating Hardness: Pencil Scratch 9H Hardness Test ». *IGL Coatings Blog* (blog), 23 juillet 2019. <https://blog.iglcoatings.com/ceramic-coating-hardness/>.
63. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4531295/>
64. Ir. Remke Willemen, “*Cours: Survey, inspection and maintenance*” Hogere Zeevaartschool, 2020-2021
65. METALTOP Agent de coalescence, 14 avril 2021.
<https://www.metaltop.fr/content/348-definition-agent-coalescence-peinture>.
66. DOW DPnB Glycol Ether, 13 avril 2021, <https://www.dow.com/en-us/pdp.dowanoldpnb-glycol-ether.5789z.html>
67. DOW PPH glycol ether, 20 avril 2021, <https://www.dow.com/en-us/pdp.dowanolpph-glycol-ether.109673z.html>
68. DOW Dowsil-8590, 10 mars 2021, <https://www.dow.com/en-us/pdp.dowsil-8590-additive.04043958z.html>
69. Ti-PURE R-960, 25 avril 2021, <https://www.tipure.com/fr/products/plastics/r-960>
70. BYK OPTIFLO, 10 février 2021, [http://www.uni-trading.com/sub/support/tds.msds/additive/BYK/BYK_etc/TDS/OPTIFLO%20H%20600VF%20TDS\(EN\).pdf](http://www.uni-trading.com/sub/support/tds.msds/additive/BYK/BYK_etc/TDS/OPTIFLO%20H%20600VF%20TDS(EN).pdf)
71. ASCOTEC Ascotran, 16 février 2021, <https://www.ascotran.com/fr/produits/>
72. Mercaptobenzothiazole, *Wikipedia*, CC BY-SA 4.0
73. Benzothiazole, 16 mai, 2021, *Wikipédia*, CC BY-SA 3.0

74. Œuvre collective, *Larousse de poche 2007 édition mise à jour*, Siccatif, p 752.
75. A. Romain, (2008), *Fabricant de vernis de toute espèce*, édition Baudoin, p 65.
76. Utilisations de l'huile de tung ou huile d'abrasin - peintures et enduits naturelles et à l'ancienne, 17 mars 2021, <http://www.patinesbio.com/2016/12/utilisations-de-l-huile-de-tung-ou-huile-d-abrasin.html>
77. MICRO CAPS Technology, 22 mai 2021, <https://microcapsules-technologies.com/nos-technologies/microencapsulation-polymerisation-in-situ/>