

# UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE ET SCIENCE DU MATIERE

DÉPARTEMENT DE GENIES DES PROCÉDES



Mémoire  
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technique

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Raffinage et Technologie  
des Hydrocarbures

Présenté par : GHETTAS MOURAD

Thème

**INFLUENCE D'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDE COMME  
CO-PLASTIFIANT SUR LA STABILITE THERMIQUE DU PVC**

Soutenu publiquement

Le : 16 /06/2013

Devant le jury

M. Kahoul. Fares	MC	President	UKM Ouargla
M. Rouane. Azeddine	Mr	Encadreur	UKM Ouargla
M. Lati. Mokhtar	Mr	Examineur	UKM Ouargla

**Année universitaire: 2012/2013**

# Dédicaces



*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma très chère mère qui m'a soutenu et contribué pleinement dans  
l'aboutissement et la réussite de mon parcours scolaire  
et A mon Père.*

*Mes dédicaces s'adressent également à mes chers frères*

*À toutes mes sœurs et à tous les membres de ma famille*

*Aussi, je dédie ce travail à tous mes chers amis sur tout:*

*Djimoï, zouka et les autres à l'université djamaï, rachdie la fin je dédie  
très chaleureusement ce mémoire à  
Abidin, Mohmmed sayhe et Toufik.*

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Dieu qui m'a donné le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout. Aussi à ne pas oublier de remercier ma famille, père, mère et frères de leurs aides et soutien morale et leurs encouragements.

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire des génie des procédées **UKM OUARGLA**.

Du profond de mon cœur, je tiens à remercier monsieur Mr .A.ROUANE mon promoteur, de sa proposition de ce intéressant sujet. Je le remercié de sa présence chaque fois que j'avais besoin d'aide et de conseil.

J'exprime à monsieur le Mr. F. KAHOUL, Les toutes mes reconnaissances, d'avoir accepté présédé ce jury. Je le remercie infiniment et sincèrement

J'adresse également ma profonde gratitude à monsieur Mr. M .LATI, ainsi qu'à monsieur qui a honoré d'examiner cette mémoire et de l'évaluer.

Je tiens à remercier le chef du département de génie des procédées Ouargla.

Je tiens à remercier le technicien du laboratoire de génie des procédées Ouargla.

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I-1.</b> Il lustre les propriétés du PVC rigide et du PVC souple.....	6
<b>Tableau II-1.</b> Part de marché de différents plastifiants.....	10
<b>Tableau II-2.</b> Principaux critères chimiques de l'huile de tournesol.....	13
<b>Tableau II-3.</b> Variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol.....	14
<b>Tableau II-4.</b> Part du DEHP sur le marché des plastifiants.....	16
<b>Tableau IV-1.</b> Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M).....	19
<b>Tableau IV-2.</b> Les différents produits chimiques utilisés.....	20
<b>Tableau IV-3.</b> Les différentes formulations réalisées dans lesquelles les additifs ont été maintenues constantes.....	24
<b>Tableau V-1.</b> Les principaux pics présents dans le spectre infrarouges et leurs Longueurs d'onde .....	28

## LISTE DES SCHEMAS

<b>Schéma I-1.</b>	Formule chimique du PVC .....	3
<b>Schéma I-2.</b>	Procédés de l'obtention du PVC.....	4
<b>Schéma I-3.</b>	Chloruration de l'éthylène en dichloréthène .....	4
<b>Schéma I-4.</b>	Pyrolyse du 1,2 – dichloroéthane .....	4
<b>Schéma I-5.</b>	Oxychloruration de l'éthylène catalysée par $\text{Cu Cl}_2$ .....	4
<b>Schéma I-6.</b>	Oxychloruration de l'éthylène catalysée par $\text{Cu Cl}_2$ .....	4
<b>Schéma I-7.</b>	Oxychloruration de l'éthylène catalysée par $\text{Cu Cl}_2$ .....	4
<b>Schéma I-8.</b>	Polymérisation radicalaire du PVC .....	4
<b>Schéma I-9.</b>	Dégradation thermique (thermolyse) du PVC .....	7
<b>Schéma I-10.</b>	Déshydrochloruration du PVC .....	7
<b>Schéma I-11.</b>	Coloration du PVC durant la déshydrochloruration .....	8
<b>Schéma II-1.</b>	Formule du DOP .....	15
<b>Schéma III-1.</b>	La loi de Beer- Lambert .....	17
<b>Schéma IV-1.</b>	Organigramme présentant la technique utilisée dans l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale (HT).....	21
<b>Schéma IV-2.</b>	Structure chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation. ....	22
<b>Schéma IV-3.</b>	Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale...	22
<b>Schéma IV-4.</b>	Relation du calcul de l'indice d'oxyrane .....	23
<b>Schéma V-1.</b>	Retardation de la dégradation thermique du polymère .....	26

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure II-1.</b> Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	11
<b>Figure V-1.</b> Variation du degré de coloration des formulations plastifiées par le système l'huile de tournesol époxydée (HTE) et le Dioctyle phthalate (DOP). .....	27
<b>Figure V-2.</b> Spectres infrarouge à transformée de Fourier des différentes formulations réalisées.....	28
<b>Figure V-3.</b> Variation de la perte de plastifiant dans l'étuve à T=100°C pendant 7 Jours des formulations réalisées. ....	30
<b>Figure V-4.</b> Evolution de la perte du plastifiant dans le méthanol après un mois des formulations réalisées.....	31

# SOMMAIRE

	Page
Dédicaces	I
Remerciements	II
Liste des tableaux	III
Liste des schémas	IV
Liste des figures	V
Sommaire	
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Généralités sur le PVC</b>	
I-1. Historique .....	2
I-2. Définition du PVC.....	2
I-3. Structure du PVC .....	3
I-4.Préparation du PVC.....	3
a-D'acétylène .....	3
b- D'éthylène .....	4
I-5.Polymérisation du PVC.....	4
I-5-1. Définition .....	4
a-Polymérisation en suspension.....	5
b-Polymérisation en masse .....	5
c- Polymérisation en émulsion.....	5
d- Polymérisation en solution .....	5
I-6- Propriétés du PVC .....	6
I-6-1- Propriétés mécaniques .....	6
I -6-2- Propriétés thermiques .....	6
I-7.Dégradation Du PVC .....	7
I-7-1. Dégradation du PVC.....	7
1-Déshydrochloruration du PVC .....	7
2- Coloration du PVC durant la déshydrochloruration.....	8
<b>Chapitre II : Plastification du PVC</b>	
II-1. Généralités .....	9
II-1-1. Définition du plastifiant .....	9
II-2. Classification des plastifiants.....	10

II-2-1. Plastifiants primaires .....	10
II-2-2. Plastifiants secondaires.....	10
II-3. Mode d'action des plastifiants .....	10
II-4. Mécanisme de plastification .....	11
II-4-1. Plastification externe .....	11
II-4-2. Plastifiant interne .....	12
II-5. Epoxydes.....	12
II-5-1. Corps gras.....	12
II-5-1-1. Lipides .....	12
II-5-2-Huile de tournesol .....	13
II-5-2-1-Caractéristiques de l'huile de tournesol .....	13
II-6. Phthalates .....	14
II-6-1.Phthalate de butyle .....	14
II-6-2.Phthalate OXO.....	14
II-6-3. Dioctyle phthalate (DOP) .....	15
II-6-3-1. Définition et caractéristiques principales .....	15
II-6-3-2.Propriétés physico-chimiques .....	15
II-6-3-3.Utilisations .....	15

### **Chapitre III : Méthodes de caractérisation utilisées**

III-1. Test de coloration .....	17
III-2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	17
III-3. Test de migration de plastifiant .....	18
III-3-1 Perte de plastifiant dans l'étuve .....	18
III-4-1 Perte de plastifiant dans le Solvant (Méthanol) .....	18

### **Chapitre IV : Méthodologie Expérimentale**

IV-1. Les Produits utilisés .....	19
IV-1-1. Polymère .....	19
IV-1-2. Additifs et solvants .....	20
IV-2-1. Principe de la réaction.....	22
IV-2-2. Montage expérimental .....	22
IV-2-3. Composition des réactifs.....	22
IV-2-4. Mode opératoire .....	23
IV-2-5. Calcul de l'indice d'oxyrane.....	23



IV-3. Préparation des feuilles .....	23
IV-4. Caractérisation des formulations .....	25
IV-4-1. Propriétés Thermiques .....	25
IV-4-1-1. Analyse de la Coloration .....	25
IV-4-5. Propriétés spectroscopiques .....	25
IV-4-5-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	25
IV-4-6. La Perte de plastifiant .....	25
IV-4-6-1. La perte dans l'étuve .....	25
IV-4-6-2. La perte dans le solvant (méthanol).....	25

### **Chapitre V : Résultats et discussions**

V-1. Coloration thermique .....	26
V-2 Propriétés spectroscopiques .....	27
V-2-1. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier .....	27
V-3. Perte de plastifiant .....	30
V-3-1. Perte de plastifiant dans l'étuve .....	30
V-3-2. Perte de plastifiant dans le solvant (méthanol) .....	31
Conclusion Générale .....	32
Références Bibliographiques	

**Introduction**

**Générale**

### Introduction Générale

Le développement de l'utilisation des produits de ressources naturelles et biodégradables et non toxiques et en particulier les huiles végétales constitue un enjeu essentiel pour les années futures. Le Polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère de grande diffusion qui trouve de très nombreuses applications sous forme rigide (profilés, plaques, corps creux...), mais également sous forme plastifiée, en particulier dans le domaine des feuilles, films, tissus, enduits, revêtements de sols et mastics.

Le cœur de ce travail porte sur le vieillissement thermique du PVC et ses conséquences sur le comportement mécanique. Sous l'action conjuguée de la lumière, de l'oxygène et de la température, la photo vieillissement des polymères entraîne une modification de leurs propriétés d'usage résultant de l'évolution de la structure chimique des chaînes macromoléculaires.

La liste des plastifiants du PVC, connus à ce jour, est importante. Les plus utilisés sont actuellement les esters issus de la chimie du pétrole, par exemple les adipates, les sébaçates, les phosphates, les citrates ou les butyrates, et plus particulièrement les phthalates, tels que le diéthylhexyle phthalate (DEHP ou DOP).

Les propriétés thermiques (coloration, perte de masse) et la caractérisation par spectroscopie infrarouge sont effectués pour l'évaluation des performances de l'huile de tournesol époxydés (HTE) dans les formulations à base de PVC réalisées avec différentes proportions [(DOP /HTE) PVC].

Dans le 1<sup>er</sup> chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur le PVC. Le second chapitre est entièrement consacré à l'étude de la plastification du PVC. Dans le troisième chapitre, nous avons résumé les méthodes de caractérisation utilisées. La méthodologie expérimentale concernant l'époxydation de l'huile de tournesol et la préparation des formulations est présentée dans le quatrième chapitre. Les résultats expérimentaux et leurs discussions sont présentés dans le cinquième chapitre. Enfin une conclusion générale est donnée.

# **Chapitre-I**

## **Généralités Sur Le PVC**

## I – Généralités Sur Le PVC

### **I-1. Historique :**

Les matières plastiques sont des composés principalement des macromolécules, qui ont la propriété de se modeler facilement. On leur donne les formes souhaitées par extrusion, moulage, coulage ou filage. Les matières plastiques peuvent être naturelles (cellulose, cire, caoutchouc) ou synthétique.

Elles peuvent être classées en deux catégories :

Les thermodurcissables durcissent à la chaleur, et les thermoplastiques qui ramollissent à la chaleur. Les macromolécules qui les composent peuvent être linéaires, ramifiées ou réticulées [1].

En 1909 l'américain Léo Hendrik Baekeland fut le premier à fabriquer une forme de Bakélite, à partir des dérivés phénolique et de formol [2].

L'arrivée des plastiques a beaucoup simplifié la manipulation de plusieurs choses, il a remplacé les bouteilles de verre cassables, le bois dans la construction de nos meubles et maintenant, même nos potions sont en PVC. Ce dernier est l'un des polymères les plus anciens au monde [3].

En 1912, un chimiste Allemand, Fritz Klatte, décida d'essayer d'en faire quelque chose, et fut réagir de l'acétylène avec de l'acide chlorhydrique (HCl). Cette réaction produit du chlorure de vinyle.

En 1913, les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste Allemand Fritz Klatte [4].

En 1926, un chimiste Américain, Waldo Semon travaillait à B.F. Goodrich quand il inventa de son côté le PVC .mais contrairement à ses prédécesseurs il lui parut que ce matériau ferait un très bon rideau de douche. Lui et ses patrons de B.F. Goodrich déposèrent un brevet sur le PVC aux états unis (les chefs de Klatte n'avait apparemment jamais déposé de brevet en dehors de l'Allemagne). Des tonnes de nouvelles applications furent trouvées pour ce merveilleux matériau waterproof, et le PVC fut cette fois ci un grand succès [2].

### **I-2. Définition du PVC :**

Le poly (chlorure de vinyle) dont le symbole international PVC d'écoule l'appellation anglaise (PVC) [5], est une poudre blanche [6]. Thermoplastiques [5,6], inodore, insoluble et inflammable [6]. Composé de carbone d'hydrogène et de chlore, le carbone et l'hydrogène proviennent de pétrole (43%), tandis que le chlore est originaire de sel (57%) [5].

Le PVC, c'est un produit solide très dangereux en raison notamment de ses propriétés concérogènes : l'inhalation de vapeur de PVC susceptibles de provoquer de lésions osseuses et angioneurotiques et d'induire certains cancers (angiosarcomes) notamment du foie [7].

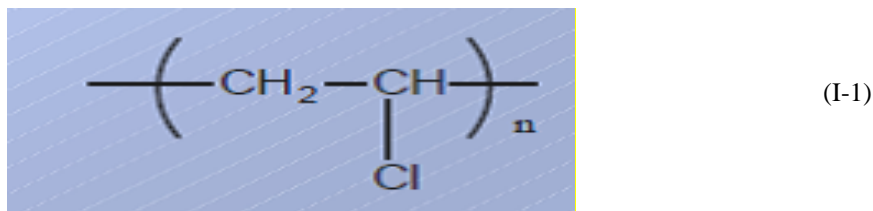
Le PVC utile car il résiste a deux choses que les autres polymères détestent : l'eau et le feu. Du fait de sa résistance à l'eau il est utilisé pour faire des imperméables et des rideaux de douche, et bien sur des tuyaux d'eau. Il résiste au feu parce qu'il contient des atomes de chlore, quand on essaye de brûler le PVC, les atomes de chlore sont relâchés est ils inhibent la combustion [2].

### I-3. Structure du PVC :

La structure de PVC est une chaîne hydrocarbonée avec un atome de chlore liée alternativement à un atome de carbone sur deux.

Le PVC n'est pas totalement amorphe, vu qu'il présente des zones microcristallines basées sur la configuration syndiotactique, dont le taux dépend de la température de polymérisation qui peut atteindre jusqu'à 20% de l'ensemble structural [8].

La formule structurale de base et la suivante [9]:



Il existe deux puissantes forces de cohésion dans le PVC dues en grandes parties aux moments de dipôle exercés par les atomes de chlore, cette polarité rend le PVC incompatible avec les hydrocarbures non polaires par contre celle-ci rend de polymère soluble dans les solvants fortement polaires (par exemple les hydrocarbures chlorés) [6].

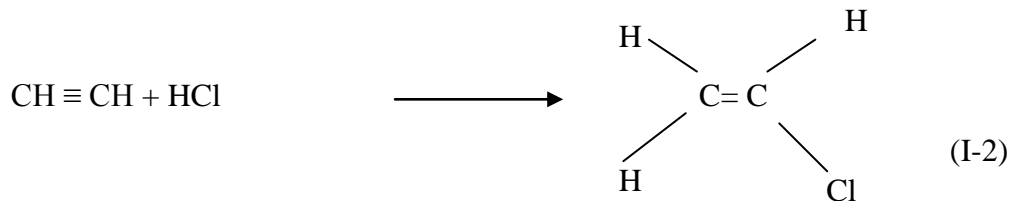
### I-4.Préparation du PVC:

Le chlorure de vinyle ( $\text{CH}_2\text{-CHCl}$ ) est un gaz [10] a  $T = -14^\circ\text{C}$ , qui peut être produit par addition de (HCl) sur l'acétylène [10,11].

On l'obtient par les procédés classiques suivantes [10].

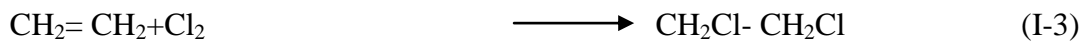
#### A-D'acétylène :

La réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène [11,12], se fait par voie sèche soit par voie humide, avec l'acide en solution, dans les deux cas en présence de catalyseurs appropriés (sels de Hg, d'étain, Cu,  $\text{AlCl}_3$  ....) comme la réaction suivante [12].

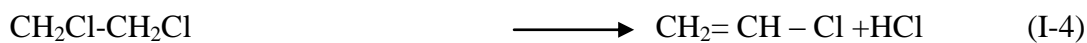
**b- D'éthylène :**

Ilya deux réactions :

**a-Chloruration de l'éthylène en dichloréthène :** [11,13].



Suivie d'une pyrolyse du 1,2 – dichloroéthane [12].



La production d'acide chlorhydrique peut être utilisée pour réagir avec de l'acétylène dans un procédé mixte acétylène- éthylène [13]

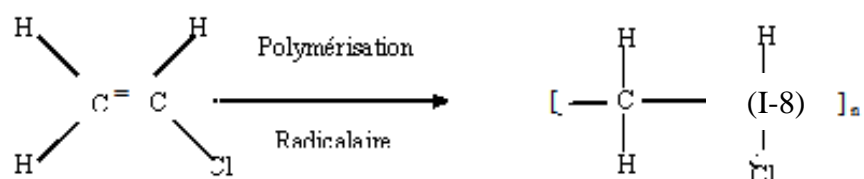
**b-Oxychloruration de l'éthylène :** catalysée par  $\text{Cu Cl}_2$  [11].

**I-5. Polymérisation du PVC :****I-5-1. Définition :**

C'est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres, pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur.

Quand les macromolécules sont constituées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées homopolymères. Lorsque la polymérisation s'effectue en présence des mélanges des monomères différents, on réalise une copolymérisation, qui conduit à des copolymères [13].

La réaction de polymérisation de PVC monomère par voie radicalaire [14] a formés soit par des photons (énergie lumineuse), soit par des électrons, soit par des catalyseurs [13].



La Polymérisation de PVC est aujourd'hui pratiquée selon quatre méthodes.

### **a-Polymérisation en suspension :**

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo –soluble) est dispersé sous forme des gouttelettes dans un milieu dispersant (eau +colloïde protecteur) [14], de 10 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre [13]. En fin de polymérisation, on le retrouve pour une large part sous forme de PVC plastifié [14].

### **b-Polymérisation en masse :**

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant.

- Un initiateur organo – soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère.

Le PVC insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.

Ce procédé comporte deux étapes :

- Une étape de prépolymérisation dans laquelle environ 10% du monomère est polymérisé dans des conditions spécifiques, pour former des grains de caractéristiques morphologiques définies.
- Une étape de polymérisation au cours de laquelle les grains de (semence) sont transférés dans le réacteur principal ou sont ajoutés du monomère et des initiateurs, la polymérisation se poursuit par croissance des grains initiaux. Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le chlorure de vinyle est tamisé [13]. Il se présente sous forme des grains de 120 à 150  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen [14,15]. Ce procédé conduit à un polymère très pur [12, 13,15].

### **c-Polymérisation en émulsion :**

Ce procédé est le plus ancien [13]. La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agent tensioactifs [11 ,14] du type savon [14].

La Polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des micelles (agrégats des molécules de tensioactif en milieu alcalin).

Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée des particules des dimensions comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  appelée latex [12,14]. Après séchage dans des sècheurs atomiseurs (cémosphères) de faible diamètre (10 à 100  $\mu\text{m}$ ), qui peuvent être classifiées et broyées [14].



**d- Polymérisation en solution :**

Dans une réaction de polymérisation en solution, les molécules monomères sont ajoutées dans un solvant inerte [11, 12,15] dont la température d'ébullition coïncide avec la température souhaitée ou requise pour la polymérisation. Une partie du solvant s'évapore pendant les processus de polymérisation, ce qui permet un bon dégagement thermique lors de la réaction [12].

**I-6- Propriétés du PVC :****I-6-1-Propriétés mécaniques :**

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse, il offre une excellente résistance à l'abrasion, mais il est relativement fragile au choc à basse température (-10 °C) [12].

**Tableau I-1. Illustre les propriétés du PVC rigide et du PVC souple [12].**

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
- masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	1,36	1,16-1,35
- module d'élasticité	M Pa	2700-3000	25-1600
- contrainte à la rupture	M Pa	50-60	8-25
-Allongement à la rupture	%	10-50	170-400
-Allongement à la rupture	%	4-6	/
-Température de transition vitreuse	°C	80	-50-80

**I -6-2- Propriétés thermiques :**

- Conductivité thermique : Elle est d'environ 0.2 W m<sup>-1</sup>.u<sup>-1</sup>.
- Pouvoir calorifique : Il est de 17 KJ /kg environ, pour le PVC rigide et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour le poly chlorure de vinyle plastifié [16].

Le poly chlorure de vinyle (PVC) amorphe à une température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80°C [10,14]. C'est – à – dire à température ambiante il est rigide et qu'au dessus de 90°C, il est caoutchouc (faible résistance, grande déformation). Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux, mais il auto extinguable, les PVC plastifiés brûlent plus facilement [10].

**I-7. Dégradation Du PVC:**

C'est une réaction organique diminuant la richesse en carbone d'une molécule. Elle résulte en générale par un changement indésirable des propriétés (mécaniques, électriques et optiques) [17].

**I-7-1. Dégradation du PVC :**

La dégradation commence par une réaction d'initiation sur des points faibles de la structure des polymères (ramification [18], insaturation [19], groupe oxydes [20]).

Il existe deux types de dégradation de PVC [13] :

- La dégradation thermique (thermolyse).
- La dégradation par la lumière (photolyse).

**-Dégradation thermique (thermolyse) :**

Le PVC appartient aux polymères qui se dégradent sous l'influence de la chaleur. Il dégage l'acide chlorhydrique comme produit volatil.

Le mécanisme général est le suivant :



Les manifestations fondamentales de la destruction thermique du PVC sont:

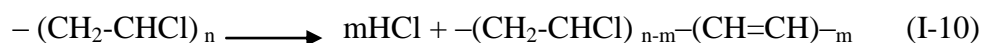
La déshydrochloruration (DHC), l'oxydation, la réticulation et la coloration, l'élimination d'HCl, se produit à des stades en série d'alkyl actifs (réaction de zip). Les polymères sont formés à des longueurs variées [21].

La dégradation thermique de PVC est causée par des structures irrégulières qui créent des atomes de chlore labiles. Un départ d'HCl, est observé dès que les polymères et chauffé à 80°C, alors que sa température de transformation est généralement compris entre 120-180°C domaine qui est en dessus de sa température de fusion[22].

**1-Déshydrochloruration du PVC:**

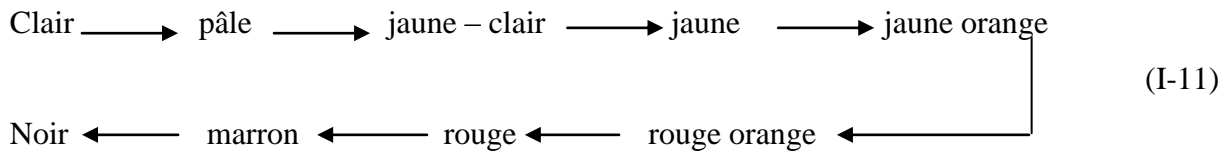
Sous l'effet de lumière, le cisaillement, la chaleur aux voisines 160°C. Le PVC se décompose en libérant de chlorure d'hydrogène HCl. Simultanément ce procédé de dégagement rapide d' HCl, provoque l'apparition de plusieurs autres atomes de chlore labiles et par conséquent un dégagement d' HCl de molécule du PVC par une réaction en chaîne, s'accompagnant éventuellement des doubles liaisons conjuguées. Ce qui se traduit par un changement successif de la couleur du polymère [23].

La réaction est comme suit [13].



**2- Coloration du PVC durant la déshydrochloruration :**

La coloration du PVC, se produit lorsque la longueur de séquences polyéniques conjuguées dépasse cinq unités, et la couleur devient de plus en plus intense avec l'augmentation du dégagement d' HCl, le changement de la couleur évolue comme suit [13]:



## **Chapitre-II**

### **Plastification du PVC**

## II-Plastification du PVC

### **II-1. Généralités :**

Les matières thermoplastiques ne sont que très rarement utilisées sans adjuvants. De fait, l'ensemble des propriétés recherchées pour l'objet fini requiert un savant dosage de produits d'additions à action spécifique, l'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est un plastifiant [24].

#### **II-1-1. Définition du plastifiant :**

Un plastifiant est un solvant lourd incorporé aux polymères, l'introduire fait détruire les interactions entre les chaînes responsables de la cohésion mécanique [25] ; en vue de faciliter la mise en forme et de réduire la fragilité du produit fini [26]. Ce sont des produits organiques à haut point d'ébullition, et généralement de faible poids moléculaire, les plus courants sont à base d'ester organique. On utilise principalement des phthalates plus de 90%, et d'autres plastifiants, en particulier; les adipates, les trimellates, les organophosphates, et l'huile de tournesol époxydée, peuvent également être utilisés comme assouplissants dans le PVC. Les quantités de plastifiant ajoutées au polymère varient en fonction des propriétés requises, en fonction de la destination finale du produit, la proportion de plastifiants oscille entre 15 % et 60 % (généralement entre 35 % et 40 % pour la plupart des applications souples) [27]. La bonne compatibilité entre le plastifiant et le PVC est dépend des paramètres de solubilités (soit plus proche  $\Delta\delta \leq 2$ ) [13]. L'utilisation de plastifiants est commode pour améliorer les caractéristiques mécaniques des films, notamment leur souplesse. Il s'agit généralement de composés qui sont miscibles avec le polymère, qui agiraient en bloquant partiellement ou totalement les groupements hydrophiles de celui-ci et provoqueraient l'écartement des chaînes intermoléculaires [28]. Le but d'utiliser un plastifiant est de minimiser les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère [29]. L'ajout du plastifiant fait crier un volume libre dans le polymère qu'il l'occupe après sa incorporation, donc il résultant un abaissement de  $T_g$  (donc facilité de mobilité des chaînes moléculaires et passage de la phase rigide à la phase plastique) [28].

Il existe de nombreuses familles de plastifiants [30] :

- Les phthalates,
- Les adipates,
- Les trimellitates,
- Les sébacates,

- Les benzoates,
- Les citrates,
- Les phosphates,
- Les époxydes,
- Les polyesters,
- Les esters alkyl-sulphonates.

**Tableau II-1.**Part de marché de différents plastifiants [30].

<i>Plastifiant</i>	<i>Part sur le marché des Plastifiant(%)</i>	
	<i>Année 1999</i>	<i>Année 2002</i>
<i>DEHP</i>	42	30
<i>DINP /DIOP</i>	35	49
<i>Autre phthalates</i>	15	14
<i>Autres plastifiants</i>	8	7

## II-2. Classification des plastifiants :

On peut classifier deux types de plastifiant :

### II-2-1. Plastifiants primaires :

Ils ont un effet plastifiant permet de l'utiliser seul. On distingue [25]:

- Les esters phtaliques.
- Les esters phosphoriques.
- Et d'autres....

Ces plastifiants en général ont un bon pouvoir gélifiant.

### II-2-2. Plastifiants secondaires :

Ces plastifiants possèdent une compatibilité étant limitée avec le Dioctyle de phthalates (DOP), les utilisent à cause de leurs propriétés spécifiques que pour leur effet plastifiant [31].

## II-3. Mode d'action des plastifiants :

Le mode d'action des plastifiants dépend de leur caractère polaire propre. Les molécules plastifiantes polarisées, ont un caractère dipolaire bilatéral, c'est-à-dire que leurs deux extrémités peuvent interagir avec les dipôles du polychlorure de vinyle (PVC). Au contraire, les molécules qui possèdent un groupement non polarisable, ne peuvent s'associer physiquement que "d'un côté" aux chaînes de PVC [12].

## II-4. Mécanisme de plastification :

D'après le mode d'action des plastifiants, on distingue deux mécanismes de plastification, le premier, est appelé plastification interne, son effet est d'induire une modification dans la structure chimique à l'intérieur du produit. Le deuxième mode de plastification dit externe peut se réaliser de deux façons : soit, le plastifiant se lie au polymère au niveau des sites spécifiques en provoquant un écartement des chaînes macromoléculaires, soit il induit un écartement stérique des molécules sans interagir spécifiquement avec les chaînes de la macromolécule. Le schéma suivant illustre les différents modes de plastification [28].

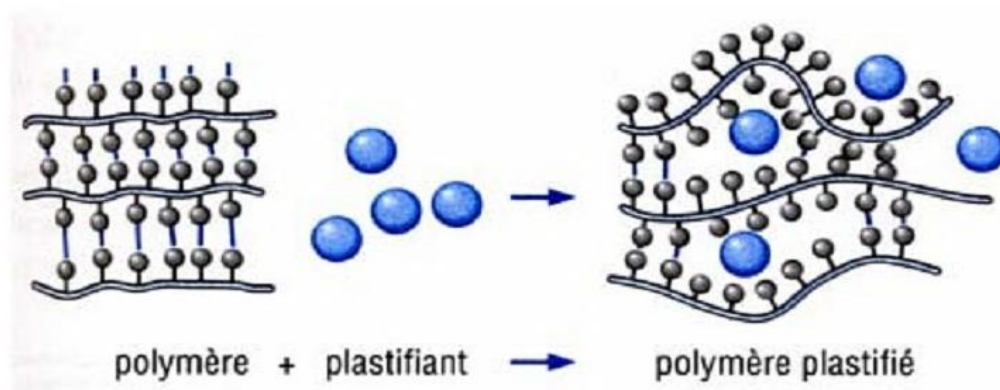


Figure II-1. Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

### II-4-1. Plastification externe :

La plastification externe consiste à mélanger le polymère initial avec des molécules plastifiantes de faible masse molaire (entre 350 et 450 g/mol), généralement à faible tension de vapeur pour restreindre leur élimination par évaporation.

Les plastifiants possèdent généralement au moins un groupement polaire, qui est souvent de type fonction ester. Des groupements contenant des atomes de phosphore ou de soufre sont bien compatibles avec le PVC [32].

D'après Champetier. G [33], les plastifiants externes se divisent en deux groupes suivant la manière dont ils sont liés aux macromolécules :

- Les plastifiants par combinaison moléculaire, se fixent sur les chaînes macromoléculaires, à la faveur des interactions entre certaines de leurs groupements fonctionnels et les groupements fonctionnels latéraux des macromolécules.

- Les plastifiants par insertion moléculaire se trouvent seulement emprisonnés entre les chaînes macromoléculaires, ou ils sont introduits à la faveur d'un tiers – solvant qui a gonflé préalablement le polymère, et ou ils demeurent après l'évaporation de ce tiers solvant [34].

### **II-4-2. Plastifiant interne :**

Il est possible de réaliser une plastification interne en greffant sur les chaînes des substituants latéraux volumineux, ou en effectuant une modification au niveau de la chaîne principale par une limitation des interactions, tout cela s'effectue par copolymérisation [33].

### **II-5. Epoxydes :**

Ce sont, le plus souvent ; les dérivées époxydés d'acides gras dont les plus connus sont l'huile de soja époxydée, les époxy-stéarates et époxy-tallates d'octyle (tallate: sel ou ester des acides gras du tallöl, résine liquide obtenue comme sous-produit de la pâte à papier).

Ces produits sont principalement utilisés comme co-adjuvant dans les systèmes de stabilisation thermique des mélanges de PVC plastifié [24].

### **II-5-1. Corps gras :**

Sont appelées matière grasse. Elles appartiennent à un ensemble complexe de composés organiques naturels, lipides.

Les corps gras occupent un large domaine d'utilisation dans notre vie quotidienne se différencient selon leurs : origine, application, et leurs emplacement.

- Origine végétale :

Il s'agit des huiles et des margarines.

- Origine animale :

Il s'agit du crème, beurre de la graisse de bœuf ou d'oie....etc. [33].

### **II-5-1-1. Lipides :**

Ce sont des corps insoluble dans l'eau possédant une densité inférieure à un [35].

#### **a- Compositions et propriétés physico-chimiques des lipides :**

Les corps gras sont majoritairement constitués de lipides ces derniers sont composés :

- De triglycérides à raison de 95 à 98 %.
- De constituants « mineurs » tels que [33]:

- ❖ Les stérols,



- ❖ Des colorants naturels,
- ❖ Des vitamines,
- ❖ Les acides gras libres,
- ❖ Les mono et diglycérides,
- ❖ Les phospholipides,
- ❖ Les tocophérols.

## II-5-2-Huile de tournesol :

### II-5-2-1-Caractéristiques de l'huile de tournesol :

- **Caractéristiques physiques :** [36].
  - Point de fusion =  $-16^{\circ}\text{C} / 18^{\circ}\text{C}$
  - Densité à  $20^{\circ}\text{C}$  = 0,925
  - Viscosité (CST) à  $20^{\circ}\text{C}$  = 55 – 61.
- **Caractéristiques chimiques :**

L'huile de tournesol est un mélange composé à 95 % de triglycérides (formule  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) et 5% d'acides gras libres, de stérols, de cires et de diverses impuretés. C'est une huile di-insaturée (dite semi-siccative) caractérisée par un indice d'iode de 132 et d'acidité de 0,05 [36,37].

**Tableau II-2.** Principaux critères chimiques de l'huile de tournesol.

Indice d'iode	132
Indice d'acide	0,05
Degré d'acidité	0,2
Indice de saponification	193,5
Indice de réfraction $n_D^{40}$	1.476

**Tableau II-3.** Variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol.

Nombre de carbone : instauration	Composition (%)
<14	< 0,4
14 :0	< 0,5
16 :1	< 1,0
18 :0	1,0 – 10
18 :2	14 – 65
18 :3	20 – 65
20 :0	< 0,7
20 :1	< 1,5
22 :0	< 1,0
22 :1	< 0,5
24 :0	< 0,5
24 :1	< 0,5

## **II-6. Phthalates :**

Les phthalates forment un groupe de substances chimiques produites en très grandes quantités. Ils entrent dans la fabrication de nombreux plastiques et produits de consommation, où ils sont employés comme additifs. Le groupe des phthalates comprend entre autres le di (2-éthylhexyl) phthalate (DEHP), le dibutyle phthalate (DIBP), le di (iso-nonyl) phthalate (DINP) et le di (iso-decyl) phthalate (DIDP). Le DEHP, le Dioctyle phthalate est le plus largement utilisé [38].

### **II-6-1. Phthalate de butyle :**

Il Donne des produits très souples. Rarement utilisé seul, car trop volatil. Il est pratiquement remplacé actuellement par des phthalates plus lourds.

### **II-6-2. Phthalate OXO :**

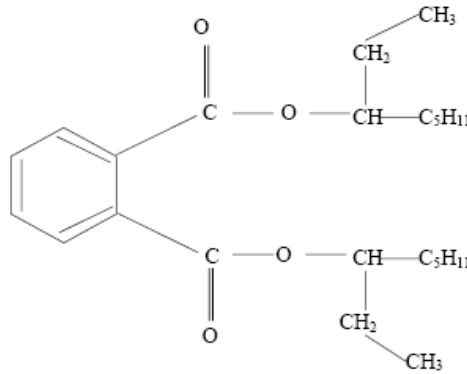
Ils sont Obtenus en remplaçant dans la fabrication du DOP le 2-éthyl hexanol par des alcools de la réaction oxo (alcools primaires en C8 -C9).

- phthalates de dinonyle : peu volatil, bonnes propriétés électriques.
- Phthalates de benzyle butyle.
- Phthalates de butyle nonyle.

**I-6-3. Dioctyle phthalate (DOP) :**

**II-6-3-1. Définition et caractéristiques principales :**

Le bis (2-éthylhexyl) phthalate, ou di (2-éthylhexyl) phthalate (DEHP), connu aussi sous le nom de Dioctyle phthalate (DOP), est un ester ramifié de la famille des phthalates. Il a pour formule chimique  $C_{24}H_{38}O_4$  Sa formule chimique est la suivante:



**Schéma II-2.** Formule du DOP

Il est obtenu par estérification de l’anhydride phtalique sur un excès d’alcool (2-éthyle hexanol). Il se présente sous la forme d’un liquide visqueux transparent légèrement odorant.

Il se caractérise par une solubilité très faible et par une volatilité peu élevée (migration lente du produit hors des produits qui le contiennent). Sa pression de vapeur croît toutefois avec la température, accélérant sa migration.

Remarque:

La classe des phthalates ramifiés à plus de huit atomes de carbones comprend également le di (iso-octyl) phthalate (DIOP), de même formule chimique que le DEHP mais de formule développée différente, le di (iso-nonyl) phthalate (DINP) et le di (isodécyl) phthalate (DIDP).

**II-6-3-2. Propriétés physico-chimiques:**

- Solubilité dans l’eau : 0,3 mg/L à 25 °C, hydro solubilité faible
- Volatilité : 6,45 ;(10-6) mmHg à 25 °C, volatilité faible [39].

**II-6-3-3. Utilisations :**

Plus de 95 % du DEHP consommé est employé comme plastifiant dans l’industrie des Polymères, et plus particulièrement dans la production de produits intermédiaires ou finis en PVC souple. Très apprécié pour les propriétés mécaniques qu’il confère au PVC et pour la facilité de sa transformation, il présente un très bon rapport qualité prix. Il est considéré

depuis plus d'une trentaine d'années comme le produit standard du marché des plastifiants. La part qu'il occupe sur ce marché est cependant en décroissance [40,41].

**Tableau II-4.** Part du DEHP sur le marché des plastifiants [40].

---

<i>Année</i>	<i>Part du DEHP sur le marché des plastifiants(%)</i>
<i>Années 60</i>	<b>80</b>
<i>Années 90</i>	<b>42-51</b>
<i>2002</i>	<b>30</b>

---

Cette évolution pourrait néanmoins s'atténuer à la suite des récentes clarifications sur les risques pour la santé liés à cette substance [40,41].

Le DEHP sert également de plastifiant dans d'autres types de polymères (résines vinyliques, esters cellulosiques, caoutchoucs) mais cet usage est plus marginal (2 à 3 %).

La part restante du DEHP consommé (< 5 %) trouve des applications diverses liées aux matériaux non polymères : peintures, encres, laques, vernis, colles, adhésifs, céramiques à application électrique, fluides diélectriques, papier [40].

## **Chapitre –III**

### **Méthodes de caractérisation utilisées**

### III. Méthodes de caractérisation utilisées

#### III-1. Test de coloration :

La détermination du degré de coloration a été effectuée à l'aide de l'échelle de couleurs SYNEMERO qui a été développée par OSCKAY et coll [42].

Le principe de mesure est basé sur l'identification par comparaison; l'échelle contenant 5 nuances de couleurs: verte, orange, marron, rouge et grise, chaque nuance contenant dix (10) degrés de coloration différents. La mesure est effectuée en plaçant l'échantillon dont on veut mesurer la couleur sous l'une des fenêtres de la carte de mesure à double fenêtre et cherchant avec l'autre, sur une des nuances, la couleur la plus proche. Le nombre indiqué sur l'échelle correspond au degré de coloration de l'échantillon.

#### III-2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire [43]. En fait, le domaine qui présente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  [44].

La principale fonction des spectres infrarouges est de caractériser, d'une manière qualitative ou quantitative les groupements fonctionnels dans les molécules [45].

Les fréquences de rayonnement absorbé en infrarouge sont reliées aux fréquences de vibration et de rotation des groupements fonctionnels [44].

La loi la plus simple d'absorption du rayonnement est la loi de Béer-Lambert [46].

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l = \log I_0 / I \quad (\text{III-1})$$

Où :

A : Absorbance

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction de l'espèce absorbante ( $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

C : Concentration de l'espèce absorbante ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

l : Epaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$I_0$  et I : Intensités des radiations incidente et émergente.

La spectroscopie infrarouge a connu, grâce au développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), un nouvel essor qui lui permet d'occuper une place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères.

La spectroscopie IRTF est une spectroscopie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été "codé" par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interférogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformée de Fourier à partir de l'interferogramme [46]. C'est une méthode rapide, directe et non destructive, qui nécessite de petites quantités d'échantillons.

Elle permet d'avoir des informations aussi bien sur la structure physique que chimique des produits à analyser comme par exemple [44, 46] :

- La distribution des constituants majeurs de la chaîne macromoléculaire.
- La détermination semi-quantitative de la stéréorégularité.
- La détection et la mesure de la cristallinité.
- La mesure des ramifications de la chaîne du polymère.
- La nature des interactions polymère-polymère dans le cas des mélanges.
- L'étude des modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

### **III-3. Test de migration de plastifiant :**

#### **III-3-1. Perte de plastifiant dans l'étuve :**

Les échantillons de différentes formulations sont coupés sous forme carré (3 cm X 3 cm), ensuite déposés sur une plaque de verre, placés dans l'étuve à  $T=100^{\circ}\text{C}$ . On procède à la mesure de poids initial et final après le temps  $t = 0, 24$  et 168 heures (7 jours).

#### **III-3-2. Perte de plastifiant dans le Solvant (Méthanol) :**

De même, les différents échantillons sont émergés dans le méthanol à la température ambiante. On procède à la mesure de poids initial et final après le temps  $t = 0, 1, 2, 7, 15, 22$  et 30 jours.

## **Chapitre-IV**

# **Méthodologie Expérimentale**



**IV. Méthodologie Expérimentale****IV-1. Les Produits utilisés :****IV-1-1. Polymère :**

Dans cette étude on a utilisé le polychlorure de vinyle (PVC 4000 M). C'est un produit commercialisé par l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda. (PVC 4000M) est un polymère thermoplastique, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau suivant [47] :

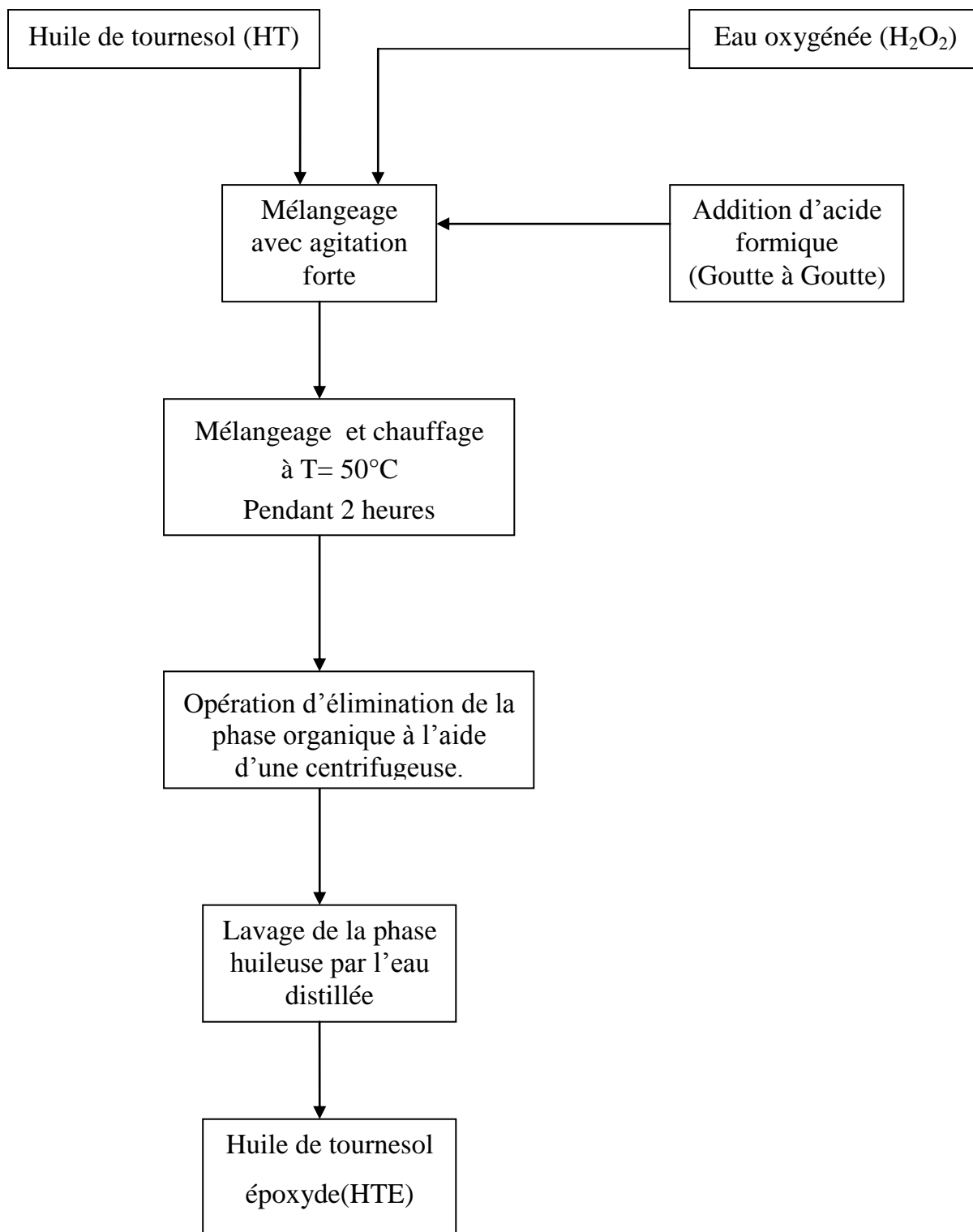
**Tableau IV-1.** Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M).

<b>Caractéristique</b>	<b>Unité</b>	<b>Spécification</b>	<b>Méthode de mesure</b>
<b>Aspect</b>	-	Poudre blanche	-
<b>Valeur K</b>	-	65 à 67	-
<b>Degré de Polymérisation</b>	-	970 à 1070	-
<b>Viscosité propre</b>	Cs	0,89 à 01,95	ASTM D – 1243-58T
<b>Matière Volatile</b>	%	0,2	-
<b>Densité apparente</b>	g/ml	0,5 à 0,54	ASTM D-1895-67
<b>Granulométrie 63-230</b>	%	95 –0,3	-
<b>Yeux de poisson</b>	Nbr	20	MTC
<b>Résistivité cubique</b>	S/ cm <sup>3</sup>	3,5 .10 <sup>13</sup>	MTC
<b>Temps d'absorption</b>	Sec	60	MTC
<b>Stabilité à la chaleur</b>	Mn	65	ISO – R - 182
<b>Impuretés</b>	%	5	-
<b>Teneur en cendres</b>	%	0,03	-

## IV-1-2. Additifs et solvants :

Tableau IV-2. Les différents produits chimiques utilisés.

Produit	Nature	Formules chimiques	Aspect	Producteur
Stabilisant Thermique	Stéarate de Ca	$\text{Ca}(\text{OCOR})_2$ , R: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	Poudre blanche	BASF
Stabilisant Thermique	Stéarate de Zn	$\text{Zn}(\text{OCOR})_2$ , R: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	Poudre blanche	Merck
Lubrifiant	Acide Stéarique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$	Ecailles blanche	Loxiol G20
Plastifiant	Phthalate de di (2-éthylehexyl)	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_2$	Liquide huileux limpide	Palatinol AH
Huile de tournesol Commerciale	Huile de tournesol Commerciale (100% tournesol)	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{OCO}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{R}_2-\text{OCO}-\text{CH} \\   \\ \text{R}_3-\text{OCO}-\text{CH}_2 \end{array}$	Liquide huileux	CEVITAL Bejaia - Algérie
Co plastifiant	Huile de tournesol Epoxydée	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ $\text{R}_1: \text{CH}_3(\text{CH}_2)_m$ $\text{R}_2: (\text{CH}_2)_n \text{CO}_2\text{CH}_3$	Liquide Jaune claire	Université de Sétif (Laboratoire)
Agent d'époxydation	Eau oxygénée	$\text{H}_2\text{O}_2$	Liquide	PROLABO
Solvant	Acide formique	$\text{HCOOH}$	Liquide	PROLABO
	Acide acétique	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Liquide	PROLABO



**Schéma IV-1.** Organigramme présentant la technique utilisée dans l'époxydation de L'huile de tournesol commerciale (HT).

IV-2-1. Principe de la réaction :

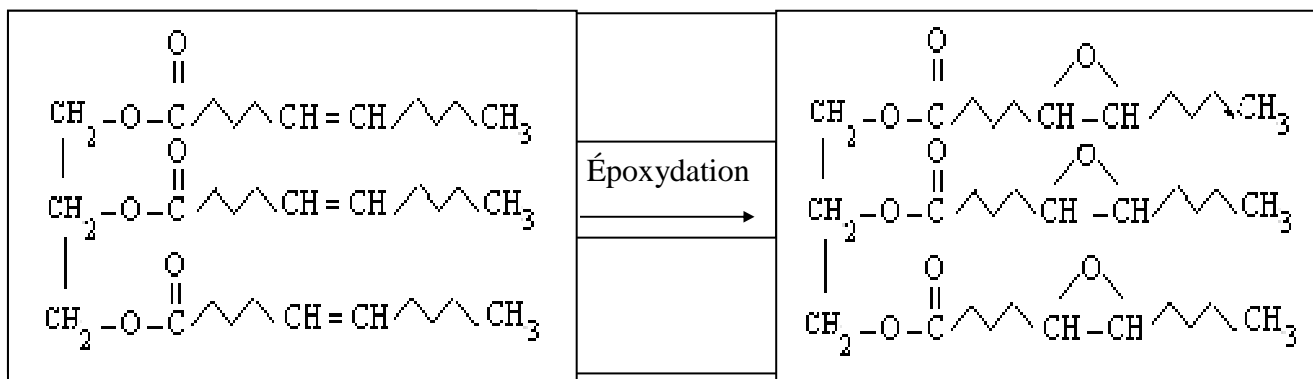
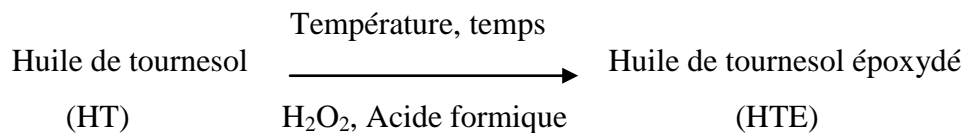
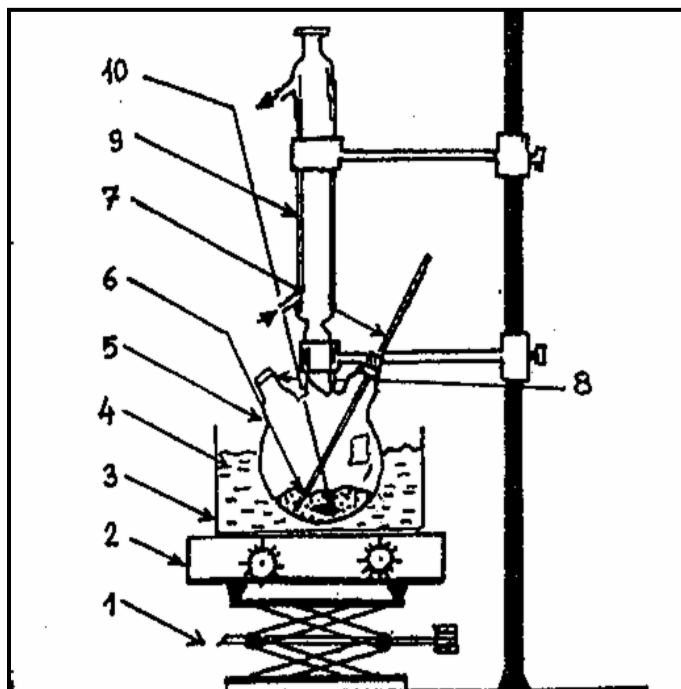


Schéma IV-2. Structure chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation.

IV-2-2. Montage expérimental :



- 1- Support ;
- 2- Plaque Chauffante ;
- 3- Cristalliseur ;
- 4- Huile Diathermique ;
- 5- Ballon à 3 cols (250ml) ;
- 6- Milieu réactionnel ;
- 7- Thermomètre ;
- 8- Bouchon ;
- 9- Réfrigérant ;
- 10- Barreau Magnétique ;

Schéma IV-3. Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale.

IV-2-3. Composition des réactifs :

- 20 ml Huile de tournesol commercial (HT) ;
- 20 ml Eau oxygénée (35 %) ;
- 7,6 ml acide formique (85 %) ;

#### IV-2-4. Mode opératoire :

Dans un ballon tri-col de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique, et d'un thermomètre. Introduire 20 ml de l'huile de tournesol commerciale (100%), 20 ml eau oxygénée (35%), puis ajouter 7,6 ml d'acide formique (goutte à goutte). Le milieu réactionnel est agité et chauffé (50 °C) pendant 2 heures.

Après décantation de la solution et élimination de la phase aqueuse puis lavage de la phase huileuse par l'eau distillée jusqu'à la purification de la phase acide (pH=7).

#### IV-2-5. Calcul de l'indice d'oxyrane :

L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxyde a été mesuré selon la norme (AOCS Cd 9-57).

Dans une burette, mettant HBr et dans un Erlen-Meyer fermé mettant 10 ml d'acide acétique et de 0,3 à 0,4 g (HTE) ; puis on le dose par l'HBr goutte à goutte et le mélange s'agite jusqu'à l'obtention d'une couleur bleu verte, ensuite on calcul le volume consommé.

Avec la relation suivante on calcule l'indice d'oxyrane :

$$\% = N. 1,6. (V_f - V_i)/m. \quad (IV-4)$$

N : normalité 0,15N.

$V_f, V_i$  : étant volume final et initial du HBr.

m : la masse d'HTE utilisée.

#### IV-3. Préparation des feuilles :

La préparation des formulations (polymère+additifs) est faite par malaxage sur mélangeur à deux cylindres à l'aide d'un appareil de type (RODOLFO COMERIO, BUSTO.ARSIZIO).

- La température de mise en œuvre (de mélangeage) est de 170°C.
- L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxyde (HTE) et de 5%.

Les feuilles sont prélevées après 10 minutes de traitement. La composition des formulations à base de PVC, stéarate de Ca/Zn, DOP seul ou /et en présence de HTE pour différentes compositions sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau IV-3.** Les différentes formulations réalisées dans lesquelles les additifs ont été maintenues constantes.

Système plastifiant (HTE/DOP)	Composition des formulations en (grammes)				
	PVC	Acide stéarique	Stéarate de Ca/Zn	DOP	HTE
00/60	100	1	1/1	60	00
05/55	100	1	1/1	55	05
10/50	100	1	1/1	50	10
15/45	100	1	1/1	45	15
20/40	100	1	1/1	40	20
25/35	100	1	1/1	35	25
30/30	100	1	1/1	30	30
40/20	100	1	1/1	20	40
50/10	100	1	1/1	10	50
60/00	100	1	1/1	00	60

**IV-4. Caractérisation des formulations :****IV-4-1. Propriétés Thermiques :****IV-4-1-1. Analyse de la Coloration :**

- Sur mélangeur à deux cylindres (Coloration dynamique) :

Les mélanges préparés contenant le polymère et les additifs de transformation sont laminés sur le mélangeur à deux cylindres à température de 170°C. Les échantillons sont prélevés après 10 minutes de traitement.

- Des plaques traitées dans l'étuve :

Après avoir vieillis les échantillons dans l'étuve sous une température de 100°C durant 7 jours, Le degré de coloration des feuilles a été évalué par l'utilisation de l'échelle de couleurs Synmero.

**IV-4-2. Propriétés spectroscopiques :****IV-4-2-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

Le spectrophotomètre est du type: (Nicolet, model 410). Les formulations testées sous forme de films de 5000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  et de nombre de scans de 8.

**IV-4-3. La Perte de plastifiant :**

Dans ce test on a mesuré la quantité du plastifiant qui migre par évaporation ou par dissolution.

**IV-4-3-1. La perte dans l'étuve :**

Sur une plaque de verre, les échantillons de différentes formulations sous forme carrée (3x3cm) sont vieillis dans l'étuve sous une température de 100 °C pendant 7 jours.

**IV-4-3-2. La perte dans le solvant (méthanol) :**

Dans un Becher rempli de solvant (méthanol), mettant des échantillons de PVC (HTE/DOP) sous forme carrée (3x3cm), On calcul ( $\Delta m/m_0$ ) (%) pour toutes les formulations après 1, 2, 7, 15, 22 et 30 jours.

## **Chapitre-V**

### **Résultats et discussions**

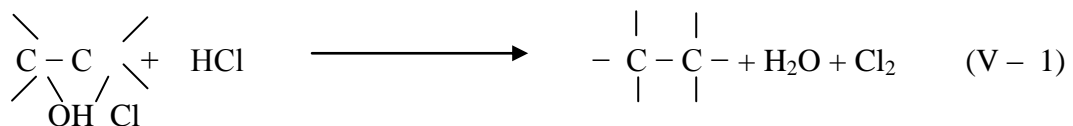


## V- Résultats et discussions

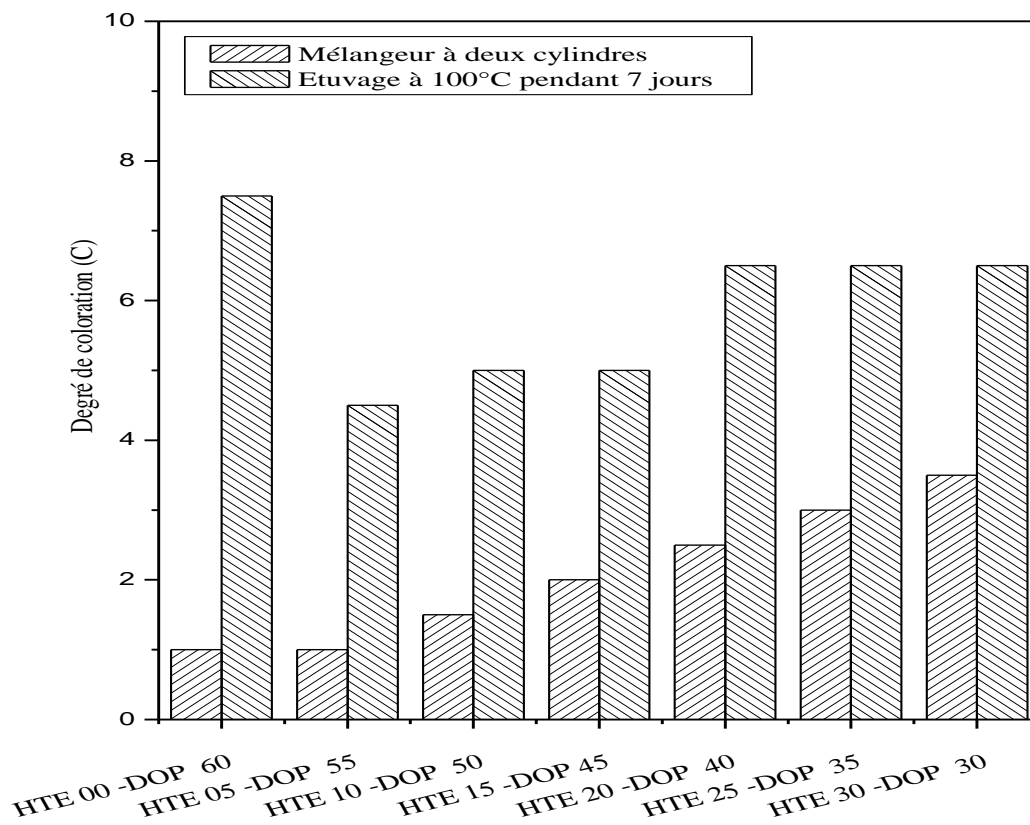
### V-1. Coloration thermique :

Des essais préliminaires sur les feuilles à base de PVC plastifiées, traitées sur le mélangeur à deux cylindres, ensuite dans l'étuve à 100°C pendant 7 jours, sont évaluées du point de coloration thermique par l'utilisation de l'échelle de couleurs SYNMERO [36]. La figure V-1 montre la variation du degré de coloration des formulations à base de PVC plastifiées par l'huile de tournesol époxydé (HTE) et le Dioctyle phthalate DOP, dont la composition du système plastifiant (HTE/DOP) est : (00/60, 05/55, 10/50, 15/45, 20/40, 25/35, 30/30). La figure V-1 montre clairement que l'addition de l'huile de tournesol époxydée au plastifiant du type Dioctyle phthalate (DOP) dans les formulations à base de PVC retarde l'apparition de la coloration jusqu'au degré 2 dont la composition HTE/DOP est 15/45. Au-delà de cette composition le degré de coloration augmente graduellement. Sur la même figure, nous avons aussi représenté le degré de coloration des mêmes formulations traitées dans l'étuve à 100°C pendant 7 jours. L'ajout de l'HTE diminue le degré de coloration, il diminuât de 7,5 jusqu'à 5 quand la composition HTE/DOP varie de 00/60 à 15/45 respectivement. L'HTE agit comme retardateur de l'apparition de la coloration à l'état statique ou dynamique.

L'augmentation de la quantité de l'HTE dans les formulations correspondantes provoque une diminution du degré de coloration, ce qui explique l'effet associé de l'HTE comme co-plastifiant avec le DOP sur la stabilité de la couleur. Cette retardation est due au rôle de l'oxyrane qui réagit par blocage de l'effet autocatalytique de HCl dans le PVC.



Le groupement époxydé joue le rôle d'absorbeur d'HCl pour retarder la dégradation thermique du polymère et aussi pour minimiser l'apparition de la couleur. Ce phénomène est en accord avec ceux obtenus par Grenspan et Gall [48].



**Figure V-1.** Variation du degré de coloration des formulations plastifiées par le système huile de tournesol époxydée (HTE) et le Dioctyle phthalate (DOP).

Donc on peut dire que la plastification du PVC par l'HTE combinée avec le DOP provoque une retardation de la coloration; cela est clair par la diminution du degré de coloration surtout lorsque l'HTE est utilisée à des quantités inférieures à 20 pcr.

## V-2 Propriétés spectroscopiques :

### V-2-1. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier :

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. La figure V-2 représente la superposition des spectres IRTF de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  des formulations réalisées sous forme de films en fonction du système plastifiant HTE/DOP.

Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison. Le tableau V-1 regroupe les différentes bandes détectées dans

les formulations considérées et leurs attributions conformément à la caractérisation préliminaires des produits utilisés.

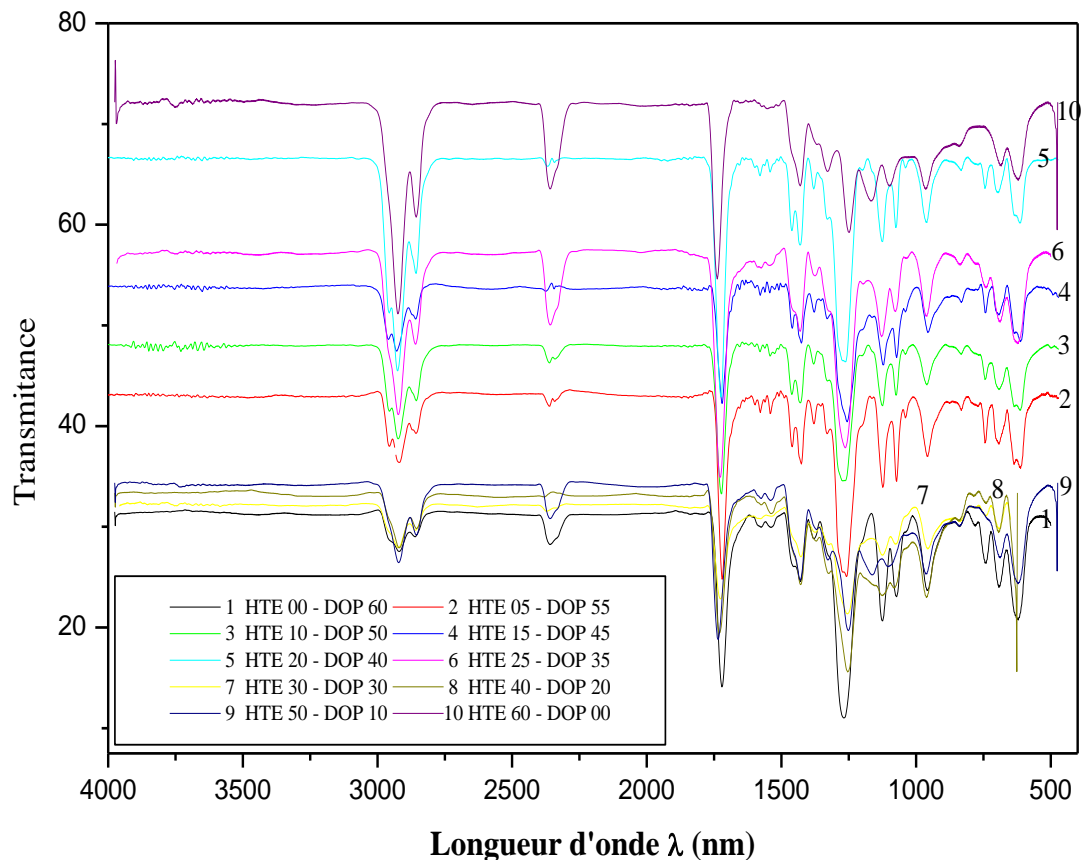


Figure V-2. Spectres infrarouge à transformée de Fourier des différentes formulations réalisées.

Tableau V-1. Les principaux pics présents dans le spectre infrarouges et leurs longueurs d'onde.

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mouvement des liaisons
2950	Vibration d'élongation de liaison C-H aliphatique
1715	Vibration d'élongation de liaison C=O DOP/HTE
1470	Vibration de déformation de liaison C-H de CH <sub>3</sub>
1240	Vibration de déformation de liaison C-H de CH <sub>2</sub>
1120	Vibration de déformation de liaison C-O de DOP/HTE
1030	Vibration de déformation de liaison C-C
780	Vibration de la liaison C-Cl

La présence de la bande d'absorption de  $2800-2950\text{ cm}^{-1}$  dans toutes les formulations correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H aliphatique. Aussi on observe la bande à  $1715\text{ cm}^{-1}$  qui représente la vibration d'élongation de la double liaison de C=O des plastifiants DOP/HTE. Nous remarquons aussi la présence du pic  $1470\text{ cm}^{-1}$  dans tous les pics des formulations qui représente la vibration de déformation de la liaison C-H des  $\text{CH}_3$  présente dans le mélange PVC (HTE/DOP).

Le pic de  $1280\text{ cm}^{-1}$  qui représente la vibration de déformation de la liaison C-H de  $-\text{CH}_2$  qui est présente dans toutes les formulations. La bande d'absorption à  $1150$  et  $1058\text{ cm}^{-1}$  caractérise la liaison C-O-C qui est présente dans le mélange HTE/DOP; on voit que plus le taux de DOP diminue plus l'intensité de pic diminue. D'après la figure précédente on peut noter que l'apparition des mêmes bandes d'absorption sur les spectres des formulations réalisées, ceci est évident puisque pour chaque formulation on a utilisé les mêmes additifs. Tous les spectres ont même allure. La différence existe au niveau de l'intensité des pics, est liée à la proportion du système plastifiant HTE/DOP. Plus la quantité de plastifiant augmente, plus les spectres deviennent plus intenses.

V-3. Perte de plastifiant :

V-3-1. Perte de plastifiant dans l'étuve :

La figure V-3 représente la variation de la perte de plastifiant dans l'étuve à T=100°C après 24 heures (1 jour) et après 7 jours des formulations réalisées.

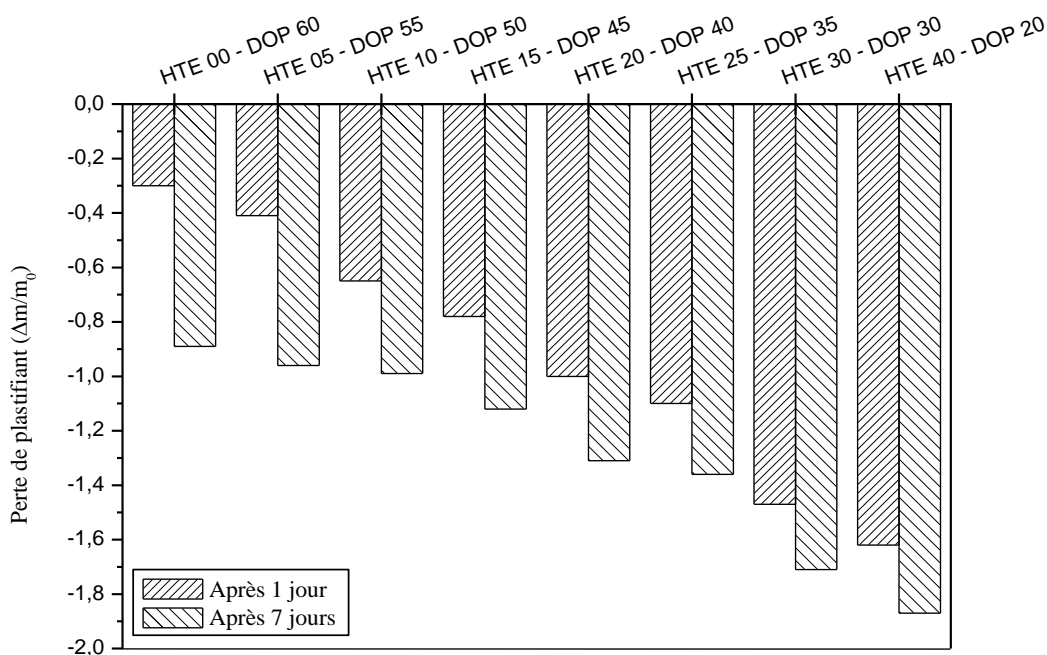
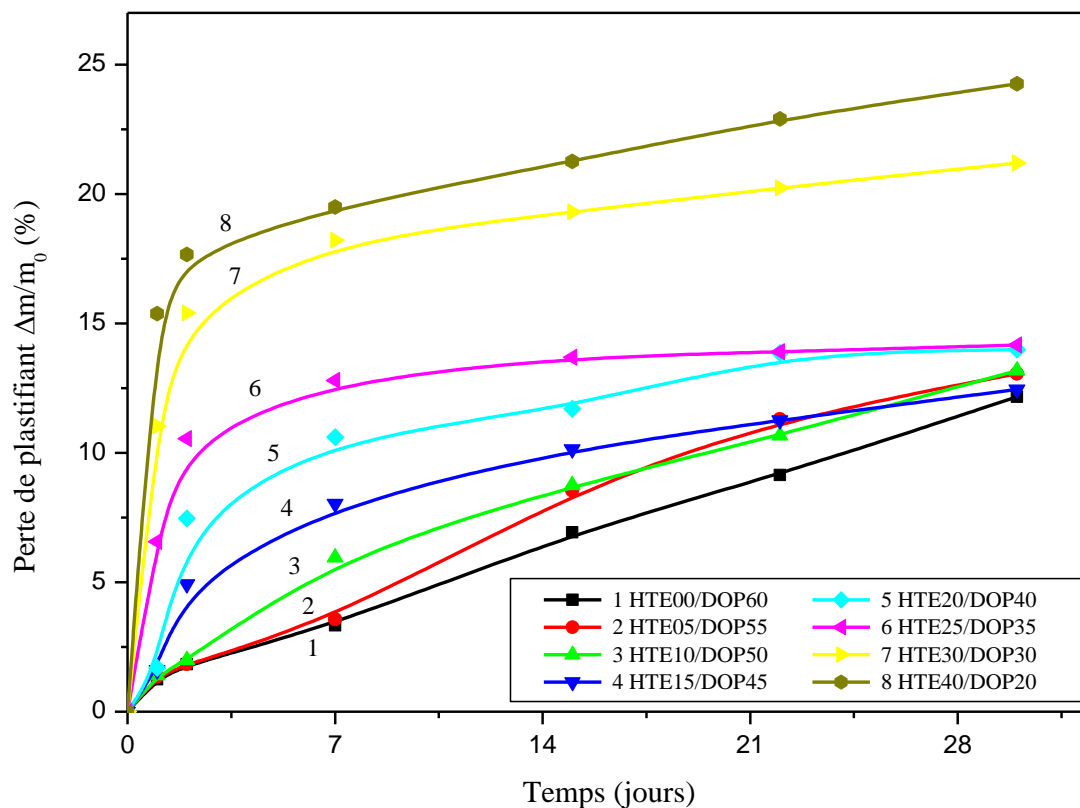


Figure V-3. Variation de la perte de plastifiant dans l'étuve à T=100°C pendant 7 Jours des formulations réalisées.

La perte de plastifiant augmente avec le temps et la température d'exposition. La perte de plastifiant augmente avec l'ajout de HTE. Elle passe de 0,3 à 1,55 % et de 0,9 à 1,85 % après 1 et 7 jours respectivement. La formulation à base de PVC- HTE/DOP (10/50) présente une perte inférieure à 1%, même pour des temps prolongés comparable devant vieillissement naturel. Vu l'inconvénient sanitaire d'utilisation du DOP à des quantités élevées, donc l'HTE peut partiellement remplacer le DOP à la proportion de 15/45.

### V-3-2. Perte de plastifiant dans le solvant (méthanol) :

La figure V-4 représente la perte de plastifiant dans le solvant (méthanol) pendant un mois des formulations réalisées.



**Figure V-4.** Evolution de la perte du plastifiant dans le méthanol après un mois des formulations réalisées.

L'effet agressif du solvant sur la perte de plastifiant est observé. La perte du plastifiant augmente avec le taux d'incorporation de l'HTE. La vitesse de migration est très rapide pendant les premiers jours à l'exception des formulations qui contiennent de l'HTE à des taux de 5, 10 et 15% du système plastifiant. Après un mois le taux de migration de l'HTE de ces formulations tend vers une valeur commune aux alentours de 10%. La plastification dépend de la nature et de la concentration du plastifiant. On observe que la perte de plastifiant est d'autant plus rapide que leurs poids moléculaire est faible. L'extrahibilité par l'eau et/ou par les carburants peut également poser des problèmes dans certains cas d'application, de même que la biodégradabilité. Des mélanges de plastifiants peuvent constituer un compromis intéressant.

# **Conclusion Générale**

### Conclusion Générale

L'étude de l'influence de l'huile de tournesol époxyde (HTE) par remplacement partiel de dioctyle phthalate (DOP) a permis de conclure ce qui suit :

➤ La coloration thermique a permis de montrer que la plastification du PVC par le système (HTE/DOP) provoque une retardation de la coloration et surtout pour des quantités de l'HTE inférieure à 20 pcr.

➤ L'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) a montré l'apparition de tous les constituants du mélange PVC (HTE/DOP), mais avec différence d'intensité donc il est lié à la proportion du système plastifiant HTE/DOP. Plus la quantité de plastifiant (HTE) augmente plus les spectres deviennent intenses.

➤ La perte de plastifiant dans l'étuve a montré que plus le taux de l'HTE augmente, plus la perte de plastifiant augmente. Donc vu les inconvénients sanitaires d'utilisation du DOP seul, on peut le remplacer partiellement jusqu'à la proportion : (15/45).

➤ La perte du plastifiant dans le solvant (méthanol), indique que la plastification dépend de la nature et de la concentration du plastifiant, d'où la perte de ce dernier est d'autant plus rapide que leur poids moléculaire est faible.

Pour une application, il faut choisir un mélange qui peut résister au solvant (milieu d'utilisation), et d'autre part respecter l'environnement, telle que la biodégradabilité.



## **References Bibliographiques**

## References Bibliographiques

- [1] F. Stephen, plastic (the making of a synthetic century) Harper Collins, New York, 1996.
- [2] B. James, Matières plastiques, disponible sur <<http://www.dromadaire.com>> New York, 1996.
- [3] [http // inventros about com / Science /inventros / libarary / b<sub>1</sub> / b112 2 h tm](http://inventros.about.com/Science/inventros/library/b1/b1122.htm). (Page consulté le 15 novembre 2000) Inventros.
- [4] J. Bost. Matieres plastiques, Tome I, Chimie application, 75384, Paris.
- [5] D. Ausseur, Polychlorure de vinyle, Technique de l'ingénieur, AM 3323, Paris, 1999.
- [6] J. Véne, Les plastiques. Dépôt légal, France, 1976.
- [7] J. Chéron, risques présentes par les polymères et leur adjuvants au coure de la mise en œuvre, Technique de l'ingénieur, AM 3498, Paris, 1996.
- [8] J.P.Arlie, Les thermoplastiques de grand tournage, Nathan, Paris, 1969.
- [9] S. Maiza et M. Toumi, Mémoire de fin d'étude (DEUA). Université FERHAT-ABBES, Sétif, 1994.
- [10] J. P. Troticrono, Matières plastiques (structure, propriétés), Nathan, Paris, 1996.
- [11] M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-Chimie des Polymères, DUNOD, Paris, 2002.
- [12] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères (structure et application), HERMES Science Publication, Paris, 2000.
- [13] C. Geigy, Manuel des additifs du PVC, Heidelberg, Paris, 1971.
- [14] M. Fontanille. J. Pierre vairon, polymérisation, Technique de l'ingénieur, AM 3040. France, 1996.
- [15] J. Bost, Les matières plastiques, tome II, chimie et application, Technique documentation, LAVOISIER, Paris, 1985.
- [16] D. Ausseur, polychlorure de vinyle, Technique de l'ingénieur, AM 3325, Paris, 1999 page 1-11.
- [17] C.R. Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Techniques et documentation, Paris, 1978.
- [18] F.ROCABOY, comportement thermique des polymères synthétique, Massan et Cie, 1972.

- [19] N. Bensemera, Thèse de Doctorat, Université claud Bernard, Lyon, 1989.
- [20] M. T. Benaniba, Thèse de Doctorat, Université FERHAT-ABBES, Sétif, 2003.
- [21] L. Khodour, Mémoire de fin d'étude, Université FERHAT-ABBES, Sétif, 2000.
- [22] L. Garette, Stabilisation thermique du PVC, Technique de l'ingénieur, AM 3232, Paris, 1992.
- [23] A. Garici, N. Baouta, Mémoire de fin d'étude (DEUA), Université FERHAT-ABBES, Sétif, 1997.
- [24] P. Verrier, "Plastifiants", Techniques de l'Ingénieur, 1992, Vol. A 3231, Pages : 1-11.
- [25] M. Carret, J.P. Vairon, Généralités sur les adjuvants ; Technique de l'Ingénieur, Paris 1996, Vol. AM 3230
- [26] A. Blaga, Les matières plastiques, [en ligne]. *Disponible sur* :  
< [http:// www.packplast.com](http://www.packplast.com) >. (1995).
- [27] Résumé du livre vert de la commission européenne (COM 469,26/07/2000) sur: les problèmes environnementaux du PVC, [en ligne]. *Disponible sur* :  
< [http://europa.eu.int/comm/environment/pvc/green fr.pdf](http://europa.eu.int/comm/environment/pvc/green_fr.pdf)>, 2000.
- [28] A.C. Eouani, Etude comparative du potentiel micro adhésif de films de polymère a effet matriciel, Thèse de doctorat d'état en science, Université de la méditerranée, Marseille, 2001.
- [29] D. Ausseur, Polychlorure de vinyle, Technique de l'Ingénieur, Paris, 1992, Vol. AM 3325, Pages : 1-14.
- [30] INERIS –DRC- MECO Version N°1-mai 05.
- [31] Y. Georget, Mise en œuvre des plastiques, Technique de l'Ingénieur, Paris, Vol. AM 3665,1996.
- [32] J. Cossut, B. Defrenne, C. Desmedt, Les corps gras : Entre Tradition et Modernité  
[en ligne] *Disponible sur* :  
< <http://www.Infonutrition.org/lipides/gras mono insaturés>>, (2002).
- [33] G. Champetier, L. Monnerie, Composés macromoléculaires naturels et synthétiques In :  
Introduction a la chimie macromoléculaire, Masson et Cie, Paris, 1969, Pages : 485-580.
- [34] L. Nass , "Encyclopedia of PVC", Ed. Marcel Dekker, New York, Vol.1, 1976.

- [35] T. Saoseng, P. Chety, Les corps gras, [en ligne]. *Disponible sur* :  
< [http://membres.lycos.fr/tsaoseng/rapports/Corps\\_gras.htm](http://membres.lycos.fr/tsaoseng/rapports/Corps_gras.htm)> 2005.
- [36] V. Sarl, Utilisation de l'huile de tournesol comme carburant, [en ligne] *Disponible sur* :  
< <http://valenergol.free.fr/dossiers/protection2001.htm> >, 2001.
- [37] J. C. Donald, H. Georges, The chemistry of natural fats, Second Ed. Academic Press,  
New York, 1964.
- [38] Les phthalates. *Disponible sur* : (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>), 2006.
- [39] P. Walsh ,M. Bouchared, Polycopie université de santé publique de la Montérégie.  
Québec, Mai 2002.
- [40] INRS, Les phthalates, ED 5010. 2001.
- [41]Y. Levi, V. Huteau, Polycopié sur : La contamination par des diesters de l'acide phtalique  
(phthalates) dans l'environnement, France, Université Paris-Sud, 2000.
- [42] G. Ocskay, Z. Nytrai, F. Varfalvi, T. Wein, Eur. Polym. 1971, Vol. J7; Page : 1135.
- [43] D. R. Browning, Méthodes spectroscopiques; Masson; Paris; 1974.
- [44] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique;  
Masson; Paris, 1995.
- [45] D. J.Cram, G. S. Hammond, Chimie organique; Gauthier-Villars; Paris; 1968.
- [46] J. L. Gardette , Caractérisation des polymères par spectrométrie optique; Techniques de  
l'ingénieur; Paris, 1998, Vol. AM2762, Pages : 1-10.
- [47] Fiche Technique fournie par L'ENIP-Skikda.
- [48] F. P. Grenspan, J. Gall, Epoxy fatty acid ester plasticizers, Ind. Eng. Chem, 1953, Vol.  
45, Page: 2724.

## Résumé

Ce travail a pour objet l'étude de la possibilité d'utiliser l'huile de tournesol époxyde comme bio plastifiant du PVC.

Pour cela on a préparé un mélange se compose de : PVC ; DOP et HTE et les stabilisants pour différentes compositions sous une température de 170°C, ensuite on a effectué de l'analyses suivi par l'étude des propriétés en fonction de changement du taux de HTE/DOP par le test de coloration (étuve, mélangeur), IRTF et la perte de plastifiant .

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du taux de HTE ajouté une influence sur les propriétés thermiques, retardant la coloration, aussi effet de sa migration fait limiter la migration du DOP à la surface.

**Mot-clé** migration, PVC ; DOP et HTE, coloration, IRTF et la perte de plastifiant HTE/DOP.

## ملخص:

يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية استعمال زيت عباد الشمس المؤكسد جسرياً كمركب حيوي جديد لمادة PVC لهذا تم القيام بتحضير هذا الخليط كمركب مكون من مادة متعدد الفينيلالمكلور إضافة إلى ثنائي أوكتيلالفطالات و زيت عباد الشمس المؤكسد، وذلك بمختلف تركيبات لهذين المركبين إضافة إلى الوزان في درجة حرارة 170 ° د، ثم تم القيام بتحليلها و قمنا بتتبع كمية HTE/DOP بدراسة الخصائص، كالتلون، و وسائل التحليل الطيفي تحت الحمراء و نهاية بقياس كمية المركب HTE/DOP (Plastifiant) الضائع. أثبتت النتائج انه كلما زادت كمية المركب HTE/DOP فعاليته على ضياع وتأخر ظهور خاصية اللون.

## كلمات المفاتيح:

الهجرة، PVC، HTE، DOP، التلون، خصائص التحليل الطيفي تحت الحمراء بقياس كمية المركب HTE/DOP (Plastifiant) الضائع

## Abstract:

This work aims to study of possibility to use epoxidized sunflower oil us bio plasticizer of PVC.

For that impose mixture was prepared by PVC, DEHP and ESO; stabilizers, with different compositions under temperature: 170°C, then an analysis was effected steady by study of properties variation with changes level of ESO /DEHP, by the test of color , IRTF, and plasticizers loss

The results obtained shown that the increase level of HTE added had influence on the lat comer color, and his migration limits the migration of DEHP at the surface

## Key words:

Migration, PVC, DEHP, ESO, Color, FTIR, plasticizers loss