REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté de Technologie

Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie des Polymères

Par :

M^{r} : BOUCHOUL Boussaha

THEME

ETUDE DE LA PLASTIFICATION DU PVC PAR DES HUILES NATURELLES ALIMENTAIRES

Soutenue le 25/05/2011

Devant le JURY :

Pr. R. DOUFNOUNE	(UFA Sétif)	Président
Pr. M. T. BENANIBA	(UFA Sétif)	Rapporteur
Dr. A/H. MERZOUKI	(UFA Sétif)	Examinateur
Dr. S. NEKKAA	(UFA Sétif)	Examinateur

DEDICACES

Je dédie ce travail :

- *En premier lieu à ma mère.*
- *A l'âme de mon cher père, que dieu, le tout puissant l'accueille en son vaste paradis.*
- *A mes frères et mes sœurs.*
- *A toute ma famille.*
- *A tous mes amis.*
- *A tous les étudiants de post- graduation génie des procédés promotion 2011.*

Boussaha BOUCHOUL.

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, mère et frères de leurs aides et soutien morale et leurs encouragements.

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques (LMPMP) de l'université de Sétif (UFAS)

Du profond de mon cœur, je tiens à remercier monsieur le Professeur M.T. BENANIBA mon promoteur, de sa proposition de cet intéressant sujet. Je le remercié de sa présence chaque fois que j'avais besoin d'aide et de conseille.

J'exprime à Melle le professeur R. DOUFNOUNE d'avoir accepté présidé ce jury. Je le remercie infiniment et sincèrement.

J'adresse également ma profonde gratitude à monsieur le Dr A/H.MERZOUKI; ainsi que Madame Dr. S. NEKKAA qui m'ont honorés d'examiner cette mémoire et de l'évaluer.

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

Je n'oublie pas à remercier tous qui ont m'aidé de proche ou de loin à réaliser ce modeste travail, en particulier le chef service technique de CALPLAST-Sétif : H. BOULHAIA, le cogérant technique de MANSOURIPLAST : R. MANSOURI et tous mes amis.

Liste des abréviations

PVC : Poly (chlorure de vinyle).

HT : Huile de tournesol.

DOP : Dioctyle phtalate.

DEHP : Di ethyle hexyle phthalate.

DEI : Di Ester Isosorbide.

HTE : Huile de Tournesol Epoxydée.

ESBO : Huile de Soja Epoxydée.

HSE : Huile de soja époxydée.

DINP: Di iso nonyle phthalate.

DOTP: Dioctyle teriphthalate.

HCl : Acide chlorhydrique.

HBr : Acide Bromohydrique.

IA : indice d'acidité.

IO: Indice d'oxyrane.

ATG: Analyse thermique gravimétrique.

DTG : Analyse thermique gravimétrique différentielle.

DMA : Analyse mécanique dynamique.

E″ : Module de perte.

E′ : Module de conservation.

tan δ : Tangente Delta.

δ : Paramètre de solubilité.

T_g : Température de transition vitreuse.

T_f : Température de fusion.

NF: Norme française.

Liste des tableaux

Tableau I-1 :	Masse moléculaire et point de fusion des principaux acides gras ...	7
Tableau II-1 :	Comparaison entre les propriétés physiques du DOP et du DEI ….	27
Tableau IV-1 :	Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M) ……	39
Tableau IV-2 :	Les différents produits chimiques utilisés ……...	40
Tableau IV-3 :	Différentes formulations réalisées dans les quelles les quantités des additifs ont été maintenues constantes ……	43
Tableau V-1 :	Les valeurs de T_g et de la zone de T_g……..	68

Liste des figures

Figure I-1 : Formule générale d'un triglycéride d'acide gras …….. 3

Figure I-2 : Structures chimiques des triglycérides d'acides gras les plus fréquents dans les huiles végétales …….. 5

Figure I-3 : Styrènation et époxydation des insaturations des acides gras …….. 10

Figure I-4 : Méthodes d'époxydation des huiles végétales ……. 11

Figure I-5 : Méthodes de styrénation des huiles végétales …….. 12

Figure I-6 : Réactions possibles sur les groupements hydroxyles des triglycérides. 13

Figure I-7 : Réactions possibles sur les groupements époxydes présents dans les acides gras ……. 14

Figure I-8 : Structure moléculaire d'isosorbide ……... 14

Figure I-9 : Principe de la réaction d'isosorbide …….. 15

Figure I-10 : Synthèse de di ester d'isosorbide …… 16

Figure I-11 : Les étapes de synthèse du di ester d'isosorbide à partir des ressources renouvelables ……... 17

Figure II-1 : Schéma représente l'insertion du plastifiant (L) entre les chaines du polymère (P)……... 20

Figure II-2 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire 21

Figure II-3 : Sources de volume libre utilisées pour la plastification …… 22

Figure II-4 : Formule chimique des phthalates …….. 23

Figure II-5 : Formules chimiques de quelques esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques ……. 24

Figure II-6 : Formule chimique de polyadipates de glycol ……... 25

Figure II-7 : Formule générale des phosphates ……. 25

Figure II-8 : Comparaison de la stabilité thermique du PVC par le DOP et le DEI .. 27

Figure II-9 : L'action (a) d'un plastifiant aromatique polaire et (b) d'un plastifiant aliphatique polaire sur le PVC enchaîne ……... 29

Figure III-1 : Contrainte de traction de PVC plastifié contenant des quantités variables des plastifiants …….. 31

Figure III-2 : Allongement du PVC plastifié contenant des quantités variables de L'adilène 150 …… 31

Figure III-3 : Variation de la dureté Shore A en fonction de la nature et du taux de plastifiants ……. 32

Figure III-4 : Variation du degré de coloration de PVC plastifié par des quantités variables de plastifiant exposé à la radiation γ …… 33

Figure III-5 : Taux de perte de plastifiant de la formulation de PVC contenant 50 pcr de plastifiant en fonction de poids moléculaire du plastifiant …… 34

Figure IV-1 :	Structure chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation	41
Figure IV-2 :	Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale …….	41
Figure V-1 :	Contrainte à la rupture des formulations réalisées ……	50
Figure V-2 :	Allongement à la rupture des formulations réalisées ……	51
Figure V-3 :	Module de Young des formulations réalisées …….....	52
Figure V-4 :	Energie de la rupture des formulations réalisées ……..	53
Figure V-5 :	Dureté Shore D des formulations réalisées ……...	54
Figure V-6 :	Variation de degré de coloration des formulations réalisées en fonction de temps dans l'étuve à T = 180 °C ……	56
Figure V-7 :	Température de début de décomposition des formulations réalisées par analyse thermique gravimétrique ……	60
Figure V-8 :	Température maximale dans la première étape des formulations réalisées par analyse thermique gravimétrique …….	61
Figure V-9 :	Intervalle de température dans la première étape des formulations réalisées par analyse thermique gravimétrique …….....	62
Figure V-10 :	Perte de masse dans la première étape des formulations réalisées par analyse thermique gravimétrique ……..	63
Figure V-11 :	Température maximale dans la deuxième étape des formulations réalisées …….	64
Figure V-12 :	Intervalle de température dans la deuxième étape des formulations réalisées …….	65
Figure V-13 :	Perte de masse dans la deuxième étape des formulations réalisées …..	66
Figure V-14 :	Résidus des formulations réalisées par l'analyse thermique gravimétrique.	67
Figure V-15 :	Perte de masse du plastifiant par volatilisation des formulations réalisées dans l'étuve à T=120°C pendant 120 heures …….	70
Figure V-16 :	Perte de masse du plastifiant par l'extraction dans l'eau distillée des formulations réalisées dans l'étuve à T=30°C pendant 24 heures ….	71
Figure V-17 :	Perte de masse du plastifiant par l'extraction dans le gasoil des formulations réalisées dans l'étuve à T=30°C pendant 24 heures ……	72
Figure V-18 :	Perte de masse par lessivage dans l'eau distillée des formulations réalisées …….	74

SOMMAIRE

Titre **Page**

Dédicaces i
Remerciements ii
Liste des abréviations iii
Liste des tableaux iv
Liste des figures v
Sommaire vii
Introduction générale 1

Chapitre I : Corps gras

I-1. Introduction 3
I-2. Description et nomenclature 3
I-2-1. Les triglycérides 3
I-2-2. Les glycérophospholipides 3
I-2-3. Les sphingolipides 4
I-2-4. Les terpénoïdes 4
I-2-5.Les stérols et stéroïdes 4
I-2-6. Les acides gras 4
I-2-6-1. Les acides gras saturés 5
I-2-6-2.Les acides gras insaturés 6
I-3.Propriétés physiques des acides gras 7
I-3-1. Point de fusion 7
I-3-2. Solubilité 8
I-4. Propriétés chimiques des acides gras 8
I-4-1. Propriétés liées à la fonction carboxyle 8
I-4-2. Propriétés liées à la chaîne aliphatique 8
I-5. L'huile de tournesol 9
I-5-1. La composition de l'huile de tournesol 9
I-5-2. Modification chimique de l'huile de tournesol 9
I-5-2-1. Réactions sur les insaturations 9
I-5-2-2. Réactions sur les groupements hydroxyles 12
I-5-2-3. Réactions sur les groupements oxyranes 13
I-6. L'isosorbide 14
I-6-1. Caractéristiques de l'isosorbide 16
I-7. Le Diester d'isosorbide 16

Chapitre II : Plastifiants

II-1. Généralités sur les plastifiants 18
II-2. Principe d'action 19
II-3. Principe de sélection 19
II-4. La plastification 19
II-5. Théories de la plastification 20
II-5-1. La théorie de la lubrification 20
II-5-2. La théorie de gels 21
II-5-3. La théorie du volume libre 21
II-5-4. Théorie mécanistique 22
II-6. Types des plastifiants 23
II-6-1. Phthalates 23

II-6-2. Époxydes…… 23
II-6-3. Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques : adipates, sébaçates, azélates … 24
II-6-4. Ester époxydé …… 24
II-6-5. Polyesters ou plastifiants polymériques …… 25
II-6-6. Phosphates …… 25
II-6-7. Autres plastifiants primaires …… 26
II-6-8. Plastifiants secondaires (ou extendeurs) …… 26
II-7. Di Esters Isosorbide (DEI) …… 26
II-8. Plastification du PVC …… 28

Chapitre III : Effet des plastifiants sur les propriétés du PVC

III-1. Généralités …… 30
III-2. Contrainte de traction …… 30
III-3. Allongement …… 31
III-4. Dureté Shore A …… 32
III-5. Permanence …… 32
III-6. Degré de coloration …… 33
III-7. Perte de masse …… 33
III-8. Les Travaux récents …… 35
III-8-1. Les propriétés thermiques et mécaniques du PVC plastifié par l'huile de Soja époxydée (ESBO) …… 35
III-8-2. L'effet de l'huile de tournesol époxydée dans la miscibilité du mélange PVC plastifié/ NBR …… 35
III-8-3. Caractérisation et stabilité thermique du PVC plastifié par l'huile de Soja époxydée dans l'emballage alimentaire 35
III-8-4. La dégradation du PVC plastifié par un plastifiant non phthalique sous conditions de stérilisation …… 36
III-8-5. L'effet des nanoparticules inorganiques sur la migration des plastifiants de PVC plastifié …… 36
III-8-6. Les interactions entre le PVC stabilisé avec l'huile de tournesol époxydée et des simulants d'aliments …… 37
III-8-7. Plastifiants pour PVC à partir de cardanol comme ressources renouvelables …… 37
III-8-8. Plastification et stabilisation thermique du PVC par des esters thiols …… 38

Chapitre IV : Méthodologie Expérimentale

IV-1. Les Produits utilisés …… 39
IV-1-1. Polymère …… 39
IV-1-2. Additifs et solvants …… 40
IV-2-1. Epoxydation d'huile de tournesol …… 40
IV-2-1. Principe de la réaction …… 40
IV-2-2. Montage expérimental …… 41
IV-2-3. Composition des réactifs …… 41
IV-2-4. Mode opératoire …… 41
IV-2-4-1. Préparation du HBr …… 42
IV-2-4-2. Calcul de la normalité du HBr …… 42
IV-2-4-3. Préparation de l'indicateur violet …… 42
IV-2-5. Calcul de l'indice d'oxyrane …… 42
IV-3. Préparation des feuilles …… 43
VI-4. Caractérisation des formulations …… 44

VI-4-1. Propriétés mécaniques 44
VI-4-1-1. Test de traction 44
VI-4-1-2. Test de dureté shore D 45
VI-4-2. Propriétés thermiques 45
VI-4-2-1. Test de coloration 45
VI-4-2-2. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG) 45
VI-4-2-3. Analyse mécanique dynamique (DMA) 45
VI-4-3. Propriétés physicochimiques 45
VI-4-3-1. Test de volatilité 45
VI-4-3-2. Test de l'extraction 46
VI-4-3-3. Test de lessivage 46

Chapitre V : Résultats et discussions

V-1. Les Propriétés mécaniques 47
V-1-1. Essai de traction 47
V-1-2. Essai de dureté 48
V-2. Les propriétés thermiques 55
V-2-1. Coloration thermique 55
V-2-2. L'analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG) 57
V-2-3. L'analyse dynamique mécanique (DMA) 70
V-2. Les propriétés physicochimiques 71
V-2-1. La volatilité 71
V-2-2. L'extraction 71
V-2-3. Le lessivage 75
Conclusion générale 77
Références bibliographiques 79

Introduction Générale

Introduction Générale

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.

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 plastifiants ont pour principal rôle et intérêt de diminuer la dureté, le module de Young du polymère et sa température de transition vitreuse (Tg). En outre, un plastifiant adapté permet d'augmenter l'allongement à la rupture et la résistance au choc à basse température.

D'un point de vue environnemental, il est évidemment souhaitable de trouver des alternatives à ces solutions considérées comme polluantes. Par ailleurs, la toxicité des phthalates sur la santé humaine a été démontrée et leur utilisation risque d'être de plus en plus limitée. Dans des travaux antérieurs, il a été testé des huiles végétales 'modifiées', en particulier époxydées, comme stabilisant [1-3] ou plastifiant [4-5] du PVC. Cependant en pratique, la plupart de ces huiles ne peuvent être utilisée qu'en combinaison avec un plastifiant classique.

Le présent travail a trait à des dérivés de ressources renouvelables, pour lesquels des propriétés de plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC) ont été mises en évidence. Plus précisément, il s'agit de diester d'isosorbide (DEI) en combinaison binaire avec l'huile de tournesol époxydée (HTE) ou le diéthylhexyle phthalate (DEHP) et enfin comme combinaison ternaire (DEI/HTE/DEHP) dont laquelle la quantité du DEI ou HTE est majoritaire. Le DEI ont d'excellentes propriétés de plastification pour le PVC et représentent une alternative non-toxique pour les phthalates qui sont répandues dans le PVC souple, mais de plus en plus discrédité. Ils sont obtenus à partir d'isosorbide qui est elle-même produite à

partir de sorbitol. Le sorbitol, un polyol produit à partir de ressources renouvelables. Les travaux de recherches présentés dans ce mémoire comportent deux principales parties :

Une partie bibliographique qui comportera trois chapitres :

I^{er} chapitre : consacré aux corps gras.

II^{ème} chapitre : où seront présentés les plastifiants.

III^{ème} chapitre : effets des plastifiants sur les propriétés du PVC.

Partie expérimentale est divisée en deux chapitres :

IV^{ème} chapitre : Méthodologie expérimentale.

V^{ème} chapitre : résultats et discussions.

Chapitre I

Corps gras

I. Corps gras

I-1. Introduction

Les corps gras sont regroupés sous le terme lipides ou corps gras, des composés, de structures chimiques diverses, généralement anhydres, insolubles dans l'eau et ayant la propriété de se solubiliser dans les solvants organiques apolaires (éther, hexane, chloroforme,..) [6].

Ils se trouvent à l'état naturel dans le règne animal et végétal, sous forme solide (graisse) ou liquide (huile).Les lipides sont un mélange complexe de triglycérides (95 à 98%) et de constituants mineurs : constituants naturels, composés de dégradation et contaminants [6].

I-2. Description et nomenclature

Les lipides ont fait l'objet de nombreuses classifications. Celle de Hennen [7] classe ces molécules en 6 catégories de substances : les triglycérides, les glycérophospholipides, les sphingolipides, les terpénoïdes, les stérols et stéroïdes et enfin les acides gras [7].

I-2-1. Les triglycérides

Un triglycéride est constitué d'une molécule de glycérol estérifié par trois molécules d'acides gras semblables ou différents. Selon la combinaison et l'assemblage des acides gras sur le glycérol, le triglycéride aura une structure différente et pourra être monoacide, diacide ou triacide (Figure I-1) [8]. La position 2 sur le triglycéride (C2 asymétrique) a une valeur particulièrement importante au niveau nutritionnel [6].

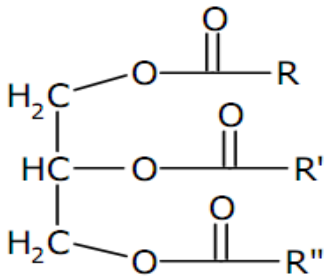


Figure I-1. Schéma générale d'un triglycéride d'acide gras.

I-2-2. Les glycérophospholipides

Les glycérophospholipides ou phospholipides sont des dérivés de l'acide phosphatidique. Les deux premiers atomes de carbone du glycérol portent, par liaison ester,

les chaînes aliphatiques d'acides gras, tandis que le troisième carbone est estérifié à un groupement phosphoryle relié lui-même par une autre liaison ester à un alcool, qui peut être du glycérol, de l'inositol, de l'éthanolamine ou ses dérivés choline et sérine [9].

I-2-3. Les sphingolipides

Les sphingolipides sont constitués d'un acide gras et d'un alcool aminé, la sphingosine, ainsi que, dans certains cas, d'un substituant qui peut être de la choline ou un groupement de nature glucidique. Ils sont caractérisés par une liaison amide formée suite à la réaction entre le groupement aminé de la sphingosine et le groupement carboxyle de l'acide gras. Les sphingolipides sont, tout comme les glycérophospholipides, des constituants des membranes biologiques, mais dans une moindre mesure [9].

I-2-4. Les terpénoïdes

L'unité de base des terpénoïdes est l'isoprène. La condensation de quatre de ces unités donne naissance aux précurseurs des vitamines A, E et K, tandis que la liaison de six unités donne le squalène, précurseur du cholestérol et des stéroïdes [9].

I-2-5.Les stérols et stéroïdes

Le stérol le plus important dans les graisses animales est le cholestérol. Il est non seulement le précurseur des acides biliaires, des hormones stéroïdes et de la vitamine D, mais aussi un constituant important des membranes plasmiques. Les stérols sont également présents dans le monde végétal où ils sont appelés (phytostérols). Les deux phytostérols les plus importants sont le β-sitostérol et le stigmastérol [10].

I-2-6. Les acides gras

Les acides gras, molécules peu abondantes sous forme libre dans les matières grasses fraîches, sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe, saturés ou non saturés selon qu'ils ne contiennent pas ou contiennent des doubles liaisons. Ils sont notés n: m, où n représente le nombre d'atomes de carbone et m est le nombre de doubles liaisons. Les acides gras diffèrent donc entre eux non seulement par la longueur de la chaîne carbonée, mais aussi par le nombre, la position et la structure spatiale (cis, trans) des doubles liaisons. La longueur de la chaîne carbonée permet une classification des acides gras en 4 catégories: les acides gras volatils, avec 2, 3 ou 4 atomes de carbone, les acides gras à chaîne courte qui possèdent entre 6 et 10 atomes de carbone, les acides gras à chaîne moyenne, avec 12 à 14

atomes de carbone et les acides gras à chaîne longue, avec 16 ou plus de 16 atomes de carbone [8,9].

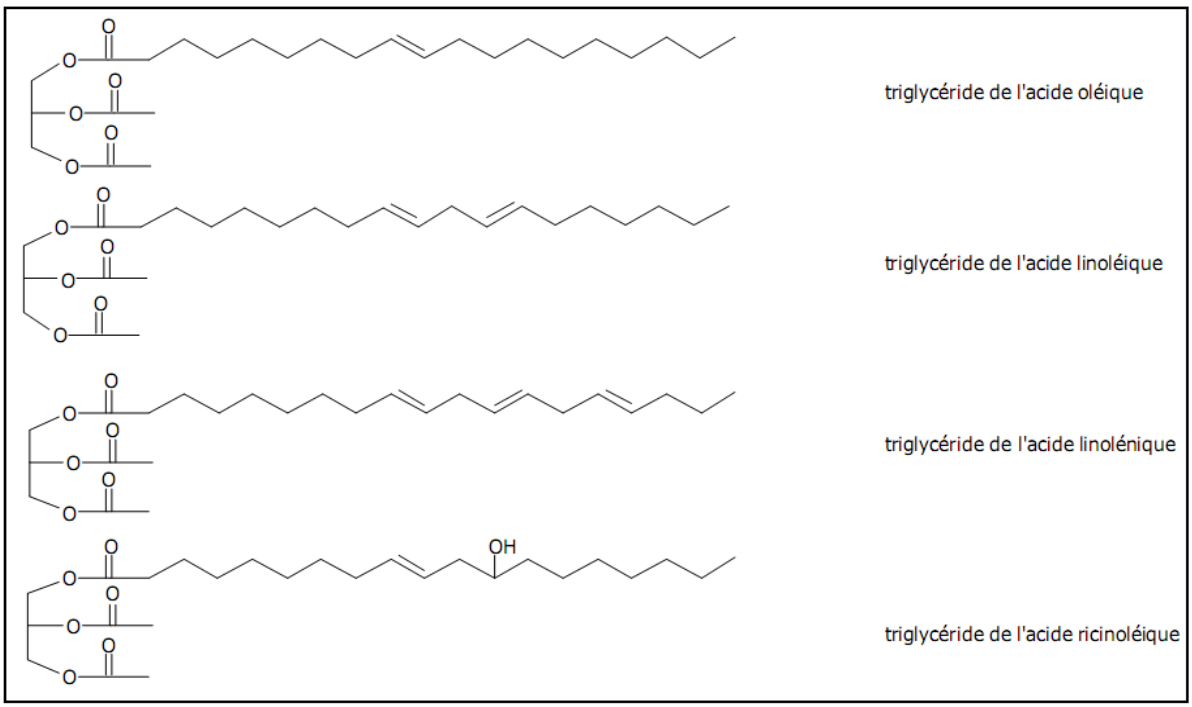


Figure I-2. Structures chimiques des triglycérides d'acides gras les plus fréquents dans les huiles végétales.

I-2-6-1. Les acides gras saturés

La formule chimique générale des acides gras saturés est la suivante:

$$CH_3 - (CH_2)_n - COOH \qquad (I\text{-}1)$$

La plupart des acides gras retrouvés à l'état naturel sont à nombre pair de carbones et à chaîne linéaire, il en existe néanmoins quelques-uns à nombre impair de carbones et à chaîne ramifiée. Ainsi, lorsqu'un groupement méthyle est fixé sur l'avant-dernier atome de carbone en partant du groupement méthyle terminal ou sur l'antépénultième, le préfixe iso ou anté iso est placé devant le nom usuel de l'acide gras qui compte le même nombre total d'atomes de carbone. L'acide iso valérique, par exemple, présente la structure chimique suivante:

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ CH_3 - CH_2 - CH - COOH \end{array} \qquad (I\text{-}2)$$

Les acides gras saturés peuvent avoir un grand nombre de conformations possibles. En effet, chaque liaison chimique du squelette étant simple, elle a tout pouvoir de rotation. La chaîne hydrocarbonée est donc flexible. La conformation en extension totale étant celle nécessitant le moins d'énergie, il est probable qu'elle soit aussi la plus fréquente [11].

I-2-6-2.Les acides gras insaturés

Les acides gras insaturés peuvent contenir entre 1 et 6 doubles liaisons et sont dits, selon le cas, mono-insaturés ou polyinsaturés. A titre d'exemple, il est fréquent de rencontrer les acides gras insaturés suivants en C18:

Acide oléique C18 : 1

Acide linoléique C18:2

Acide linolénique C18:3

La formule chimique générale des acides gras mono insaturés est la suivante:

$$CH_3 - (CH_2)_x - CH = CH - (CH_2)_y - COOH \qquad \text{(I-3)}$$

Pour une même formule chimique, il peut donc exister un grand nombre d'isomères, en fonction de la position de la double liaison, mais aussi en fonction de la configuration cis où trans. Ainsi, lorsque des isomères sont pourvus d'une double liaison dont la position n'est pas identique, ils sont appelés des isomères de structure ou isomères constitutionnels. Lorsque des isomères ont la même structure chimique, dans le cas présent, la double liaison en même position mais qu'ils possèdent une configuration spatiale cis/trans différente, ils sont appelés des isomères géométriques [12]. La présence de multiples doubles liaisons au sein des acides gras polyinsaturés augmente évidemment le nombre d'isomères possibles.

La présence de double(s) liaison(s) rend toute rotation entre les atomes impliqués impossible, la structure des acides gras insaturés est donc beaucoup plus rigide que celle des acides gras saturés. La configuration cis au niveau d'une double liaison génère un angle de ±30°dans la chaîne aliphatique, alors que la configuration trans donne une conformation proche de la forme en extension des acides gras saturés [11]. La littérature fournit des valeurs de points de fusion pour de nombreux acides gras insaturés. Ces données doivent néanmoins être utilisées avec précaution. Elles sont en effet relativement anciennes et sont issues d'analyses souvent réalisées sur des produits manquant de pureté. De plus, les valeurs rencontrées font souvent abstraction de l'existence des différents isomères de la molécule, alors que le point de fusion d'une substance dépend précisément de sa structure et de sa configuration spatiale. Quoiqu'il en soit, les acides gras insaturés sont caractérisés, d'une façon générale, par un point de fusion plus faible que leurs homologues saturés (tableau I-1) [10, 13, 14].

Tableau I-1. Masse moléculaire et point de fusion des principaux acides gras.

	Acide gras saturé	**Masse moléculaire g/mole**	**Point de fusion (°C)**
C4 : 0	Butyrique	88,10	-7,9
C6 : 0	Caproïque	116,16	-3,4
C8 : 0	Caprylique	144,21	16,7
C10 : 0	Caprique	172,26	31,6
C12 : 0	Laurique	200,31	44,2
C14 : 0	Myristique	228,36	54,4
C16 : 0	Palmitique	256,42	62,9
C18 : 0	Stéarique	284,47	69,6
C20 : 0	Arachidique	312,52	75,4
C22 : 0	Béhénique	340,57	80,0
C24 : 0	Lignocérique	368,62	84,2
	Acide gras Insaturé		
C12 : 1	Lauroléique	198,29	(1)*
C14 : 1	Myristoléique	226,34	(1)*
C16 : 1	Palmitoléique	254,39	(1)*
C18 : 1	Oléique	282,44	(1)*
C20 : 1	Gadoléique	310,50	(1)*
C22 : 1	Erucique	338,55	(1)*
C24 : 1	Sélacholéique	366,60	(1)*
C18 : 2	Linoléique	280,43	(1)*
C18 : 3	α-linolénique	278,41	(1)*
C20 : 4	arachidonique	304,45	(1)*

(1)* Le point de fusion des acides gras insaturés varie de -50 à 30 °C.

I-3.Propriétés physiques des acides gras

I-3-1. Point de fusion : Il dépend de deux critères [15] :

- La longueur de la chaîne

Une augmentation du nombre de carbone entraîne une augmentation de la température de fusion. Exemples : Acide butyrique (C_4) : $T_f = -8°C$

Acide palmitique (C_{16}) : $T_f = +63°C$

Acide stéarique (C_{18}) : $T_f = +69°C$

Donc, à température ordinaire, Les acides gras à nombre de carbone < 10 sont liquides. Les acides gras à nombre de carbone > 10 sont solides.

- Le taux d'insaturation

Une augmentation du nombre de double liaison entraîne une diminution de la température de fusion

Exemples : Acide stéarique (0Δ) : T_f = + 69°C.

Acide oléique (1Δ) : T_f = + 16°C.

Acide linoléique (2Δ) : T_f = - 5°C.

Acide linolénique (3Δ) : T_f = - 11°C.

Donc, à température ordinaire, tous les acides gras insaturés sont liquides.

I-3-2. Solubilité : Les acides gras sont amphiphiles : possèdent deux pôles :

- Une chaîne hydrophobe
- Une fonction acide hydrophile

Rapidement, le caractère apolaire de la chaîne l'emporte, seuls les acides gras en C_4 (voire C_6) sont un peu solubles dans l'eau.

I-4. Propriétés chimiques des acides gras

I-4-1. Propriétés liées à la fonction carboxyle

- **Indice d'acide :**

IA = masse de potasse, en mg, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans 1 g de matière grasse

- **Estérification des alcools :**

La fonction acide carboxylique peut estérifier une fonction alcool pour former un ester d'acides gras. Les principaux alcools sont le glycérol et le cholestérol.

I-4-2. Propriétés liées à la chaîne aliphatique

- **Les chaînes saturées** sont très peu réactives.
- **Les chaînes insaturées** : présentent les propriétés des doubles liaisons, en particulier les réactions d'addition.
- **Indice d'iode :** masse d'iode, en g, que l'on peut fixer par addition sur 100 g de matière grasse.
- **Indice de peroxyde** : nombre de milliéquivalent oxygène contenus dans 1 kg de matière grasse et oxydant l'iodure de potassium avec libération de diiode.

- **Indice d'oxyrane :** C'est le nombre de grammes d'oxygène sous forme d'oxyrane fixé par 100g d'huile époxydée.
- **Indice de saponification :** C'est le nombre de mg de potasse (KOH) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés d'un gramme de corps gras.

I-5. L'huile de tournesol

Le tournesol, originaire d'Amérique du Nord, est une plante connue depuis l'antiquité. Les Amérindiens, fascinés par sa beauté et son aptitude à suivre le soleil, lui reconnaissaient des vertus médicinales et nutritionnelles. Ils vénéraient la fleur et furent les premiers à la cultiver. Les marins de Cortes apportèrent du tournesol en Europe vers le milieu du XVIème siècle. Grâce aux travaux d'Arthur Bunyan [16], qui mis au point une méthode d'extraction de l'huile à partir des graines de tournesol, cette culture révéla son intérêt nutritionnel et se développa considérablement. Elle s'étendit alors à l'ensemble de l'Europe au cours du XIXème siècle, et plus particulièrement en Russie, où furent réalisés les premiers travaux de sélection [16].

I-5-1. La composition de l'huile de tournesol

À l'image des autres huiles végétales, l'huile de tournesol se compose essentiellement de triglycérides et de composés appelés composés mineurs car ils représentent moins de 1 % de l'huile raffinée.

L'huile de tournesol est classée dans les huiles hautement poly-insaturées. Elle comprend :

· 12 % d'acides gras saturés
· 21 % d'acides gras mono-insaturés, dont 19,7 % d'acide oléique
· 67 % d'acides gras polyinsaturés comprenant essentiellement l'acide linoléique [16].

I-5-2. Modification chimique de l'huile de tournesol

I-5-2-1. Réactions sur les insaturations

Parmi les réactions mettant en jeu des huiles végétales insaturées, des études [8] ont été intéressées à la styrénation et l'époxydation, qui sont représentées sur la figure I-3.

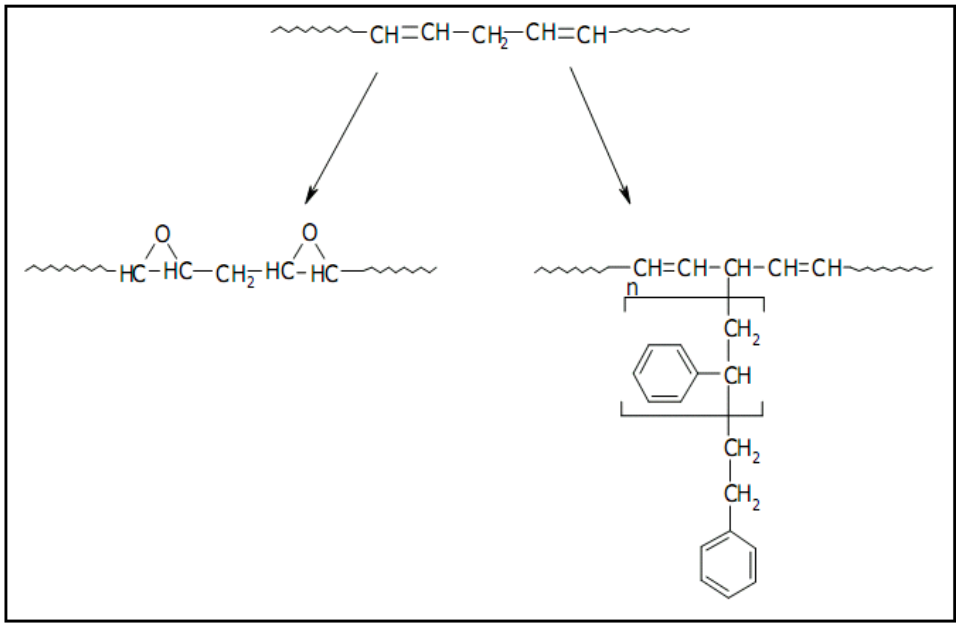


Figure I-3. Styrénation et époxydation des insaturations des acides gras.

Deux principales méthodes d'époxydation (figure I-4) sont utilisées dans le cas des huiles végétales, utilisant des peracides (peracétique où performique acide). L'utilisation des peracides est la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie. La réaction d'époxydation doit se dérouler en solution pour éviter les réactions secondaires. De plus, elle nécessite, pour arriver à des rendements corrects, un bon contrôle des paramètres car si le pH devient acide ou si la température dépasse 60°C, les cycles époxydes peuvent réagir avec le peracide et s'ouvrir en groupements hydroxyle d'une part et acétoxy d'autre part.

L'époxydation avec le peroxyde d'hydrogène est moins contraignante au niveau du pH, de la température et de l'utilisation de solvants et ne donne pas lieu à des réactions secondaires. Cependant, elle nécessite l'emploi d'un catalyseur à transfert de phase afin d'obtenir de bons rendements [8].

Une troisième méthode possible consiste à utiliser des dioxyranes, mais cette méthode est moins répandue pour les huiles végétales car la réaction est très sensible au pH, à la stœchiométrie et à la vitesse d'ajout des réactifs dans le milieu.

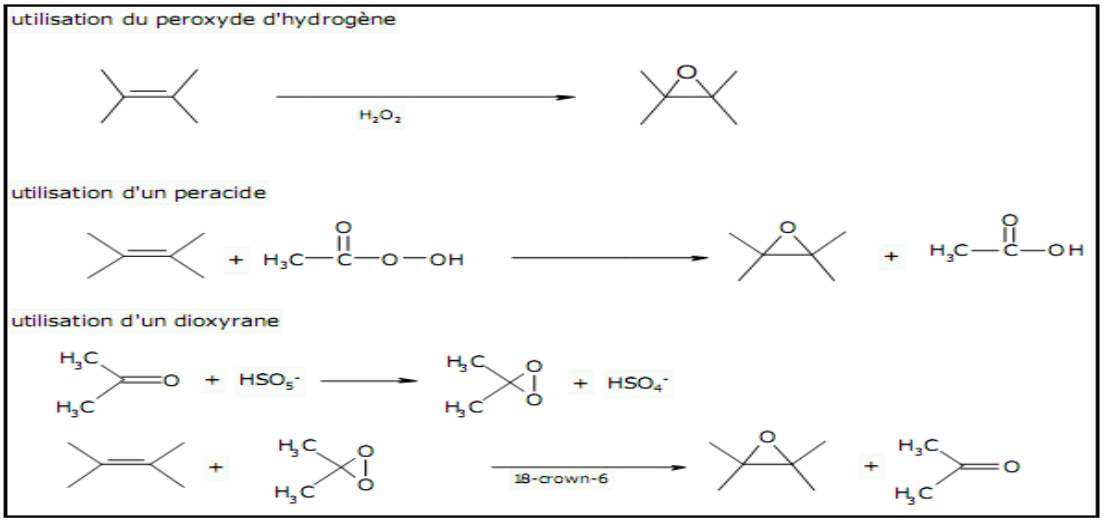


Figure I-4. Méthodes d'époxydation des huiles végétales.

Gurthie et al. [8]. Ont développé la styrénation des huiles végétales insaturées. Cette modification consiste en un greffage de polystyrène sur les chaînes des acides gras de l'huile insaturée (figure I-5). La styrénation permet d'insérer 30 à 40% de motifs styrèniques dans des résines alkydes.

Deux méthodes sont décrites :

- La méthode classique consiste à créer des radicaux sur les carbones allyliques grâce à la décomposition thermique d'un amorceur comme le peroxyde de benzoyle puis à greffer une première molécule de styrène sur ces radicaux. Ensuite l'homo polymérisation du styrène permet d'obtenir un greffon polystyrène sur les chaînes d'acides gras.
- La seconde méthode, aussi appelée « méthode des macromonomères », est réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, on réalise une transestérification entre l'huile concernée et le glycérol ou l'huile de ricin pour obtenir un mélange de glycérides possédant des groupements hydroxyles. Ensuite, on fait réagir ce mélange avec l'acide acrylique puis on déclenche l'ouverture radicalaire de la double liaison acrylique sur laquelle le styrène va homopolymériser.

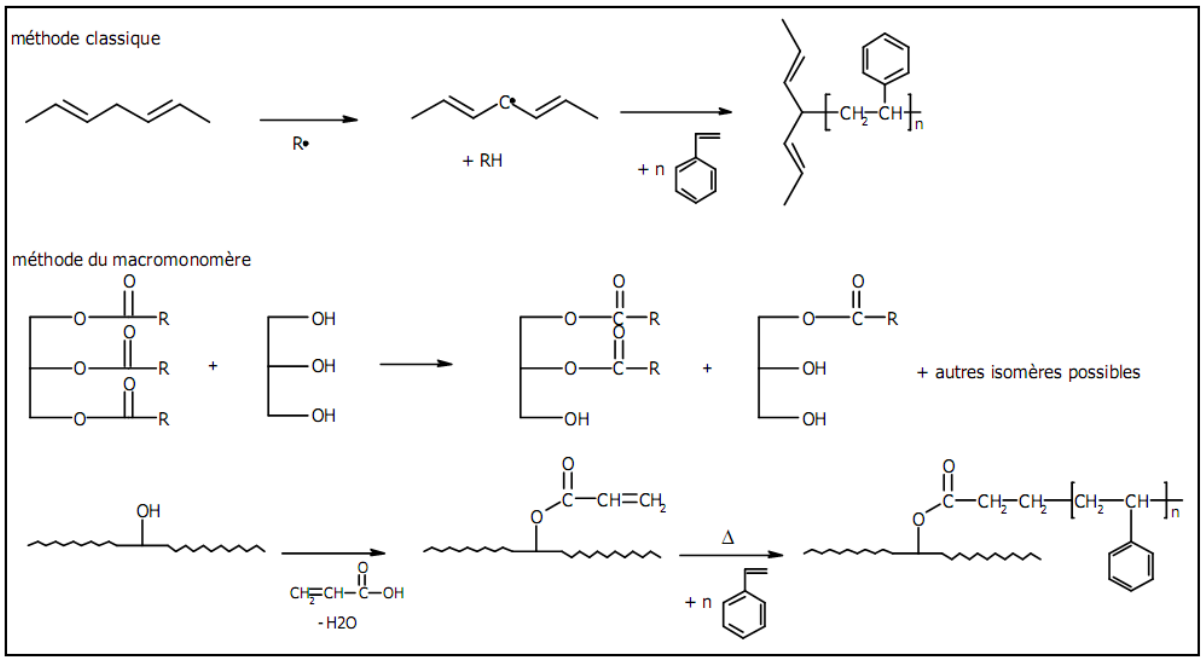


Figure I-5. Méthodes de styrénation des huiles végétales.

Parmi les autres réactions possibles sur les insaturations des huiles végétales, on peut citer : L'hydroxyméthylation, et l'hydroformylation qui permettent d'introduire respectivement des groupements hydroxyles et aldéhydes sur les chaînes d'acides gras.

I-5-2-2. Réactions sur les groupements hydroxyles

La présence de groupements hydroxyles sur les chaînes d'acides gras des huiles végétales rend possible de nombreux types de modifications chimiques. Certaines d'entre elles, la déshydratation, la transestérification et l'acétoacétylation, sont représentées sur la figure I-6.

La déshydratation est très utilisée industriellement pour produire des huiles siccatives destinées aux peintures et revêtements de surface. La déshydratation est réalisée à haute température (250°C environ) en utilisant un catalyseur tel que le bisulfate de sodium. Grâce à ce traitement, on augmente la quantité d'insaturations des acides gras et donc le pouvoir d'oxydo-polymérisation de l'huile.

L'acétoacétylation des groupements hydroxyles est réalisée avec un bon rendement de greffage par réaction avec l'acétoacétate de t-butyle.

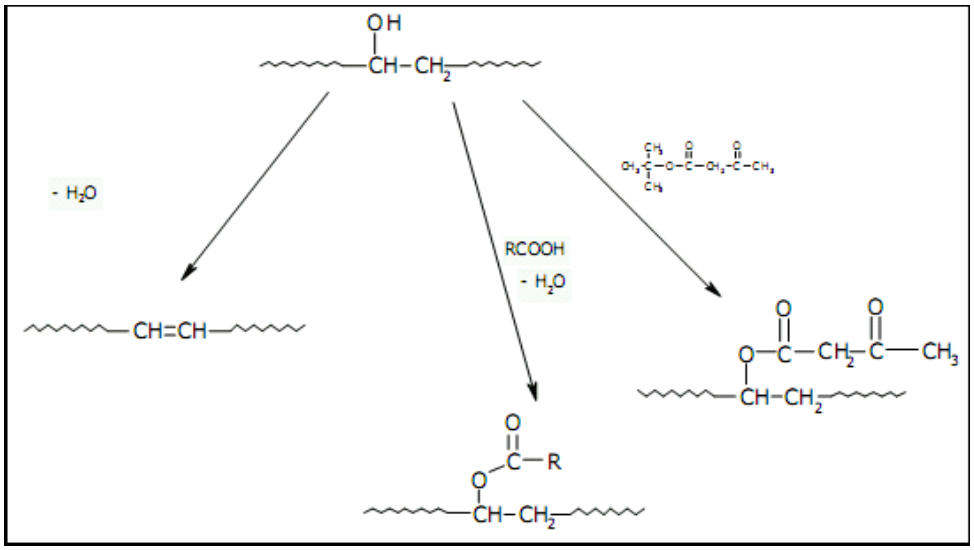


Figure I-6. Réactions possibles sur les groupements hydroxyles des triglycérides

La transestérification, Ainsi, les esters d'acides gras peuvent être employés comme tensioactifs pour les savons, comme émulsifiants pour l'alimentation, comme agents dispersants ou encore dans les carburants biologiques. La réaction peut être catalysée par plusieurs biais : catalyse acide, basique, hétérogène ou enzymatique.

I-5-2-3. Réactions sur les groupements oxyrane

Des études [8] ont été aussi intéressées aux groupements oxyranes. Les cycles époxydes sont des groupements assez réactifs à cause de la tension du cycle à trois atomes que l'on peut ouvrir facilement. Dans tous les greffages évoqués dans la littérature le principe est toujours le même. Le cycle époxyde s'ouvre formant d'une part un groupement hydroxyle et d'autre part un groupement correspondant au réactif utilisé. Quelques réactions possibles sont illustrées sur la figure I-7.

Si on utilise un composé bromé pour le greffage en présence d'acide acrylique, on peut polymériser le matériau et améliorer ses propriétés ignifuges [8].

On peut aussi former des groupements hydroxyles et méthoxy par réaction avec le méthanol on obtient ainsi une huile pouvant jouer le rôle de polyol pouvant réagir lors de polycondensations et être utilisée dans la fabrication de mousses polyuréthanes.

Dans le cas où l'on utilise l'acide acrylique, on greffe des groupements acrylates pouvant réagir ultérieurement lors de polymérisations radicalaires et former des films plastiques.

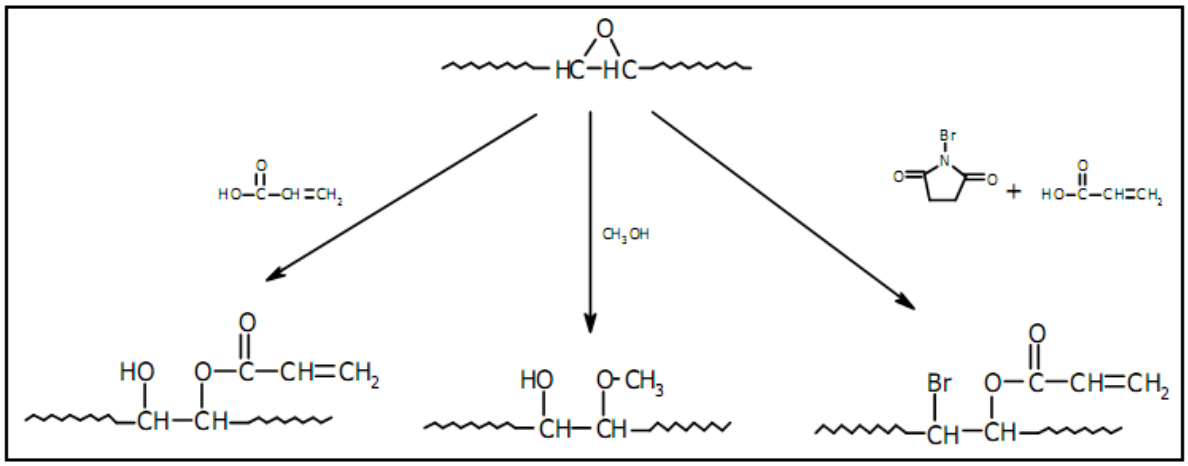


Figure I-7. Réactions possibles sur les groupements époxydes présents dans les acides gras.

I-6. L'isosorbide

Les 1,4:3,6- dianhydrohexitols existent sous la forme de tris isomères appelés plus simplement isomannide, isoidide, et isosorbide (figure I-8), ce sont des réactifs chimiques issus de ressources renouvelables plus précisément du traitement des céréales [17].

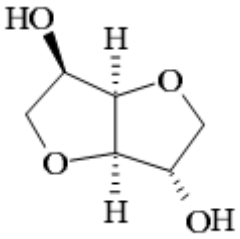


Figure I-8. Structure moléculaire d'isosorbide

L'isosorbide est obtenue par déshydratation de sorbitol, que lui-même vient de céréales par l'hydrolyse de l'amidon au glucose et l'hydrogénation du glucose à sorbitol comme le montre la figure I-9. [18].

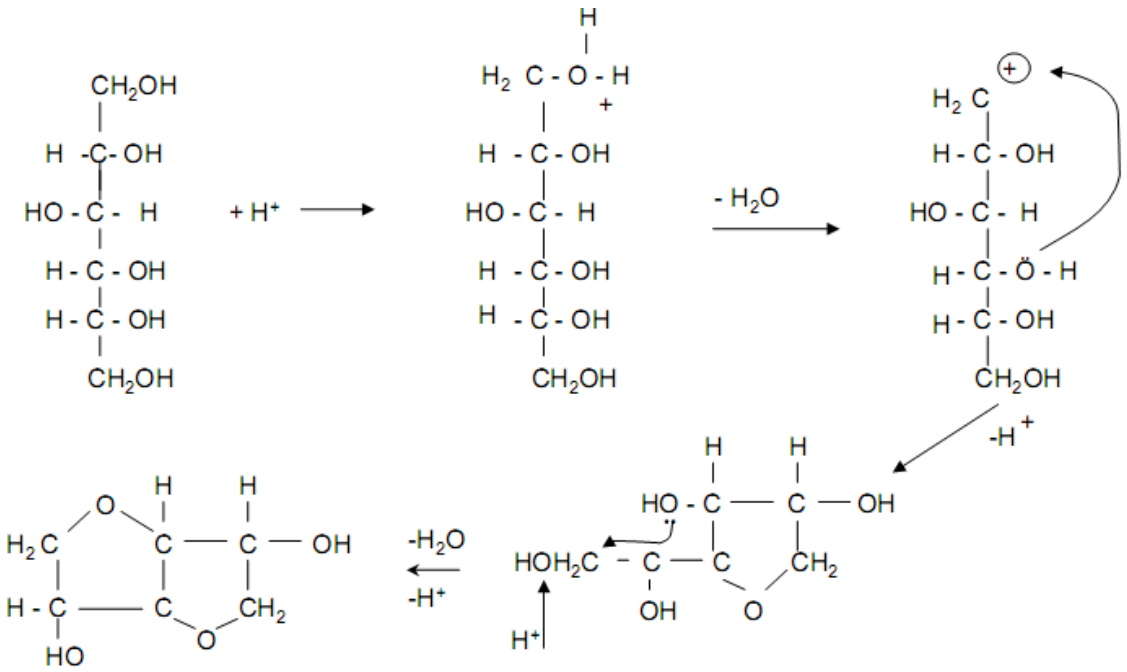


Figure I-9. Principe de la réaction d'isosorbide.

Dans le domaine des polymères, les dianhydrohexitols sont utilisés directement sous leur forme alcool pour synthétiser des polycondensats. Les attentes vis-à-vis des ces monomères sont liées à leur grande rigidité, leur caractère chiral, leur non toxicité et le fait qu'ils ne sont pas issus de la pétrochimie.

L'isosorbide peut être décrit comme diol le plus encourageant d'une source renouvelable à cause de la nature unique et exceptionnelle de ses propriétés. Elle permet par exemple d'une augmentation considérable de la résistance thermique des polymères tels que PET (polyéthylène téréphtalate) et par conséquent élargissent leur domaines d'applications [19]

L'isosorbide peut être produit à l'échelle industrielle avec une grande pureté encourageant les développements industriels autour de ce réactif, notamment dans le domaine des polymères. Le coût élevé des dianhydrohexitols par rapport à des monomères issus du pétrole a probablement été un frein à son usage cependant, un regain d'intérêt se fait sentir du fait des prix élevés des produits pétrolières et perspectives de manque de ressources dans un avenir proche [17].

L'isosorbide peut être substituée avec d'autres diols afin de créer les nouveaux polyesters, polycarbonates et polyuréthanes qui sont partiellement ou même complètement des bio polymères.

L'isosorbide illustre parfaitement la nouvelle "base de la chimie végétale ".

I-6-1. Caractéristiques de l'isosorbide

La formule moléculaire : $C_6H_{10}O_4$

La masse moléculaire : 146.14 g/mol.

L'apparence : poudre cristalline blanche, très hygroscopique

Point de fusion: 61-64 °C.

Point d'ébullition: 160 °C (10 mm Hg).

Point d'inflammabilité : > 150 °C.

Température de décomposition : 270 °C.

Solubilité : soluble dans l'eau, alcools, dioxane, cétones et presque insoluble dans les hydrocarbures, les esters, les éthers [18].

I-7. Le Diester d'isosorbide

L'isosorbide peut être considérée comme un diol vert pour le secteur d'emballage alimentaire, un secteur qui est dans les pleines difficultés de l'expansion et de l'intention d'utiliser des matériaux de ressources renouvelables. En plus de ces tendances de polymère, il y a de développement des dérivés d'isosorbide, sous forme de diesters d'isosorbide qui a été produit par une réaction entre une molécule d'isosorbide et deux molécules d'acide gras (figure I-10)

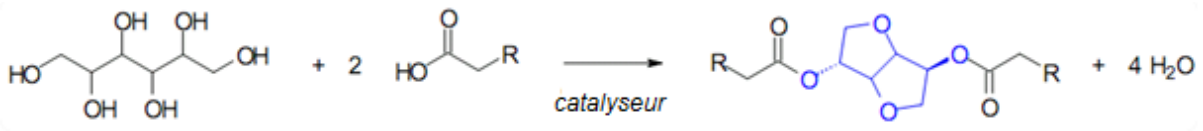


Figure I-10. Synthèse de diester d'isosorbide

Pour obtenir le diester d'isosorbide à partir des céréales on suivi les étapes suivantes [20] :

- Hydrolyser l'amidon au glucose.
- Hydrogéner le glucose au sorbitol.
- Déshydratation de sorbitol donne l'isosorbide.
- Addition des acides gras à l'isosorbide pour atteindre au diester isosorbide.

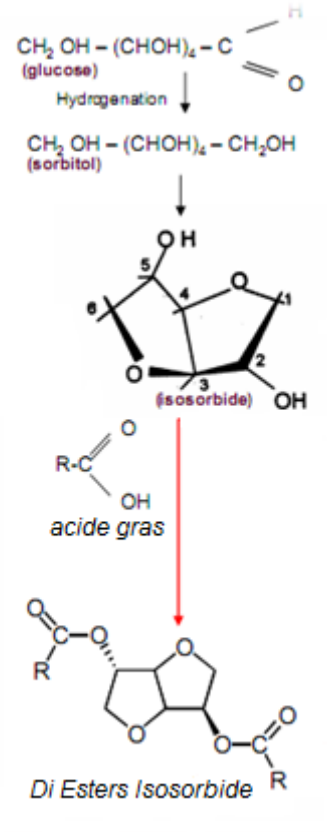


Figure I-11. Les étapes de synthèse du diester d'isosorbide à partir des ressources renouvelables

Chapitre II

Plastifiants

II. Plastifiants

II-1. Généralités sur les plastifiants

Un plastifiant est une molécule ou un oligomère, à l'état solide ou à l'état liquide plus ou moins visqueux, ajouté aux formulations de différents types de matériaux pour les rendre plus flexibles, plus résistants, plus résilients et/ou plus faciles à manipuler [21].un plastifiant rend le plastique souple et flexible. Il abaisse la température de transition vitreuse du matériau final en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires et en remplaçant une partie des interactions polymère-polymère par des interactions polymère-diluant. Par exemple, le polychlorure de vinyle est rigide ; par ajout de plastifiants tels les phthalates d'alkyle ou les phosphates, il devient souple. La proportion en masse peut atteindre 50 parties de plastifiant pour 100 parties de polymère. On obtient des matériaux totalement différents (obtention par exemple d'un plastisol).

Un plastifiant idéal est :

- compatible avec la matrice polymère, pour éviter le phénomène de migration.
- peu volatil (il présente une faible tension de vapeur pour être peu sensible à l'évaporation) pour être permanent.
- difficilement extractible par les liquides (eau, solvants...) qui seront en contact avec le matériau plastifié.
- performant vis-à-vis de certaines propriétés [souplesse (au détriment de la rigidité), tenue chimique (éviter l'oxydation), aux chocs, au froid, à la chaleur, résistivité électrique, etc.].
- non toxique, alimentaire, inodore, incolore, peu coûteux, etc. [22].

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des polymères et occasionnellement ils sont utilisés pour faciliter le processus de la mise en forme d'un polymère [23].

La quantité de plastifiant ajoutée à un polymère varie selon l'effet désiré. Une petite addition de plastifiant peut être faite pour améliorer la transformabilité du polymère à l'état fondu. Ceci diffère de grandes additions faites avec l'intention spécifique de transformer complètement les propriétés du produit [24].

II-2. Principe d'action

Les plastifiants habituellement à faible poids moléculaire. Ils forment les liaisons secondaires entre les chaînes de polymère et augmentent ainsi la distance intermoléculaire des chaînes de polymère. En d'autres termes, ils ont écarté les chaînes de polymère à part. Pour cette raison, les plastifiants réduisent les forces latérales de liaison covalente des chaînes et établissent plus de mobilité pour les macromolécules. En conséquence, un matériel plus mou et plus facilement déformable est obtenu.

Pour les polymères cristallins, la région cristalline reste inchangée, parce que les plastifiants occupent seulement les régions amorphes des polymères. Les plastifiants réduisent le module, la résistance à la traction, la dureté, la densité, la température de transition vitreuse, la charge électrostatique et la résistivité volumique d'un polymère. En revanche, ils augmentent la flexibilité, l'élongation à la rupture, la dureté, la constante diélectrique et le facteur de puissance. Afin d'éviter la séparation de phase, les plastifiants devraient être fortement compatibles avec le polymère de base [25].

II-3. Principe de sélection

Des plastifiants sont généralement choisis sur la base des critères suivants :

- Compatibilité du plastifiant avec le polymère concerné.
- Caractéristiques de transformations.
- Les propriétés thermiques, électriques et mécaniques désirées du produit fini.
- Résistance à l'eau, produits chimiques, rayonnement solaire, intempéries, saleté, micro-organismes.
- Effets de plastifiant sur les propriétés rhéologiques du polymère.
- Toxicités, et coûts [25].

II-4. La plastification

La plastification peut être réalisée soit par addition d'un composant (plastifiant), qui agit physiquement selon un processus de plastification externe, soit par greffage chimique de segments moléculaires ; il s'agit de son dernier cas d'une plastification interne, un plastifiant a pour rôle principal d'augmenter la flexibilité des macromolécules, d'abaisser la zone de ramollissement du matériau et de faciliter sa mise en forme [26].

II-5. Théories de la plastification

La compréhension du mécanisme de plastification s'est affinée au cours du temps, mais nombreux phénomènes ne sont encore que partiellement quantifiés. Cela tient à ce que les polymères qui fixent les molécules relativement simples des plastifiants sont des ensembles complexes comportant, dans le cas des polymères semi cristallins, des domaines cristallins et des domaines amorphes qui réagissent différemment vis-à-vis des plastifiants [27].

Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de l'action des plastifiants [28] :

II-5-1. La théorie de la lubrification

La théorie de la lubrification postule que le plastifiant, par insertion entre deux chaînes de polymère, réduit les forces de liaisons inter-chaînes. Cette théorie reflète ce qui se passe à des températures légèrement inférieures à la température de fusion, pour lesquelles l'effet plastifiant est très dépendant du coefficient de friction des chaînes de polymère mais, à plus basse température, cette théorie conduit à représenter les portions de chaînes de polymère non liées à d'autres chaînes [27,29] (figure II-1).

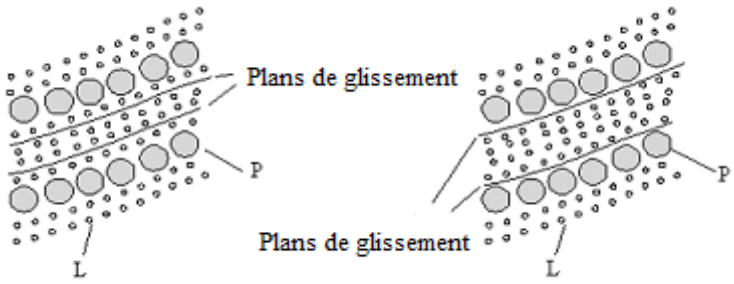


Figure II-1. Schéma représente l'insertion du plastifiant (L) entre les chaines du polymère (P).

II-5-2. La théorie de gels

La théorie de gels postule que la rigidité d'un polymère provient d'une structure tridimensionnelle [30]. Le plastifiant brise un certain nombre d'interactions intermoléculaires en masquant les centres de forces attractives et en solvatant les chaînes de polymères en ces points (Figure II-12).

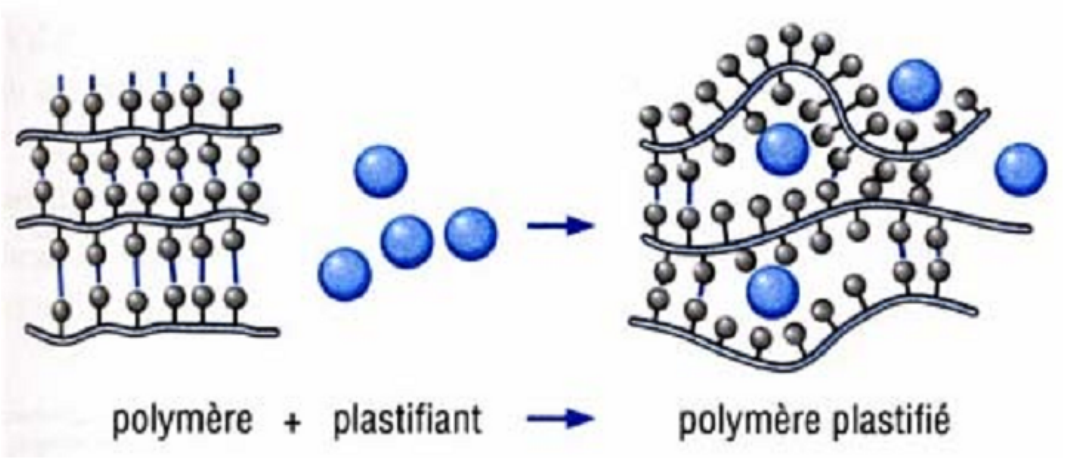


Figure II-2. Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

II-5-3. La théorie du volume libre

La théorie du volume libre explicite le fait que, même à 0 K, le volume d'un cristal réel inclut des "trous" permettant des mouvements limités des éléments de la structure maillée. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur les différentes sources (Figure II-3): (a) augmenter le nombre de chaînes, donc de groupes terminaux (diminution de la masse moléculaire); (b) augmenter le nombre ou la longueur des chaînes latérales par réaction chimique avec le plastifiant (plastification interne); (c) faciliter les mouvements des chaînes principales en introduisant chimiquement dans ces chaînes des segments de faible empêchement stérique, donc de grande mobilité (plastification interne); (d) insérer entre les chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et relativement de faible masse moléculaire (plastification externe). Cette théorie explique l'abaissement de la température de transition vitreuse d'un polymère avec l'addition d'un plastifiant.

Les plastifiants idéaux sont miscibles et compatibles en n'importe quelle proportion avec les composants plastiques et ils peuvent être rajoutés dans la solution des polymères (technique de dispersion) ou après l'évaporation des solvants (technique d'absorption) [8,31].

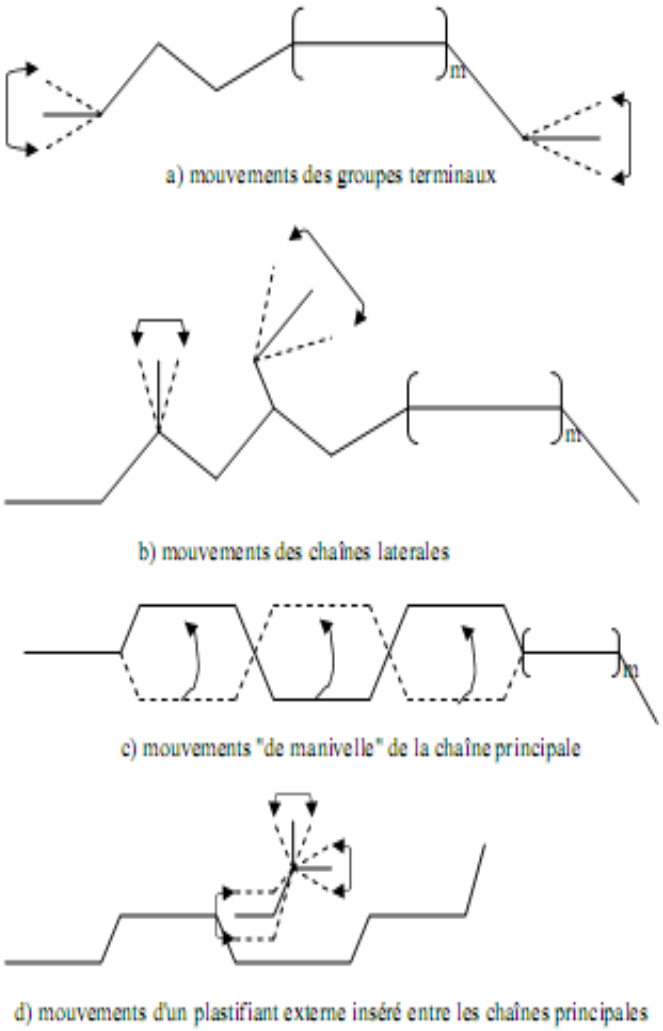


Figure II-3. Sources de volume libre utilisées pour la plastification.

II-5-4. Théorie mécanistique

Enfin, on a proposé une synthèse des théories précédentes en incluant un concept cinétique (théorie mécanistique). Le polymère plastifié est en équilibre dynamique résultant d'une solvatation et d'une désolvatation du plastifiant sur certains sites sensibles de la chaîne du polymère et peut donc être considéré comme une solution solide. Ce concept a donné naissance à une approche thermodynamique de la plastification faisant appel à des notions de

pression interne, de paramètre de solubilité et de densité d'énergie de cohésion pour expliquer certaines des propriétés des plastifiants vis-à-vis du polymère.

II-6. Types des plastifiants :

II-6-1. Phthalates

Les phthalates d'alcools en C6 à C12 (nombre de carbones des radicaux R et R' ci-dessous ; figure II-4) peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils présentent le plus souvent un ensemble des propriétés requises acceptable.

Les phthalates d'alcools linéaires ou semi-linéaires de même masse moléculaire sont à recommander pour leurs performances aux basses températures, mais sont plus onéreux.

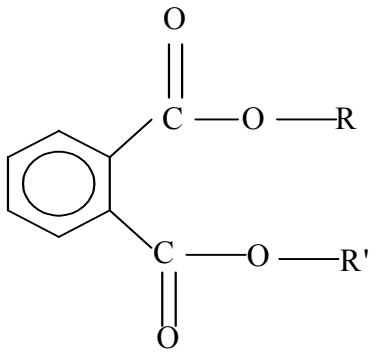


Figure II-4. Formule chimique des phthalates.

II-6-2. Époxydes

Ce sont, le plus souvent, les dérivés 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 coadjuvants dans les systèmes de stabilisation thermique des mélanges de PVC plastifiés. Comme les quantités à mettre en œuvre sont relativement importantes (de 3 à 7 pcr), leur action plastifiante ne peut être négligée. Ils sont en effet d'excellents plastifiants par eux-mêmes, mais leur prix très élevé limite, en général, leur utilisation comme plastifiants à des cas exceptionnels. Il faut signaler les bonnes performances à froid de l'époxy-stéarate d'octyle.

II-6-3. Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques : adipates, sébaçates, azélates.

La linéarité d'une partie de la chaîne carbonée de ces esters se traduit par une amélioration des caractéristiques aux basses températures des produits plastifiés. Il existe toute une série de ces esters, en particulier les adipates, fabriqués à partir d'acide adipique par réaction avec des mono alcools linéaires ou non. Ces plastifiants sont toujours considérés comme des spécialités (à cause de leur coût) et utilisés, en association avec des phthalates, pour obtenir les caractéristiques requises aux basses températures. Leur compatibilité avec le PVC est d'ailleurs limitée quand ils sont utilisés seuls.

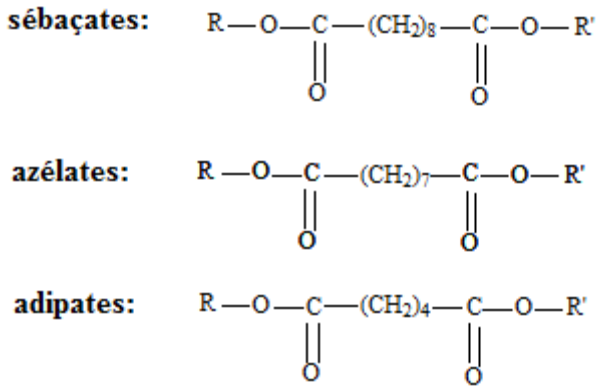


Figure II-5. Formules chimiques de quelques esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques.

II-6-4. Ester époxydé

Les plastifiants d'esters époxydés ont une compatibilité limitée avec le PVC. Par conséquent, ils sont utilisés aux petites quantités. L'huile de soja époxydée (ESO), le plastifiant époxyde le plus largement répandu, est également employée comme stabilisant secondaire et comme plastifiant, elle fournit d'excellente résistance à l'extraction par l'eau savonneuse et une faible migration dans les matériaux adjacents qui tendent à absorber des plastifiants. D'autres plastifiants époxydes incluent l'huile de tournesol époxydée, l'huile de lin époxydée et les huiles de tall époxydées. Les huiles de tall sont préparées à partir des acides gras d'huile de tall et des alcools C5-C8 [32].

II-6-5. Polyesters ou plastifiants polymériques

Ce sont les produits de la réaction d'un diacide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont des polyadipates de glycol, de masses moléculaires variées (de 800 à 10000). La volatilité de ces produits est, bien entendu, fonction de leur masse moléculaire. Plus celle-ci est élevée, plus faible sera leur perte par évaporation à une température donnée. Ces plastifiants, souvent difficiles à mettre en œuvre, ne s'utilisent que dans les applications pour températures élevées, où ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés. Leur excellente résistance à l'extraction par les solvants et l'eau savonneuse augmente avec leur masse moléculaire.

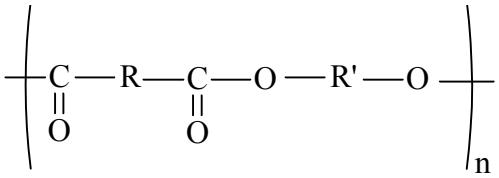


Figure II-6. Formule chimique de polyadipates de glycol

II-6-6. Phosphates

Très utilisées dans les anciennes formulations du PVC, les orthophosphates d'alkyle ou (et) d'aryle sont souvent mixtes. Le plus ancien est le phosphate de tricrésyle mais les phosphates de diphényl-octyle (ou de diphényl-isodécyle) sont, en général, préférés car ils confèrent de bonnes performances à froid. Leur utilisation quasi unique exploite leur excellente résistance à la propagation de la flamme par formation d'une couche carbonée isolant la zone ignée de l'air ambiant. Pour augmenter l'effet ignifugeant, on peut utiliser des alcools chlorés estérifiant l'acide ortho phosphorique**.**

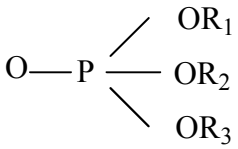


Figure II-7. Formule générale des phosphates

II-6-7. Autres plastifiants primaires

Comme il a été dit, de nombreuses substances sont utilisables en tant que plastifiants, ou l'ont été quand leur prix les rendait attrayantes pour les formulateurs. Elles sont, le plus souvent, du type diester obtenu par réaction soit d'un mono alcool sur un diacide, soit d'un dialcool sur un monoacide, par exemple le benzoate de glycol ou l'iso butyrate du triméthyl-2, 2,4 pentane diol1,3.

On trouve aussi d'autres esters :

- des mono esters (oléates, palmitates, pélargonates) ;
- des tris ou polyesters (trimellitates et pyromellitates pour les hautes températures, citrates, pentaérythrates...).

II-6-8. Plastifiants secondaires (ou extendeurs)

Ce sont des produits qui, employés seuls, conduisent à des polymères plastifiés ayant des performances médiocres. Leur principal inconvénient est une compatibilité très limitée qui se traduit par de l'exsudation. Cela peut être, en partie, pallié par l'addition d'un plastifiant primaire qui augmente la compatibilité du plastifiant secondaire.

II-7. Di Esters Isosorbide (DEI)

Les diesters d'isosorbide possèdent de bonnes propriétés plastifiantes et seront donc une alternative aux phthalates pour les producteurs de PVC [32].

Les propriétés physiques de DEI et de DOP sont comparables [33], (tableau II-1).

Tableau II-1. Comparaison entre les propriétés physiques du DOP et du DEI.

Propriétés physiques			
		DOP	DEI
Dureté Shore A/D		88/41	91/42
Densité		1,26	1,277
Migration (mg)		15,3±1,1	17,7±4,9
Absorption d'eau à 100 °C		+0,936	+0,936
Allongement (%)	23 °C	295	319
	-30 °C	19,5	16
	50 °C	456	522
	7 Jours à 70 °C	295	286
Contrainte à la rupture (MPa)	23 °C	23,4	26,9
	-30 °C	38,3	42,2
	50 °C	13,6	15,7
	7 Jours à 70 °C	22,9	25,3

Le PVC plastifié par le diester isosorbide (DEI) est incolore. La stabilité thermique du DOP et de DEI presque la même comme la montre la figure II-8.

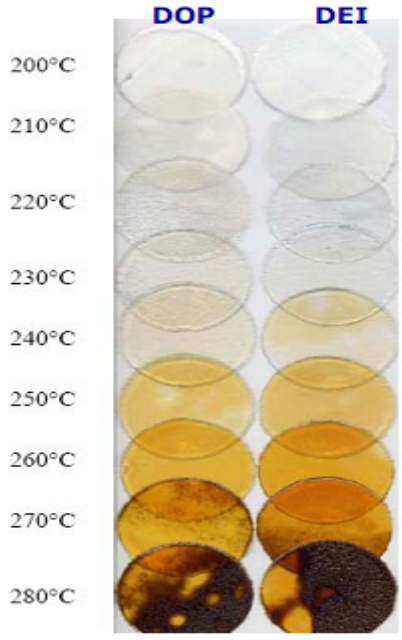


Figure II-8. Comparaison de la stabilité thermique du PVC par le DOP et le DEI

II-8. Plastification du PVC

Les plastifiants du PVC peuvent être divisés en deux groups principaux selon leur partie non polaire. Le premier groupe se compose des plastifiants ayant les groupes polaires attachés aux anneaux aromatiques et se nomme le groupe aromatique polaire. Les plastifiants tels que les esters d'acides phthaliques et le phosphate tricrésylique appartiennent à ce groupe. Une caractéristique importante de ces substances est la présence de polarité aromatique. On l'a suggéré qu'ils aient comme les molécules dipolaires forment un lien entre les atomes de chlore appartenant à deux chaînes de polymère ou à deux segments de la même chaîne, comme c'est montré sur la Figure II-9 (a). Les plastifiants appartenant à ce groupe sont introduits facilement dans la matrice polymérique. Ils sont caractérisés par la capacité de gélification rapide du PVC et d'avoir une température basse pour la miscibilité avec le polymère. Ces plastifiants sont appelés les plastifiants-solvant, et leur index d'extraction de kérosène est très bas. Cependant, Ils sont recommandés pour les matériaux qui sont utilisés à froid.

Le deuxième groupe se compose par des plastifiants qui ont des groupes polaires attachés aux chaînes aliphatiques et s'appelle le groupe aliphatique polaire. Les exemples sont les alcools aliphatiques et les esters acides ou alkyliques de l'acide phosphorique (tels que le phosphate de trioctyle). Leurs groupes polaires agissent l'un sur l'autre avec les emplacements polaires sur des molécules de polymère, mais puisque leur partie aliphatique est plutôt encombrante et flexible d'autres emplacements polaires sur la chaîne de polymère peuvent être examinés par des molécules de plastifiant. Ceci réduit l'ampleur des interactions intermoléculaires entre les chaînes voisines de polymère, comme le montre la figure II-9 (b).

Les plastifiants aliphatiques polaires moins miscibles avec les polymères que les plastifiants aromatiques polaires et, par conséquent, leur température de miscibilité avec le polymère est plus haute que celle pour le premier groupe. Ces plastifiants s'appellent les plastifiants oléiformes, et leur index d'extraction de kérosène est haut. Cependant, leur action de plastification est plus prononcée que les plastifiants aromatiques polaires à la même concentration molaire. Puisque les parties aliphatiques des molécules maintiennent leur flexibilité sur une température ambiante étendue, ces plastifiants donnent une meilleure élasticité aux produits finis à basse température, par rapport aux plastifiants aromatiques polaires, et permettent la production de meilleurs matériaux résistants à froid [34].

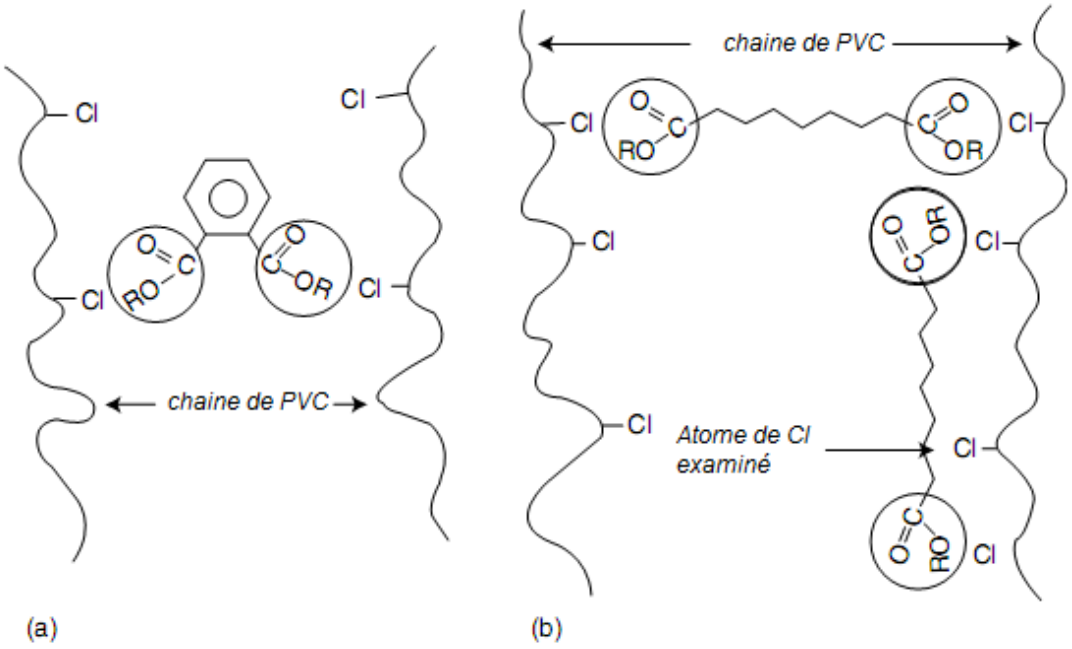


Figure II-9. L'action (a) d'un plastifiant aromatique polaire et (b) d'un plastifiant aliphatique polaire sur le PVC en chaîne.

Chapitre III

Effets des plastifiants sur les propriétés des PVC

III. Effets des plastifiants sur les propriétés du PVC

III-1. Généralités

Les qualités d'un plastifiant se mesurent aux propriétés qu'il confère aux objets en plastique dans lesquels il est incorporé. Les critères de jugement varient suivant l'utilisation des produits finis.

Parmi les propriétés les plus exigés dans les produits finis sont les caractéristiques mécaniques des objets plastifiés dans diverses conditions d'application des contraintes :

- Caractéristiques en traction à vitesse imposée à la température d'utilisation;
- Résistance à la déchirure;
- Variation des propriétés après un ou plusieurs cycles sous contraintes (vieillissement artificiel à haute ou basse température, exposition au rayonnement ultraviolet;
- Température de fragilité à froid;
- Flexibilité.

De plus, pour les propriétés électriques, on retiendra la mesure de la résistance d'isolement pour les câbles électriques (les propriétés diélectriques étant spécifiées pour les câbles téléphoniques seulement) [27].

Selon l'utilisation, on peut aussi trouver des exigences sur les résistances à la migration, aux salissures et aux micro-organismes.

Dans le cas des objets plastifiés destinés au contact alimentaire, des tests d'odeur et de goût du contenu sont également exigés.

Parmi les caractéristiques, on retiendra quelques mesures les plus courantes qui montrent que la valeur des caractéristiques dépend de la concentration et du type de plastifiants [35].

III-2. Contrainte de traction

La résistance à la traction est l'indicateur le plus fréquemment utilisé des changements provoqués par plastification. Puisqu'un plastifiant doit plastifier un polymère, l'espérance typique est que la résistance à la traction du matériau plastifié diminue avec des plus grandes quantités du plastifiant. La figure III-1 montre un tel effet typique d'augmentation de concentration pour plusieurs plastifiants. De bons rapports linéaires sont enregistrés pour l'effet que tous les plastifiants ont sur la résistance à la traction. Les équations de régression montrent la différence très petite entre les divers plastifiants [36].

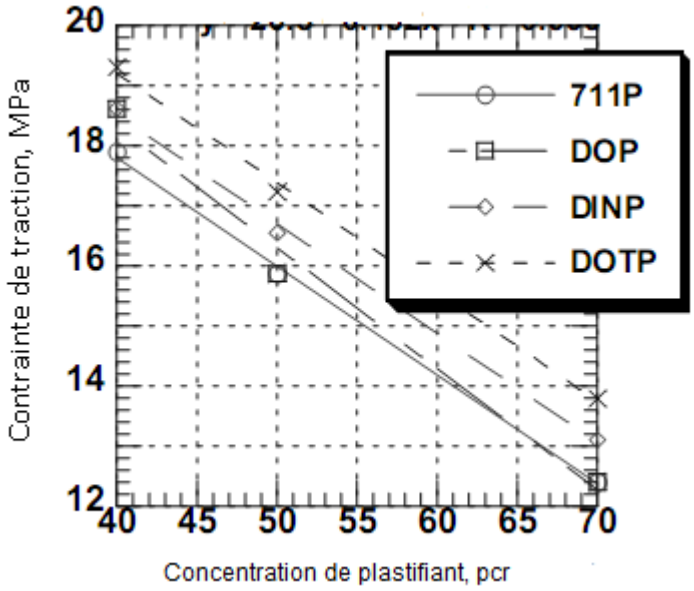


Figure III-1. Contrainte de traction de PVC plastifié contenant des quantités variables des plastifiants.

III-3. Allongement

Par définition de la plastification l'allongement devrait augmenter avec l'augmentation de la concentration du plastifiant. La figure III-2 prouve que les gains dans l'allongement peuvent être importants [37].

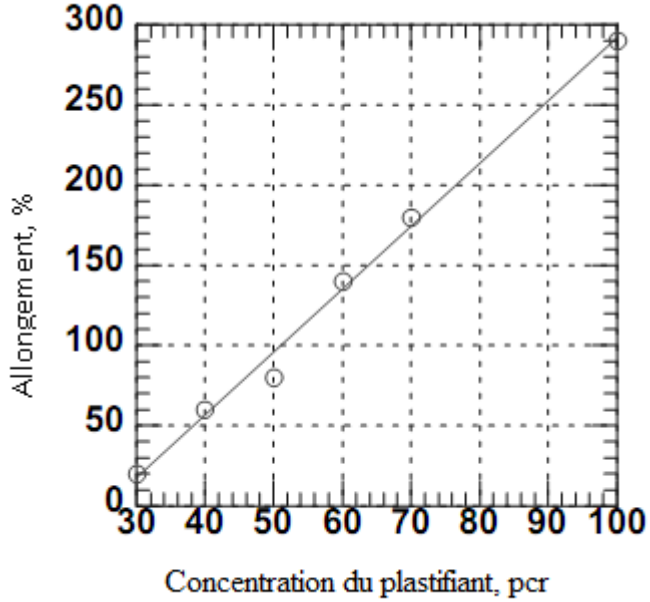


Figure III-2. Allongement du PVC plastifié contenant des quantités variables de l'adilène150.

D'autre part, les plastifiants sont fréquemment capables de dissoudre les structures cristallines des polymères ou les éléments séparés de la réticulation physique, donc l'excès du plastifiant peut affecter le réseau et causer la diminution de l'allongement.

III-4. Dureté Shore A

Ils existent des excellents rapports linéaires entre la quantité du plastifiant et la valeur de la dureté. Les équations de régression montrent peu de différence entre les plastifiants (les constantes a et b de ces équations sont très semblables) mais leurs structures chimiques sont également très semblables. La tendance globale prouve que la dureté augmente avec l'augmentation du poids moléculaire du plastifiant. C'est en conformité avec l'efficacité de plastifiant qui dépend de la concentration molaire [38]. La dureté diminue avec l'augmentation de la quantité du plastifiant (la figure III-3) [36].

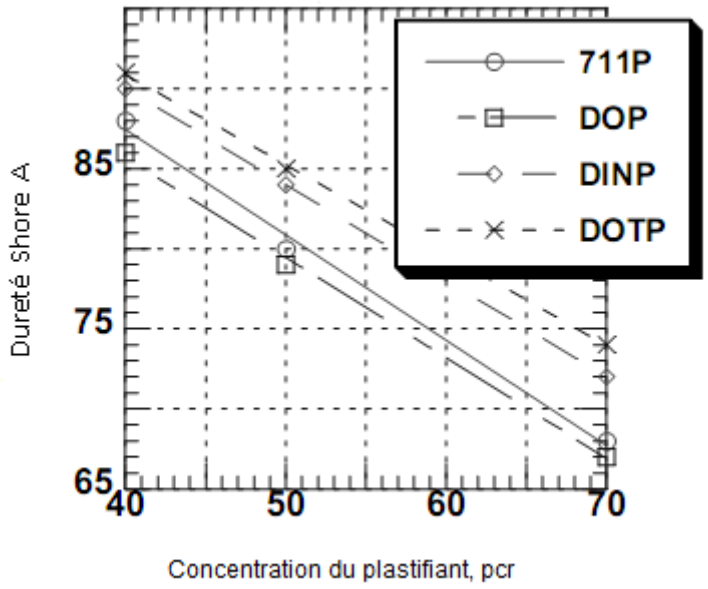


Figure III.3 . Variation de la dureté Shore A en fonction de la nature et du taux de plastifiants.

III-5. Permanence

Une autre caractéristique des objets plastifiés est extrêmement importante à l'usage ; elle concerne la rémanence de l'ensemble des propriétés après une certaine durée d'utilisation. Certains produits finis sont soumis à des températures relativement élevées en service (60 à 90°C – et même 105°C – pour des câbles électriques). Il est évident que les caractéristiques mécaniques du PVC flexible seront directement fonction de la quantité résiduelle de plastifiants. C'est pourquoi les plastifiants de masse moléculaire plus élevée sont préférés pour ces applications. La perte par évaporation passe du simple au triple du DIDP

(R et R' en C10) au DOP (R et R' en C8). Pour les produits soumis à des expositions à un rayonnement UV intense, la structure des chaînes alkyle a une influence prépondérante. Les plastifiants linéaires sont moins vite dégradés que ceux qui sont ramifiés. Par contre, ces derniers induisent une dégradation superficielle du PVC qui, dans certaines conditions, jouerait un rôle protecteur. Le type de plastifiant a également un rôle important dans la mise en œuvre. Il est évident, par exemple, qu'un plastifiant très solvatant permettra des températures de transformation relativement basses [27].

III-6. Degré de coloration

Le degré de coloration diminue avec l'augmentation de taux de plastifiant ce qui indique que les plastifiants jouent un rôle de stabilisant, soit chimiquement par un mécanisme réactionnel avec l'atome de chlore libéré, ou physiquement par la diminution des forces intra chaines. La figure III-4, montre la variation du degré de coloration de PVC plastifié exposé à la radiation γ en fonction de quantité de plastifiant [39].

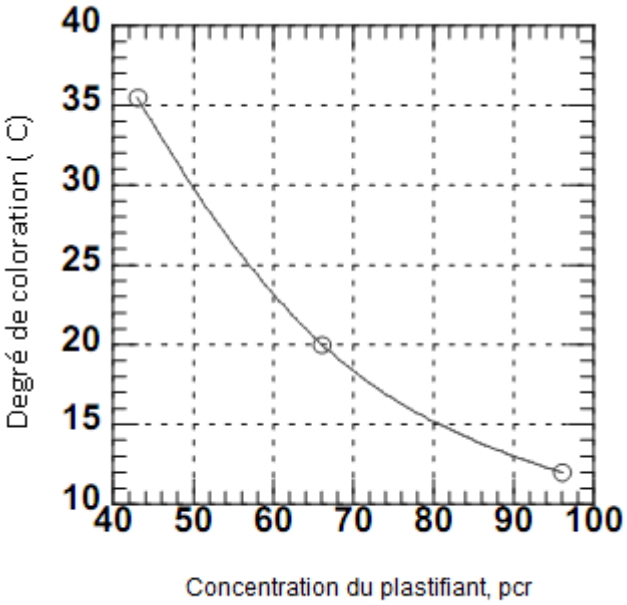


Figure III-4. Variation du degré de coloration (C) de PVC plastifié par des quantités variables de plastifiant exposé à la radiation γ.

III-7. Perte de masse

Le taux de perte de plastifiant correspond au poids moléculaire du plastifiant comme Le montre la figure III-5 [40].

Plusieurs modèles théoriques ont été employés pour déterminer la meilleure méthode d'interprétation de données et la prévision du taux de perte. On l'a constaté que le rapport suivant est utile pour l'analyse des données sur la perte de plastifiant :

$$M_\tau/M_0 = k.\tau^d \quad \text{(III-1)}$$

Où:

Mτ: la masse du plastifiant perdue pendant le temps τ.

M_0: la masse initiale du plastifiant.

k: le taux de perte.

τ: temps.

d: constant (dans les conditions expérimentales d = 0,5).

Le rapport entre le coefficient k et les masses moléculaires comme donnée sur la figure III-5 est décrit par la formule suivante :

$$\text{Log } k = 1 - 0{,}0062M \quad \text{(III-2)}$$

Il doit préciser que la perte de plastifiant se produit à n'importe quelle température et elle est partie essentielle aux températures bien au-dessous du point d'ébullition du plastifiant ou des conditions typiquement utilisé dans l'analyse thermogravimétrique. Les processus menant à la perte du plastifiant peuvent être accélérés par le contact avec d'autres matériaux qui augmentent la diffusion de plastifiant à la surface [40].

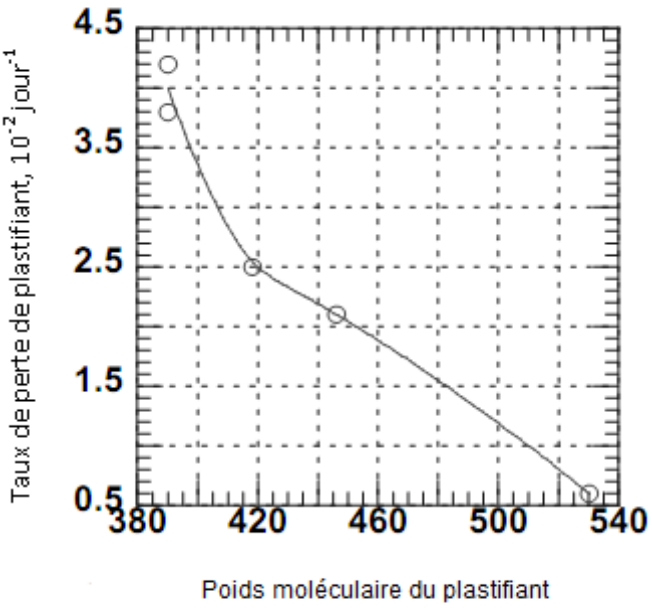


Figure III-5. Taux de perte de plastifiant de la formulation de PVC contenant 50 pcr de plastifiant en fonction de poids moléculaire du plastifiant.

III-8. Travaux récents

III-8-1. Propriétés thermiques et mécaniques du PVC plastifié par l'huile de Soja époxydée (ESBO)

Les interactions répulsives sont employées pour expliquer l'effet de l'époxydation sur le module de rigidité du PVC plastifié par l'huile de soja époxydée (ESBO). La température de transition vitreuse (Tg) du PVC est une fonction linéaire avec le taux d'époxydation du plastifiant (ESBO). Les énergies d'activation de PVC/ESBO stabilisé sont également influencées par la réaction de deshydrochloruration (l'évolution de HCl). L'addition d'ESBO améliore le comportement thermique du PVC. L'énergie d'activation la plus élevée des stabilisants Ca-Zn, et de Ba-Zn est responsable de la stabilité de PVC plastifié par ESBO. Le niveau d'époxydation d'ESBO améliore également les propriétés mécaniques et la stabilité thermique du PVC [42].

III-8-2. Effet de l'huile de tournesol époxydée dans la miscibilité du mélange PVC plastifié/ NBR

Les mélanges de poly (chlorure de vinyle) PVC plastifié avec plusieurs rapports du caoutchouc de nitriles (NBR) est étudié [43]. Les effets de l'huile de tournesol époxydée (ESO) en combinaison avec di-(2-éthyle hexyl) phthalate (DEHP) dans les mélanges PVC/NBR dont la résistance à la traction, élongation, dureté, et l'analyse mécanique dynamique (DMA) étaient étudié [43]. Les résultats du module d'élasticité et de la dureté ont indiqué que l'addition d'ESO au mélange favorise la miscibilité du PVC et du NBR. Les mélanges PVC / NBR / (DEHP - ESO) soient un système compatible de même qu'évident du Tg simple observé dans la DMA. L'élargissement de niveau modéré de la zone de Tg dans les mélanges est dû à la présence d'ESO dans le système plastifiant. Les mélanges du caoutchouc plastifié de PVC et de nitriles ont montré les propriétés prometteuses. L'ESO convient pour remplacer partiellement le DEHP dans des mélanges de PVC/NBR [43].

III-8-3. Caractérisation et stabilité thermique du PVC plastifié par l'huile de Soja époxydée dans l'emballage alimentaire

L'utilisation des phthalates dans des formulations de poly (chlorure de vinyle) (PVC) plastifiées a été remise en cause par leur toxicité potentielle et migration élevée à la substance alimentaire. Les phthalates peuvent être remplacés par d'autres plastifiants de ressources renouvelables, tels que l'huile de soja époxydée (ESBO), qui a été également prouvé comme stabilisant efficace pour empêcher la dégradation de PVC pendant le traitement thermique.

Le PVC avec différentes quantités d'ESBO (de 30 à 50 % en poids) ont été entièrement caractérisés [44], montrant une bonne compatibilité et une augmentation claire de la stabilité thermique. Une évaluation de l'utilisation d'ESBO pour la stabilisation de PVC dans des couvercles commerciaux a été effectuée en employant l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'ESBO a été détecté dans toutes les formulations et leur stabilité thermique dépendait fortement de la concentration du plastifiant. La plupart d'entre eux ont montré une augmentation de la température de dégradation, permettant leur utilisation dans la transformation des produits alimentaires à températures élevées sans risque de dégradation.

III-8-4. Dégradation du PVC plastifié par un plastifiant non phthalique sous conditions de stérilisation

Des formulations plastifiées de PVC ont été traditionnellement employées dans la production des dispositifs médicaux, tels que des tubes et des sacs ou poches pour le plasma ou le sang en raison de leur bonne tenue dans les propriétés mécaniques et thermiques aussi bien que leur coût bas. La pratique clinique, particulièrement réutilisé après stérilisation, peut endommager et favoriser la dégradation de ces matériaux avec le risque de dégagement des additifs dans les fluides physiologiques et par conséquent les risques à la santé du patient. Des formulations ont proposés avec les plastifiants commerciaux, alternative aux phthalates traditionnels (citrate et composés de carboxylate). Dans cette étude [45] et leur comportement après la stérilisation répétée a été évaluée. Des propriétés structurales, mécaniques, thermiques ont été examinées et aucune dégradation significative n'a été observée. Aucun risque apparent de dommages massifs au PVC plastifié n'a pu être considéré après stérilisation répétée [45].

III-8-5. Effet des nanoparticules inorganiques sur la migration des plastifiants de PVC plastifié

Les influences des nanoparticules ($CaCO_3$ et SiO_2) sur la volatilité de plastifiants, la stabilité d'extraction par solvants, et la stabilité d'exsudation du PVC flexible ont été étudiées [46]. Les résultats ont prouvé que les nanoparticules pourraient réduire la migration des plastifiants, ainsi améliore les capacités de l'anti-migration du PVC flexible.

Les nanoparticules de SiO_2 montrent d'excellente propriété que les nanoparticules de $CaCO_3$ dans la résistance à la migration des plastifiants. Les facteurs qui influent sur la migration du plastifiant à partir du PVC plastifié en présence des nanoparticules inorganiques sont :

- La surface spécifique des nanoparticules inorganiques.
- La polarité et le poids moléculaire du plastifiant.
- La structure physique et la porosité des nanoparticules inorganiques [46].

III-8-6. Les interactions entre le PVC stabilisé avec l'huile de tournesol époxydée et des simulants d'aliments.

L'huile de tournesol commerciale a été époxydée et utilisé comme co-stabilisant organique pour le PVC rigide et plastifié contenant le stéarate de Ca/Zn comme des stabilisants primaires et l'acide stéarique comme lubrifiant. Pour des applications dans l'emballage alimentaire, l'essai de migration a été réalisé. La détection et la quantification des contaminants émigrant du polymère dans les simulants d'alimentation sont essentielles pour l'évaluation de sûreté des matériaux d'emballage en contact avec les aliments. Deux simulants d'aliments ont été employés : huile d'olive et éthanol aqueux de 15% (v/v), qui représentent les aliments gras et les boissons, respectivement. Les conditions d'essai étaient de 12 jours à 40 °C. Des échantillons circulaire de PVC rigide et plastifié avec le dioctyle phthalate (DOP) ont été immergés dans un volume connu de simulant d'aliment. Un échantillon circulaire et 10 ml de simulant ont été enlevés chaque jour pour les analyser. Chaque échantillon a été essuyé et pesé. Le taux de variation de la masse a été déterminé en fonction du temps. L'évolution de l'index de peroxyde d'huile d'olive avec le temps a été analysée. Les migrations spécifiques des additifs ont été étudiées en employant deux méthodes analytiques : la spectrométrie d'absorption atomique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'influence de différents paramètres tels que la nature du simulant alimentaire, la présence ou l'absence du plastifiant, l'agitation et période de contact ont été considéré [47].

III-8-7. Plastifiants pour PVC à partir de cardanol comme ressources renouvelables

Le travail [48] vise l'analyse préliminaire de l'application des dérivés de cardanol comme un plastifiant de ressource renouvelable de PVC plastifié. Deux différents plastifiants ont été étudiés, obtenues par l'estérification du groupe d'hydroxyle de cardanol (l'acétate de cardanol) et davantage d'époxydation de la double liaison de la chaîne latérale (l'acétate de cardanol époxydée). La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) a été employée pour étudier la miscibilité entre le PVC et le plastifiant de dérivés de cardanol. La miscibilité a été corrélée avec la structure chimique du plastifiant par l'analyse de paramètre de solubilité de Hansen. Les résultats obtenus ont indiqué que l'estérification du cardanol rapporte une miscibilité partielle avec le PVC, par contre l'estérification se suive par l'époxydation donne une miscibilité complète avec le PVC. Donc l'acétate de cardanol, obtenu par estérification libre dissolvante de cardanol, a été employé comme plastifiant secondaire de PVC. L'analyse mécanique et rhéologique a prouvé que l'acétate de cardanol peut partiellement remplacer le DEHP dans les formulations du PVC [48].

III-8-8. Plastification et stabilisation thermique du PVC par des esters thiols

Le poly (chlorure de vinyle) (PVC) est un des plastiques médicaux les plus importants. Récemment, cependant, la sûreté du PVC flexible contenant le plastifiant commun, Di (2-éthyle hexyl) phthalate, a été mis en question. Les stabilisants thermiques qui sont utilisé largement dans le PVC contiennent les métaux lourds toxiques, également sont tombés dans la défaveur. Afin d'adresser ces problèmes, ils ont synthétisé et examiné [49], en tant que remplacements potentiels, plusieurs thiols organiques qui contiennent une ou plusieurs fonctions d'ester de carboxylate et sont ainsi fortement compatibles avec le polymère. Une fois présentés dans le PVC aux niveaux élevés d'incorporation (par exemple, 30-35 % en poids), les thiols d'ester sont extrêmement efficaces comme stabilisants thermiques et aussi utiles en tant que plastifiants primaires. Une fois utilisés à un niveau bas d'incorporation (par exemple, 3 parts en poids), ils sont toujours d'excellents stabilisants thermiques pour le PVC rigide et plastifié. Leur pouvoir élevé est réalisé en absence des stabilisants qui contiennent les métaux lourds. Leurs synthèses sont simples, et leurs odeurs ne sont pas blessantes, parce que leurs volatilités sont basses [49].

Chapitre IV

Méthodologie Expérimentale

IV. Méthodologie Expérimentale

IV-1. Produits utilisés

IV-1-1. Polymère

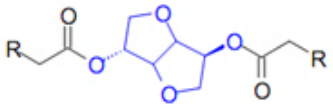
Dans cette étude nous avons utilisé le polychlorure de vinyle (PVC). C'est un produit commercialisé par l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda. (PVC 4000M) est un polymère thermoplastique, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau suivant [50]:

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

Caractéristique	Unité	Spécification	Méthode de mesure
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 - 67	-
Degré de Polymérisation	-	970 - 1070	-
Viscosité propre	Cs	0,89 - 1,95	ASTM D – 1243-58T
Matière Volatile	%	0,2	-
Densité apparente	g/ml	0,5 - 0,54	ASTM D-1895-67
Granulométrie 63 ; 230	%	95 ; 0,3	-
Yeux de poisson	Nbr	20	MTC
Résistivité cubique	S/ cm^3	$3,5 ,10^{13}$	MTC
Temps d'absorption	Sec	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Min	65	ISO – R - 182
Impuretés	%	5	-
Teneur en cendres	%	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 Calcium-Zinc	$C_{17}H_{35}COOCa$/ $C_{17}H_{35}COOZn$	Poudre blanche	Betaquimica
Lubrifiant	Acide Stéarique	CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH	Ecailles blanches	Henkel
Plastifiant	Phthalate de di (2-éthylehexyl)	$C_6H_4[COO(CH_2)_7CH_3]_2$	Liquide huileux limpide	Plastimed
Bio Plastifiant	Diester isosorbide		Liquide huileux limpide	Roquette
Huile de tournesol Commerciale	Huile de tournesol Commerciale (100% tournesol)	R_1—OCO—CH_2 R_2—OCO—CH R_3—OCO—CH_2	Liquide huileux jaune	CEVITAL Bejaia - Algérie
Co plastifiant	Huile de tournesol Epoxydée	R_1—CH—CH—R_2 (O) R_1: $CH_3(CH_2)_m$ R_2: $(CH_2)n\ CO_2CH_3$	Liquide visqueux jaune claire	Laboratoire (LMPMP)
Agent d'époxydation	Eau oxygénée	H_2O_2	Liquide	Biochem
Solvants	Acide formique	HCOOH	Liquide	FLUKA
	Acide acétique	CH_3COOH	Liquide	Riedel-deHaën

IV-2-1. Epoxydation d'huile de tournesol

IV-2-1. Principe de la réaction

$$\text{Huile de tournesol (HT)} \xrightarrow[H_2O_2,\ \text{Acide formique}]{\text{Température, temps}} \text{Huile de tournesol époxydée (HTE)}$$

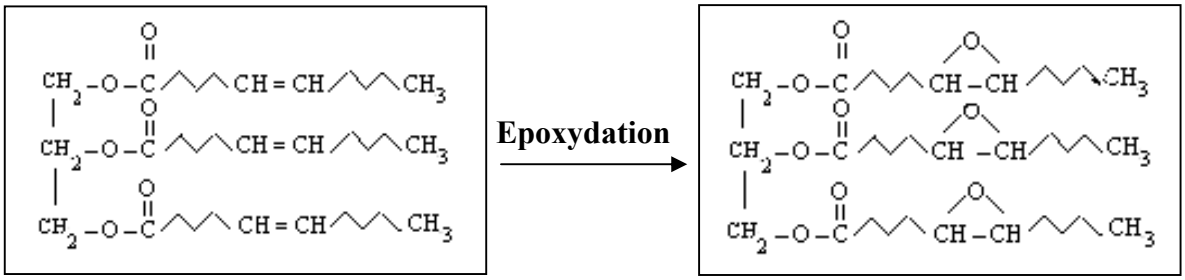
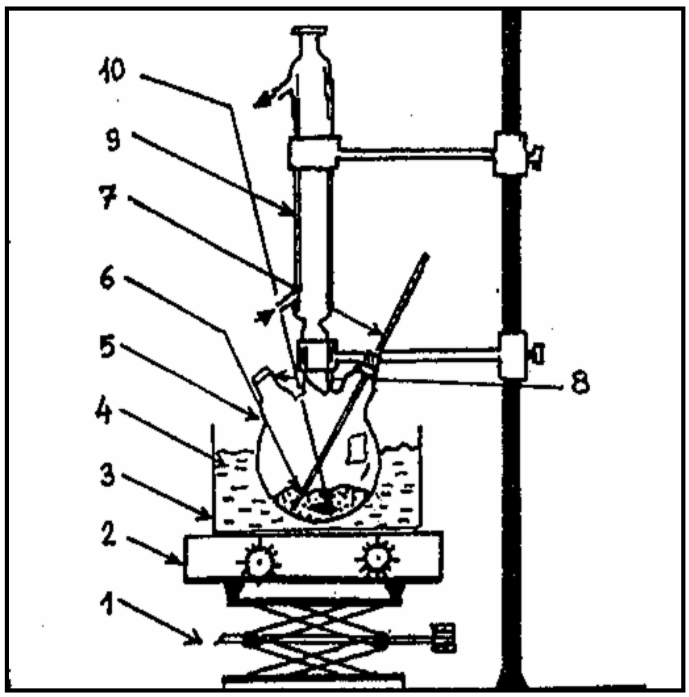


Figure IV-1. Structure chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation.

IV-2-2. Montage expérimental



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

Figure IV- 2. Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale.

IV-2-3. Composition des réactifs

- 60 ml Huile de tournesol commercial (HT).
- 60 ml Eau oxygénée (35 %).
- 35 ml acide formique (98 %).

IV-2-4. Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un agitateur, et d'un thermomètre. Introduire 60 ml de l'huile de tournesol commerciale (100%), 60 ml eau oxygénée (35%) puis ajouter 35 ml d'acide formique (goutte à goutte) en utilisant une ampoule. Le milieu réactionnel est agité et chauffé (55 °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 totale de la phase acide (pH=7).

IV-2-4-1. Préparation du HBr

Sachant que la concentration initiale du HBr/Acide acétique est 4 N. Nous avons préparé une solution de 0,1 N de HBr dans l'acide acétique. Nous utilisons la formule de dilution $C_i.V_i = C_f.V_f$. Nous préparons une solution finale de 0,1 N par dilution de 5 ml du HBr concentré (4 N) par ajout de l'acide acétique glacial dans une fiole de 200 ml.

IV-2-4-2. Calcul de la normalité du HBr

Pour évaluer la concentration expérimentale de la solution HBr/ Acide acétique, nous utilisons l'acide phthalique en poudre, séché à l'étuve à 120 °C pendant 2 heures. Ensuite on procède au titrage de la manière suivante :

On dissout 0,4 g de l'acide phthalique en poudre dans 10 ml de l'acide acétique glaciale, en chauffant soigneusement pour le bien dissoudre, et on titre la solution par le HBr en utilisant 5 gouttelettes de l'indicateur violet [51].

La normalité est calculée par la relation suivante :

$$N = (\text{Masse de l'acide phthalique} / 0{,}2042 \times \text{volume titrage}) \qquad \text{(IV-1)}$$

IV-2-4-3. Préparation de l'indicateur violet

On dissout 0,1 gr de cristal violet (poudre) dans 100 ml de l'acide acétique glacial (100%) [51].

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

L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée a été mesuré selon la norme (AOCS Cd 9-57). Dans une burette graduée, mettant le HBr et dans un Erlen Meyer fermé mettant 10 ml d'acide acétique et 0,3 - 0,4 g (HTE), et on ajoute 3 gouttes de l'indicateur violet, puis on le titre par l'HBr goutte à goutte en agitant le mélange jusqu'à l'obtention d'une couleur bleu verte, ensuite on mesure le volume consommé [51].

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

$$\text{Indice d'oxyrane (\%)} = N.\ 1{,}6.\ (V_f - V_i) / m \qquad \text{(IV-2)}$$

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 (PVC + additifs) est faite par malaxage sur mélangeur à deux cylindres à T = 160 °C et t = 12 min.

La composition des formulations à base de PVC, Ca/Zn, DEHP ou /et DEI ou/et HTE sont présentés dans le tableau (IV-3)

Tableau IV-3. Différentes formulations réalisées dans les quelles les quantités des additifs ont été maintenues constantes.

		Composition des formulations en (grammes)					
N°	**Annotation des formulations**	**PVC**	**Acide stéarique**	**Stabilisant Ca/Zn**	**Plastifiant**		
					DEHP	**DEI**	**HTE**
1	F_{DEHP}	100	1	2	60	00	00
2	$F_{DEHP/DEI\ (50/10)}$	100	1	2	50	10	00
3	$F_{DEHP/DEI\ (40/20)}$	100	1	2	40	20	00
4	$F_{DEHP/DEI\ (30/30)}$	100	1	2	30	30	00
5	$F_{DEHP/DEI\ (20/40)}$	100	1	2	20	40	00
6	$F_{DEHP/DEI\ (10/50)}$	100	1	2	10	50	00
7	F_{DEI}	100	1	2	00	60	00
8	$F_{DEI/HTE\ (50/10)}$	100	1	2	00	50	10
9	$F_{DEI/HTE\ (40/20)}$	100	1	2	00	40	20
10	$F_{DEI/HTE\ (30/30)}$	100	1	2	00	30	30
11	$F_{DEI/HTE\ (20/40)}$	100	1	2	00	20	40
12	$F_{DEI/HTE\ (10/60)}$	100	1	2	00	10	50
13	F_{HTE}	100	1	2	00	00	60
14	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (10/40/10)}$	100	1	2	10	40	10
15	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (15/30/15)}$	100	1	2	15	30	15
16	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (20/20/20)}$	100	1	2	20	20	20
17	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (25/10/25)}$	100	1	2	25	10	25
18	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (40/10/10)}$	100	1	2	40	10	10
19	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (30/15/15)}$	100	1	2	30	15	15
20	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (10/25/25)}$	100	1	2	10	25	25
21	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (10/10/40)}$	100	1	2	10	10	40
22	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (15/15/30)}$	100	1	2	15	15	30
23	$F_{DEHP/DEI/HTE\ (25/25/10)}$	100	1	2	25	25	10

Les formulations réalisées sous forme de feuilles vont être analysés par les différents tests et analyses.

VI-4. Caractérisation des formulations

VI-4-1. Propriétés mécaniques

VI-4-1-1. Test de traction

Des éprouvettes sous forme d'haltères ont été découpés par un appareil de type CEAST 8010-020 selon la norme ASTM D 638 sont testées à l'aide d'une machine de traction de type Instron-33R-4469 (Bluehill life), selon la norme NF T 51 – 034.
Les éprouvettes sont soumises à une force de traction F à vitesse constante de 20 mm/min (vitesse de la traverse), dans le sens de la longueur, jusqu'à la rupture. La courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ est tracée. Le test nous permet de mesurer la contrainte à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ε_r), le module d'Young (E) et l'énergie de la rupture (e_r) [52] :

- La contrainte à la rupture (σ_r)

$$\sigma_r = F / S \qquad \text{(IV-3)}$$

Où :

σ_r : La contrainte à la rupture (Pa).

F : La force appliquée (N).

S : L'aire de la section droite (épaisseur x largeur) (mm^2).

- L'allongement à la rupture (ε_r)

$$\varepsilon_r (\%) = (L-L_0) / L_0 \,.\, 100 \qquad \text{(IV-4)}$$

Où :

L : La longueur finale de l'éprouvette (partie linéaire étroite).

L_0 : La longueur initiale de l'éprouvette.

- Le module d'Young E

$$E = (\sigma / \varepsilon) \,. \qquad \text{(IV-5)}$$

VI-4-1-2. Test de dureté shore D

La dureté est la résistance d'une pièce à la pénétration d'un cône pointu (Shore D). L'appareil de dureté est de type : Shore D Hardness Durometer CEAST 243 79 151 selon les normes ISO /R/868 et DIN 53505.

VI-4-2. Propriétés thermiques

VI-4-2-1. Test de coloration

Dans une étuve munie d'un ventilateur on met les échantillons sous forme circulaire (1,5 cm de diamètre) à 180°C ± 2°C et on fait des prélèvements à 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140 et 170 min [53]. On mesure le degré de coloration (C) de chaque échantillon en utilisant l'échelle de SYNMERO.

VI-4-2-2. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG)

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) est une technique qui enregistre l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une montée en température (généralement linéaire). La perte de la masse est généralement représentée en % par rapport à la masse initiale de l'échantillon. La dérivée de la perte ainsi obtenue, est souvent représentée en fonction de la température pour une meilleure clarté. Elle met en évidence la vitesse de l'évolution de la masse en %/ min ou en %/°C. L'appareil est de type "TA instruments, Q500" utilisé de 25 °C à 500 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous azote, La masse de l'échantillon est de 10 – 15 mg.

VI-4-2-3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Elle consiste à appliquer à l'échantillon une déformation sinusoïdale de très faible amplitude dans un intervalle de température. L'appareil utilisé est de RSA Rheometrics. Cet appareil permet de mesurer le module de stockage (E') et de perte (E"), ainsi que le coefficient d'amortissement (facteur de perte) tan δ = E"/ E'. Les propriétés ont été obtenues en utilisant une déformation de 6%, pour des températures allant de -80°C à 100°C à 10 °C/min et fréquence de 1 Hz. Les dimensions des échantillons sont de 20 x 8 x 3 mm^3.

VI-4-3. Propriétés physicochimiques

VI-4-3-1. Test de volatilité

Les films (25 x 25x 0,5 mm^3) de PVC ont été placés dans une étuve de convection à 120 °C pendant 120 heures, puis par refroidissement à la température ambiante dans un

dessiccateur pendant une heure [54]. Les pertes de poids ont été mesurées avant et après étuvage par une balance analytique à 0,1 mg de précision.

VI-4-3-2. Test de l'extraction

La résistance d'extraction à l'essence (gazoline) et à l'eau distillée a été mesurée comme suit :

Les échantillons (30 x 30 x 0,5 mm^3) ont été immergés dans l'essence ou dans l'eau distillée à 30°C pendant 24 heures. Après avoir été rincé avec de l'eau distillée, les échantillons ont été séchés à 50°C pendant 4 heures dans une étuve de convection [54], les pertes de poids avant et après l'immersion ont été mesurés.

VI-4-3-3. Test de lessivage

Le lessivage des échantillons de PVC plastifié a été réalisé en utilisant la méthode décrite par Rahman et Brazel [55] dans une expérience typique, des échantillons rectangulaire (30 x 10 mm^2) ayant un poids entre 0,14 et 0,24 g ont été placés dans 100 ml d'eau déminéralisée dans des erlenmeyers et ont été agité à 100 cycles par minute pendant 10 jours, pour renforcer l'effet de lessivage afin que les observations pourraient être effectuées dans un court laps de temps. La température du bain d'eau a été élevée à 50 °C [56]. Le poids des échantillons ont été mesurés et enregistrés chaque jour.

Chapitre V

Résultats et discussions

V. Résultats et discussions

V-1. Les Propriétés mécaniques

V-1-1. Essai de traction

Les résultats présentés dans cette partie sont obtenus par calcul de la moyenne des mesures sur cinq essais reproductifs. Les figures V-1, V-2, V-3 et V-4 représentent respectivement l'évolution de la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture, le module d'élasticité et l'énergie de rupture des formulations à base PVC plastifiées par le système plastifiant (HTE/DEHP/DEI). D'après les figures qui représentent l'évolution de la contrainte à la rupture des formulations de PVC plastifiés par un système plastifiant binaire, soit HTE/DEHP ou DEI/DEHP, On remarque que dans le cas ou on a utilisé l'HTE seule, la contrainte à la rupture (5,75 MPa), l'allongement à la rupture (144,85 %) et l'énergie de rupture (316,22 mJ), Sont des valeurs minimales. Le module de Young a une valeur maximale (14,65 MPa), cela ce confirme que l'HTE seule est un co-plastifiant (secondaire) pour le PVC. Mais dans le cas ou on a utilisé le DEHP seul on a obtenu des propriétés meilleures par rapport à l'HTE, contrainte à la rupture (15,75 MPa), l'allongement à la rupture (707,9 %), le module de Young (3,85 MPa) et l'énergie de la rupture (3471,22 mJ). Ces dernières propriétés s'améliorent avec l'incorporation du DEI dans le système plastifiant et on obtient les meilleures propriétés dans les formulations où le DEI représente la moitié (30/30) ou la majorité (20/40), (10/50) du système plastifiant, cas de DEI seul (00,60). Donc on peut dire que on a les meilleures propriétés de traction dans les formulations qui comportent plus de la moitié en quantité de DEI dans le système plastifiant.

D'après les figures qui représentent l'évolution des propriétés de traction des formulations à base de PVC plastifié par un système plastifiant ternaire (DEHP/DEI/HTE), on a fixé le taux d'un plastifiant à 10 pcr et on a fait varié le taux des autres plastifiants l'un par rapport à l'autre, pour la contrainte à la rupture on obtient le meilleur résultat dans la formulation qui contient 50 pcr de DEI et 10 pcr de HTE et dans la formulation qui contient 10 pcr de HTE et 25 pcr de DEHP et 25 pcr de DEI. Pour l'allongement à la rupture et le module de Young on a obtenu le meilleur résultat dans la formulation qui contient 40 pcr de DEI et 10 pcr de HTE et DEHP, pour l'énergie de rupture on a les meilleurs résultats dans la formulation qui contient 10 pcr de HTE et 25 pcr de DEHP et 25 pcr de DEI.

Dans cas ou nous utilisons les trois plastifiants à des quantités identiques ou deux plastifiants de même pourcentage et le troisième d'une quantité majoritaire, nous remarquons les meilleures propriétés résident dans la formulation qui contient le DEI d'une quantité majoritaire (15/30/15) et les mauvaises propriétés se trouvent dans la formulation ou l'HTE est majoritaire (30 pcr).

Nous pouvons conclure que les meilleures propriétés obtenues dans les formulations qui contiennent le DEHP et le DEI avec des quantités majoritaires (30 pcr) dans leur système plastifiant, et les mauvaises propriétés résident dans les formulations qui contiennent l'HTE majoritaire (30 pcr) où seule (60 pcr).

L'augmentation de contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture et l'énergie de rupture avec l'augmentation du taux du DEHP ou DEI dans la matrice de PVC s'explique par leur polarité qui augmente la densité cohésive d'énergie [56], donc le DEI et DEHP sont plus compatibles avec le PVC que l'HTE qui est moins polaire.

V-1-2. Essai de dureté

La Figure V-5 représente l'évolution de la dureté shore D des formulations à base de PVC plastifiées avec le système (DEHP/DEI/HTE). Dans le cas d'utilisation d'un système plastifiant binaire (HTE/DEI) ou (DEHP/DEI), nous remarquons que les valeurs de la dureté shore D dans les formulations plastifiées par le système HTE/DEI sont plus grandes que les valeurs des formulations qui contiennent le système DEHP/DEI. La valeur maximale de la dureté D (40,2) se trouve dans la formulation qui comporte 40/20 de HTE/DEI puis elle diminue avec la diminution du taux d'HTE et de DEI jusqu'à la valeur minimale (30,22) qui se trouve dans le point où nous avons le DEI seul. La dureté D des formulations plastifiées par le système DEHP/DEI a une légère variation. Dans les formulations qui sont plastifiées par un système plastifiant ternaire (DEHP/DEI/HTE) on observe que les valeurs de la dureté sont plus grandes dans les formulations où l'HTE est majoritaire dans le système plastifiant soit 25, 40 ou 50 pcr. Et en même temps on trouve les valeurs minimales de la dureté dans les formulations où DEHP et DEI sont majoritaire dans le système plastifiant. D'après la figure qui représente l'évolution de la dureté D des formulations plastifiées à base de PVC par un système plastifiant ternaire mais on a utilisé les trois plastifiants avec des quantités identiques ou deux plastifiants de mêmes quantité et le troisième majoritaire, la dureté est maximale (38,6) dans le point ou les trois plastifiants sont identiques (20/20/20) puis dans le cas où

l'HTE est majoritaire (15/15/30), les formulations qui contiennent le DEHP ou le DEI comme majoritaire ont des valeurs minimales (32,6 et 33,1) de dureté D.

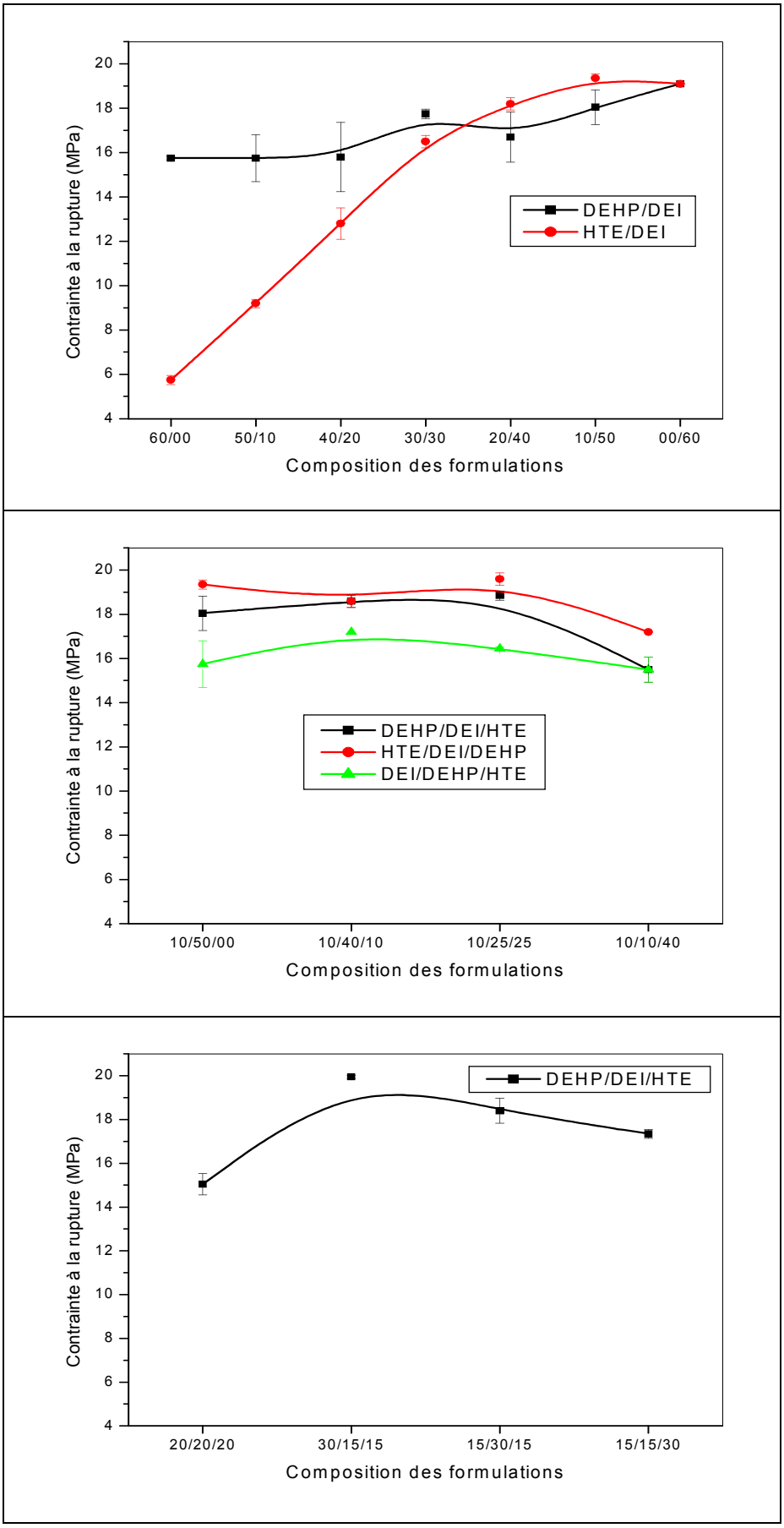


Figure V-1. Contrainte à la rupture des formulations réalisées.

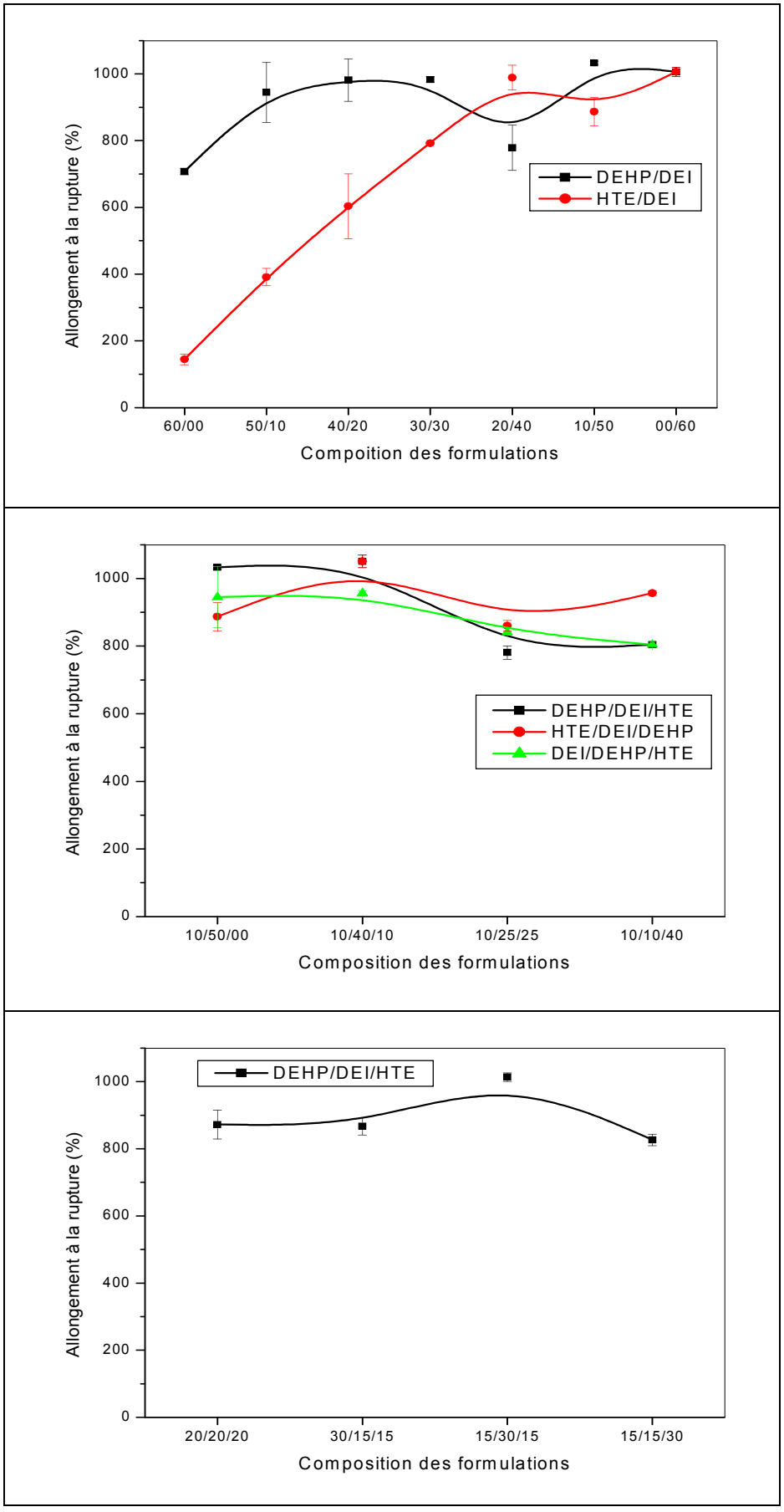


Figure V-2. Allongement à la rupture des formulations réalisées

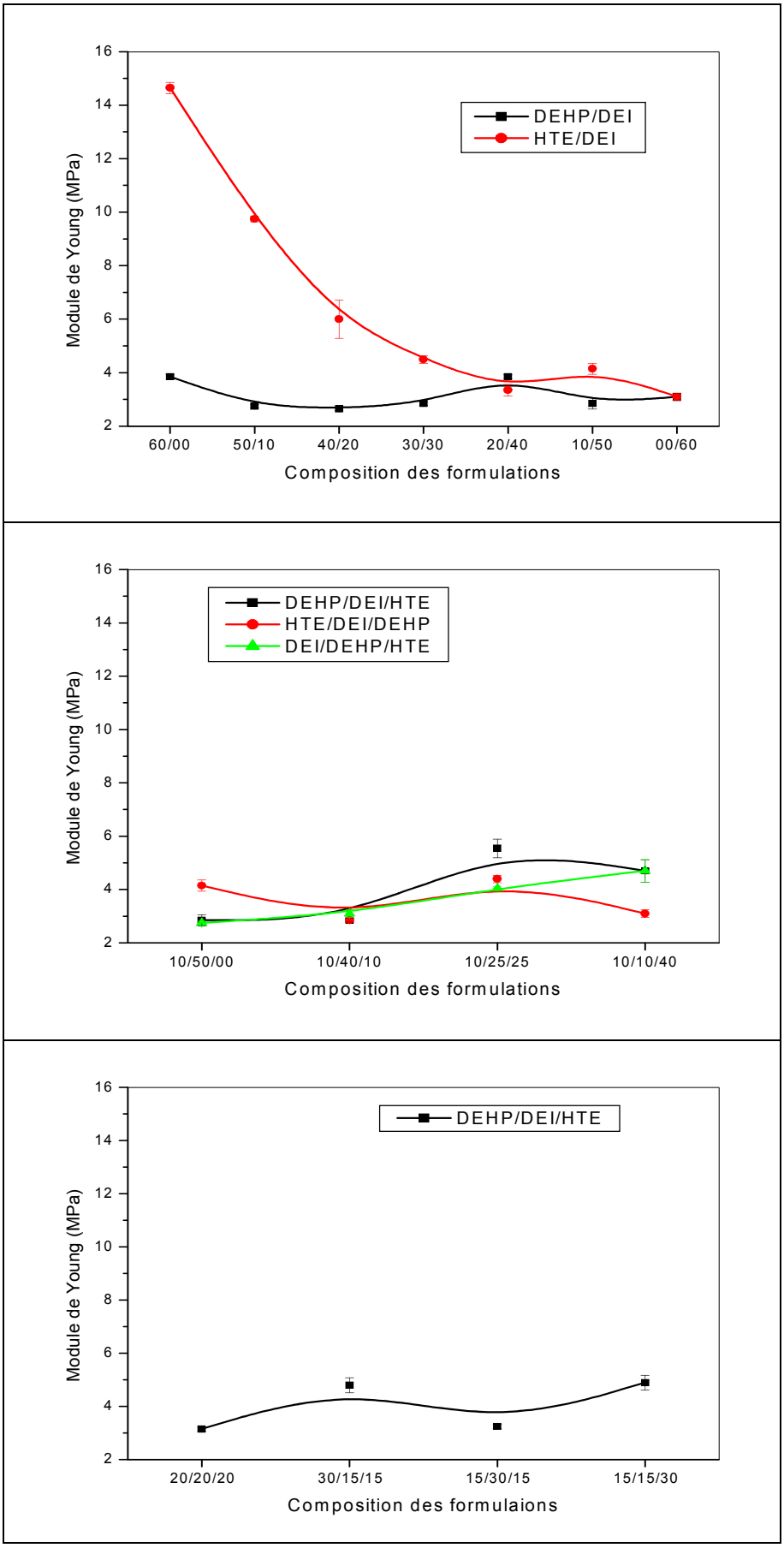


Figure V-3. Module de Young des formulations réalisées.

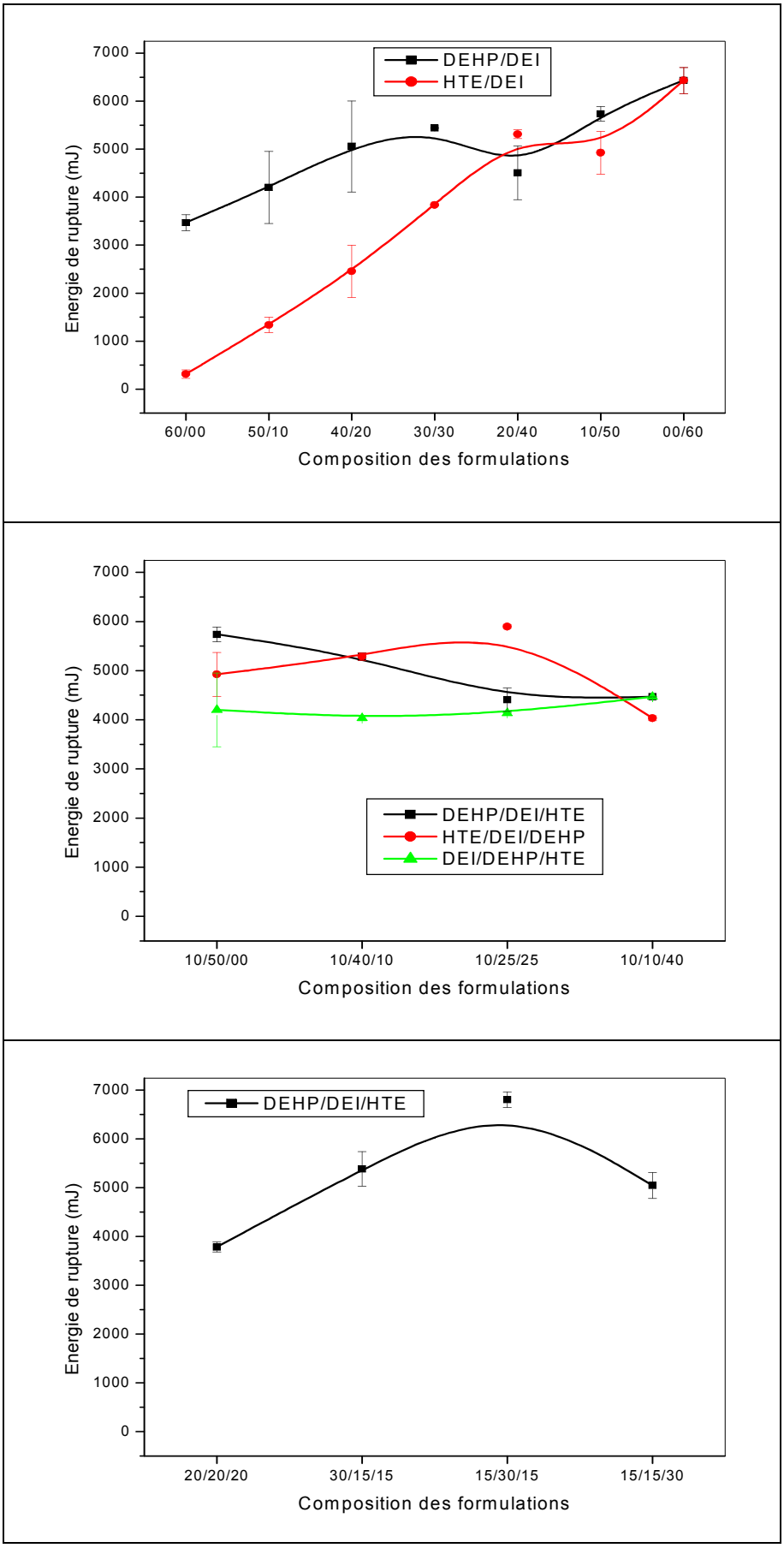


Figure V-4. Energie de la rupture des formulations réalisées.

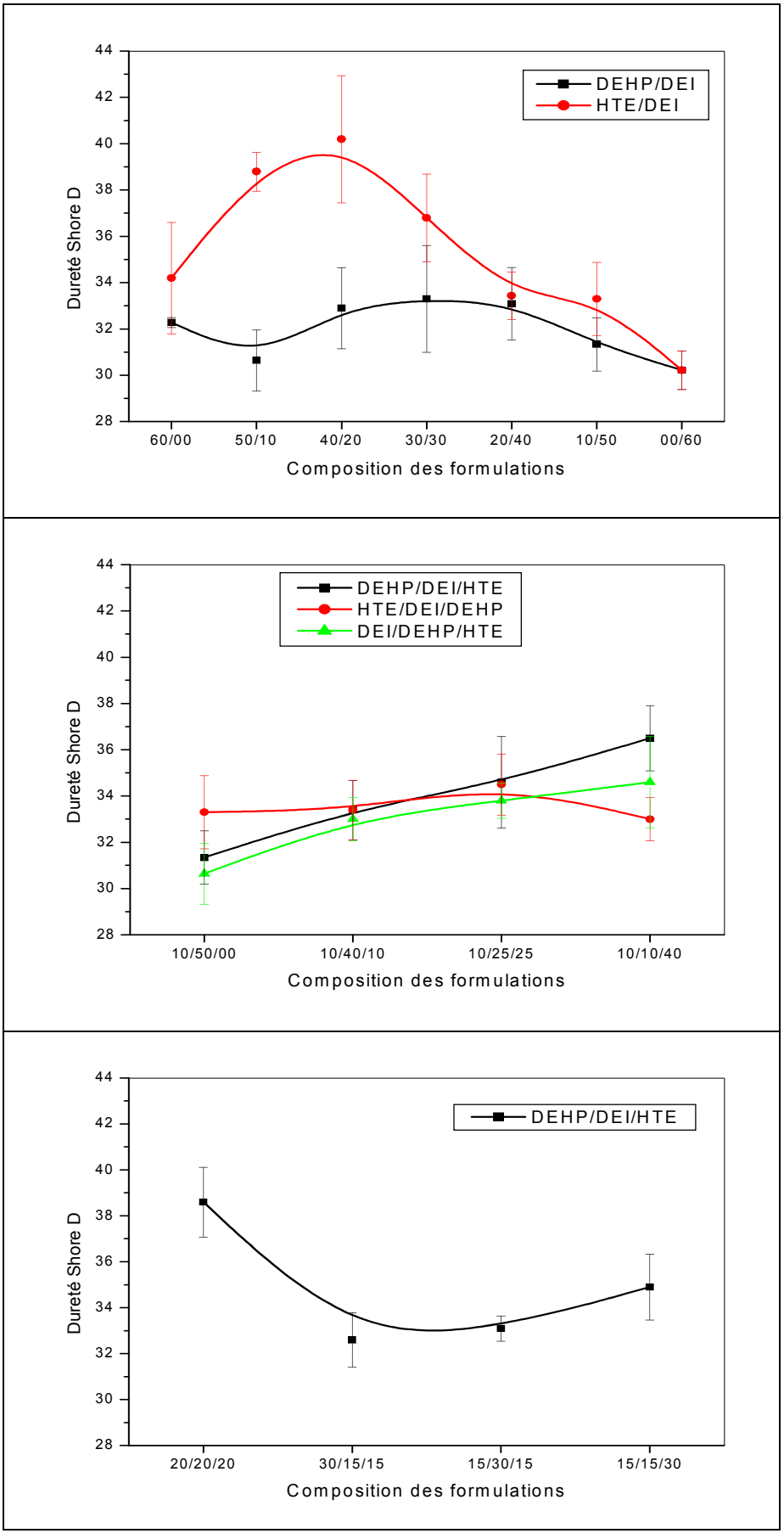
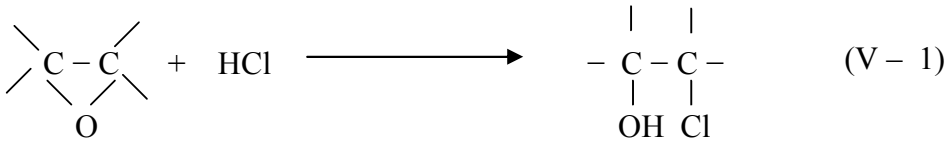


Figure V-5. Dureté Shore D des formulations réalisées.

V-2. Les propriétés thermiques

V-2-1. Coloration thermique

La figure V-6 montre la variation du degré de coloration des formulations à base de PVC plastifiées par le DEHP, DEI et l'HTE. On remarque que les formulations qui contiennent le DEHP seul dans leur système plastifiant se colorent plus rapidement avec un degré de coloration plus élevé, (C=2 à 20 min. et C=9 à 50 min.), ce qui prouve que le DEHP n'a pas un effet sur la stabilité thermique du PVC. Dans le cas de DEI seul le degré de coloration est élevé mais avec un temps plus grand que dans le cas de DEHP (C=2 à 60 min. et C=9 à 140 min.). Donc on peut dire que le DEI retarde la dégradation thermique du PVC. Par contre dans le cas de l'HTE seule on observe que le degré de coloration ne dépasse pas la valeur 7 après 170 min. dans l'étuve, dans les formulations qui comportent dans leur système plastifiant les deux où trois plastifiants on constate que plus le taux de l'HTE augmente plus le degré de coloration diminue, et plus la coloration se retarde. Cette retardation est due au rôle de l'oxyrane qui réagit par blocage de l'effet autocatalytique de l'HCl dans le PVC comme le montre la réaction suivante :



(V – 1)

Le groupement époxyde joue le rôle d'absorbeur d'HCl pour retarder la dégradation thermique du PVC et aussi pour minimiser l'apparition de la couleur. Ce phénomène est en accord avec ceux obtenus par Grenspan et Gall [57].

On peut conclure que la plastification du PVC par l'HTE combinée avec le DEHP et/où DEI améliore la stabilité thermique; cela est clair par la diminution du degré de coloration et l'augmentation du temps de coloration.

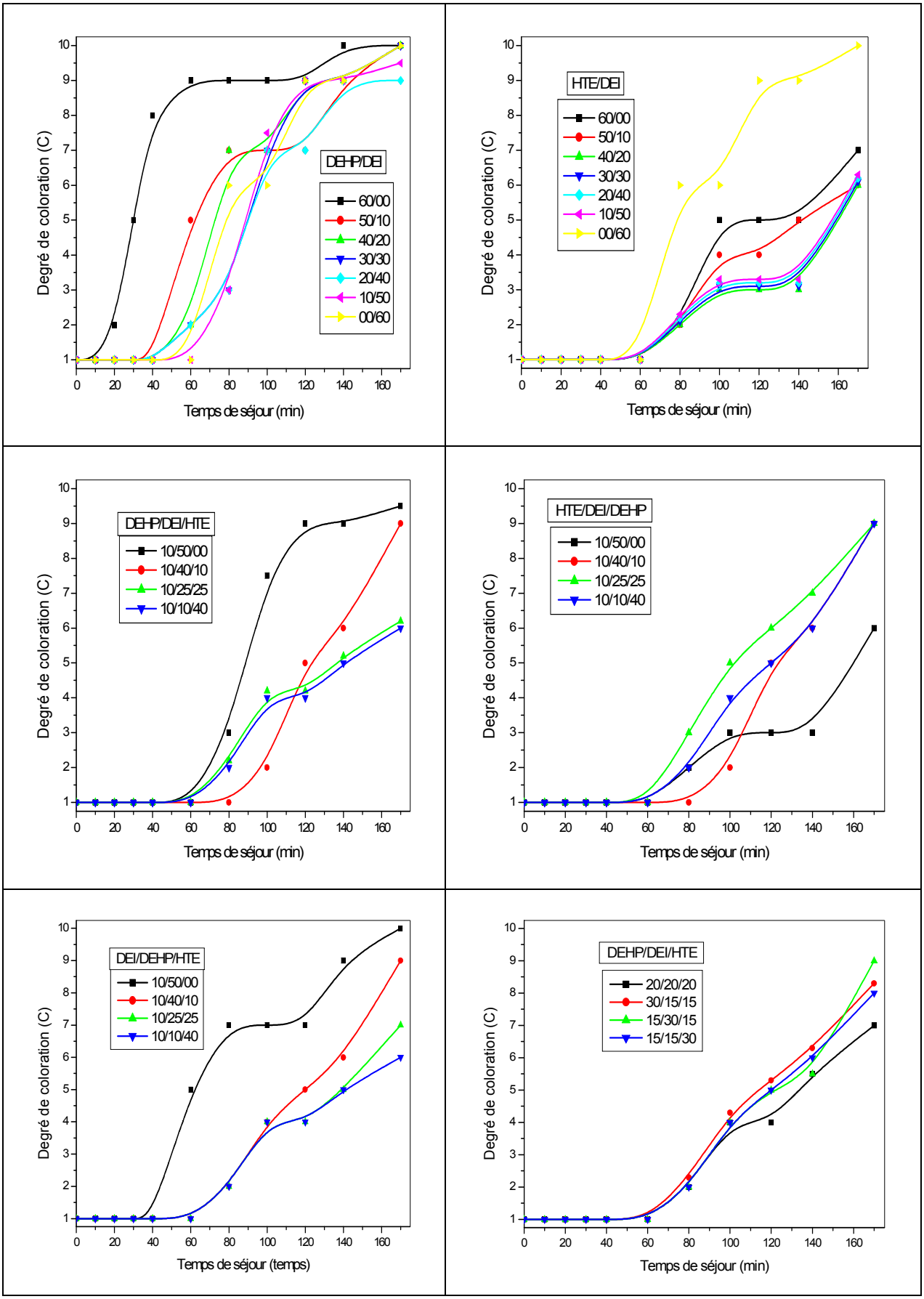


Figure V-6. Variation de Degré de coloration des formulations réalisées en fonction de temps dans l'étuve à T = 180 °C.

Le résultat précédent montre clairement la stabilité des couleurs des formulations réalisées. L'évolution d'HCl n'est pas directement lié, plus courte la période d'induction c'est la stabilité de la couleur, mais quand le taux d'évolution est lente HCl, le temps de noircissement des échantillons du PVC a considérablement augmenté. Il est également évident qu'un polyène de taille moyenne donne une couleur jaune pâle, alors que la couleur rouge ou brune a été développé en raison de polyène à long terme (n = 10-14) des séquences. Par conséquent, l'évolution dépend de HCl sur le taux de déshydrochloruration (DHC), mais la couleur dépend de la nature des polyènes formé.

V-2-2. L'analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG)

Dans un large domaine de température (jusqu'à 500 °C environ) le PVC se décompose habituellement en deux étapes qui correspondent chacune à une perte de masse en thermogravimétrie [4]. La première étape de la décomposition (jusqu'à 350 °C) est la déshydrochloruration, la seconde étape est la décomposition des polyènes issus de la DHC entrainant la formation d'un mélange d'hydrocarbures qui contient essentiellement des composés aromatiques entre 400 °C et 500 °C. La DHC du PVC est accompagnée par la formation du Benzène. La comparaison des courbes confirme que la stabilité thermique du PVC est affectée par la nature et le taux de plastifiant puisque la perte de masse commence à des températures plus basses sur le PVC vierge Ainsi, l'étape de déshydrochloruration débute avant dans le cas du PVC dégradé. Pour expliquer ce phénomène, on peut avancer que la dégradation peut altérer le rôle des additifs chargés de protéger les chaînes polymériques.

Les figures V-7 et V-8 montrent la température de début de décomposition et la température de décomposition maximale des formulations du PVC plastifiées par des différents systèmes plastifiants. On remarque que la température de début de décomposition (241 °C) et la température de décomposition maximale (311°C) augmentent avec l'augmentation du taux du HTE (60 pcr) dans le système plastifiant binaire ou ternaire et vis versa. La température de début de décomposition est prise comme mesure de la stabilité thermique du PVC, c'est-à-dire le début de dégagement de l'HCl (déshydrochloruration) et la formation des doubles liaisons conjuguées (polyènes). L'HTE réagit avec l'HCl dégagé de la chaine du PVC en empêchant le rôle autocatalytique de la réaction de déshydrochloruration, par contre le DEI et DEHP n'ont pas la capacité de réagir chimiquement avec l'HCl dégagé, donc la quantité de l'HCl dégagé est plus grande que dans le cas de l'HTE. La température de décomposition maximale représente le point ou la perte de masse est maximale c'est-à-dire le point ou le rôle du stabilisant est presque nul.

Les figures V-9, V-10 montrent l'intervalle de température de décomposition et la perte de masse dans le premier stade des formulations de PVC plastifiées. Les résultats donnent que la perte de masse et l'intervalle de température est grand dans les formulations qui ont été plastifiées par le DEHP seul (76 %,198 °C), moyen dans le cas de DEI seul (73 %

180 °C) et minimale dans le cas de l'HTE seule (62%, 160 °C), l'addition de l'HTE au système plastifiant binaire ou ternaire conduit à la diminution du pourcentage (%) de perte de masse et à la diminution de l'intervalle de température de décomposition.

Ceci s'explique par plusieurs paramètres concurrents entre eux mêmes :

La masse moléculaire du plastifiant, parce que plus le poids moléculaire est grand plus le plastifiant est stable dans le polymère, donc la perte de masse est petite et l'intervalle est grand.

La polarité du plastifiant, c'est à dire les plastifiants polaires ne migrent pas facilement donc la perte de masse est minime et l'intervalle de température de décomposition est maximal.

L'effet stabilisant du plastifiant, c'est-à-dire plus le plastifiant possède un meilleur effet stabilisant plus la perte de masse est petite et l'intervalle de température de décomposition est grand.

La température de décomposition du plastifiant lui-même.

Les figures V-11 et V-12 représentent la température de décomposition maximale et l'intervalle de température de décomposition dans la deuxième étape. On observe que dans le cas du système plastifiant binaire, l'intervalle de température de décomposition dans les formulations qui contiennent l'HTE seule ou d'une quantité majoritaire est petit par rapport aux formulations qui ont été plastifié par le DEHP ou le DEI seuls ou des quantités majoritaires, par contre dans les formulations plastifiées par le système ternaire on ne remarque aucune variation proportionnelle avec le taux ou avec le type de plastifiant, et même chose pour la température de décomposition maximale. Ceci qui nous donne l'idée que dans cette étape le rôle du plastifiant est absent c'est à dire nous somme devant le cas de décomposition des polyènes et vers le sens de la calcination des chaines du PVC.

Les figures V-13 et V-14 montrent la perte de masse et les résidus dans la deuxième étape. Le pourcentage de la perte de masse est grand dans le cas ou l'HTE seule où majoritaire, ceci s'explique par la meilleure stabilité thermique de l'HTE dans la première étape, qui minimise

la formation des doubles liaisons et laisse la déshydrochloruration incomplète donc dans ce cas la perte de masse représente le HCl qui devient de la déshydrochloruration et les composés aromatiques formés.

Les résidus représentent les molécules calcinées qui restent sans décompositions. Plus le taux de l'HTE est grand plus le taux des résidus est petits.

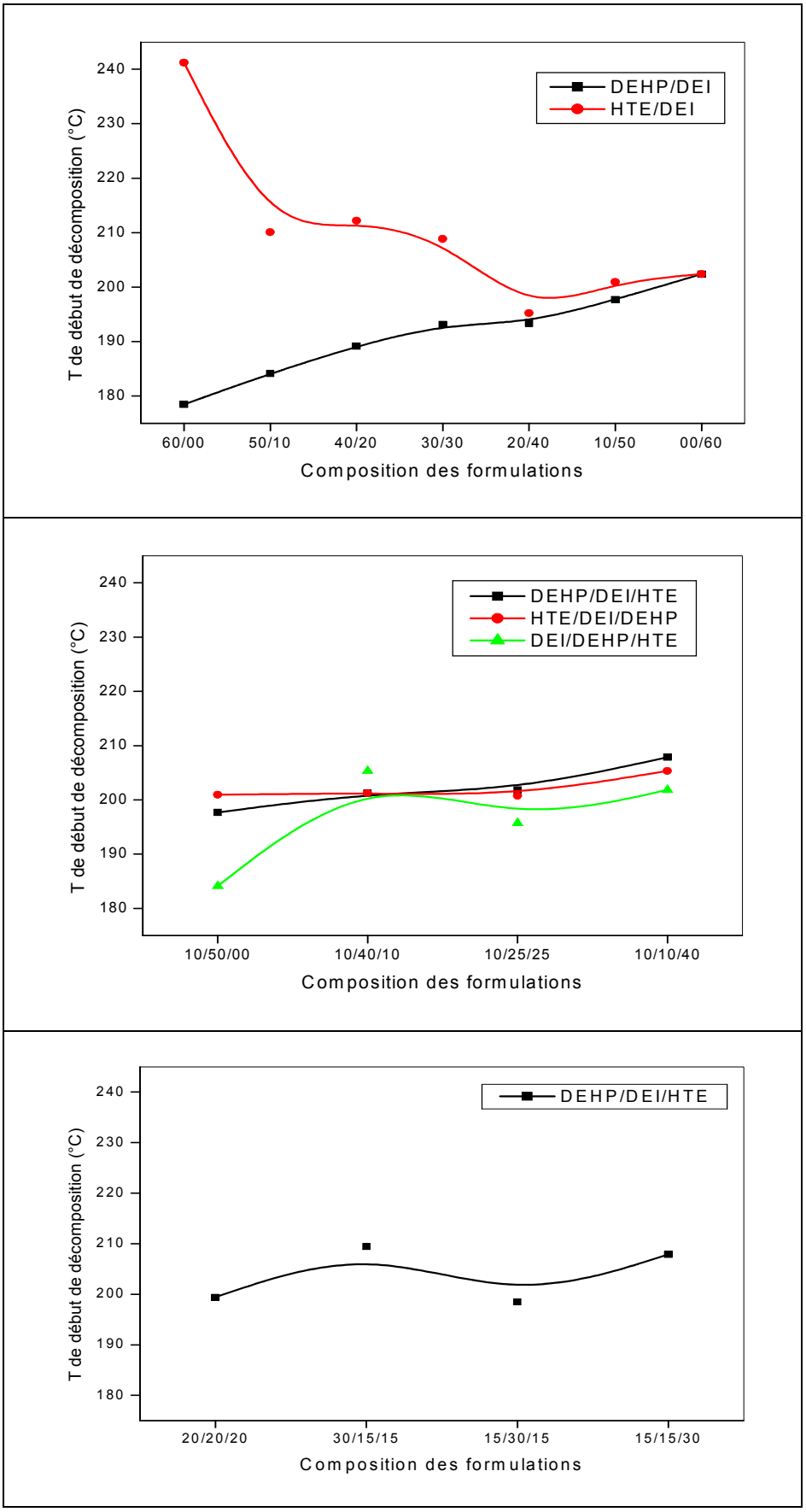


Figure V-7. Température de début de décomposition des formulations réalisées par analyse thermique gravimétrique.

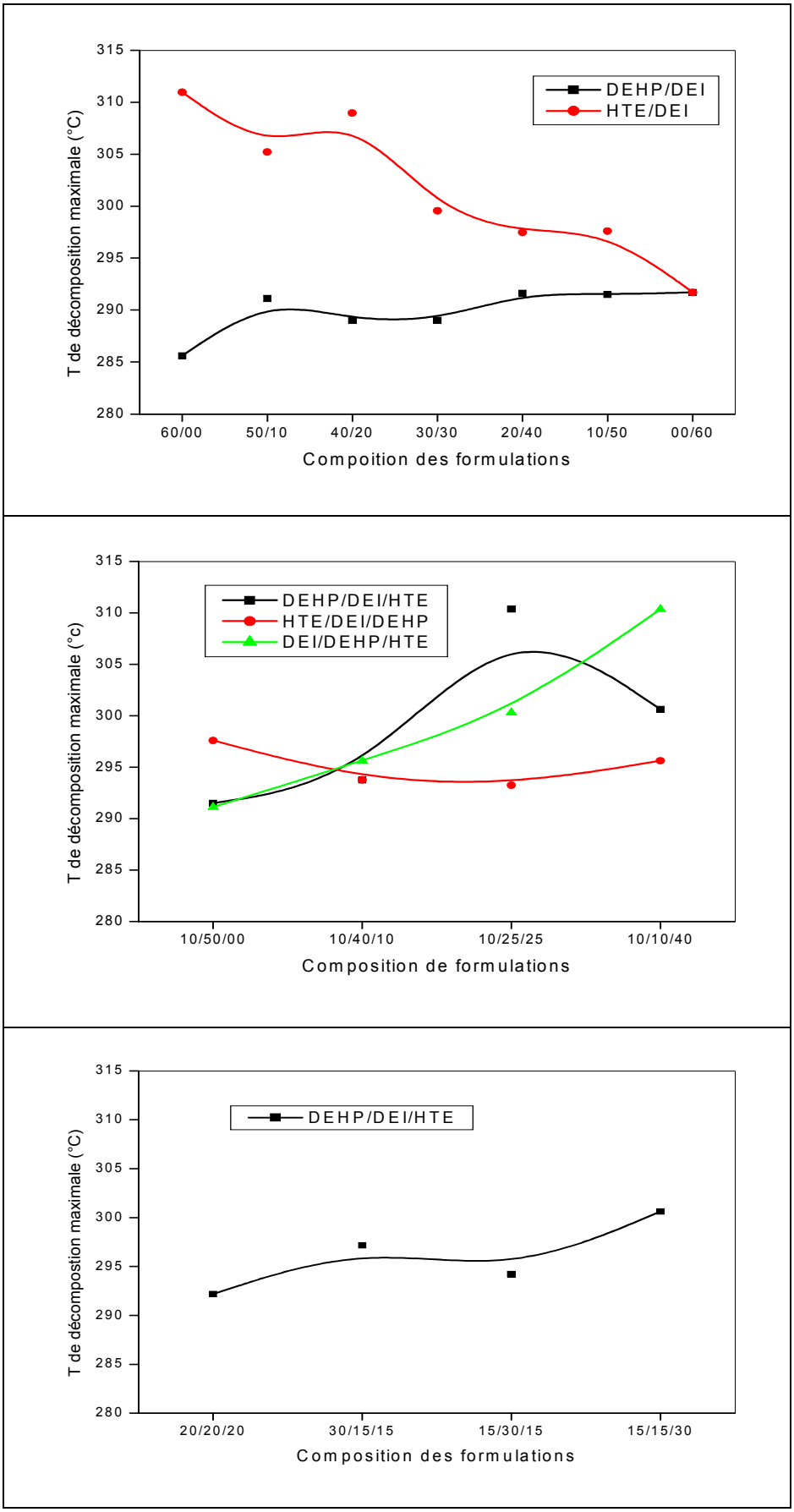


Figure V-8. Température maximale dans la première étape des formulations réalisées par analyse thermique gravimétrique.

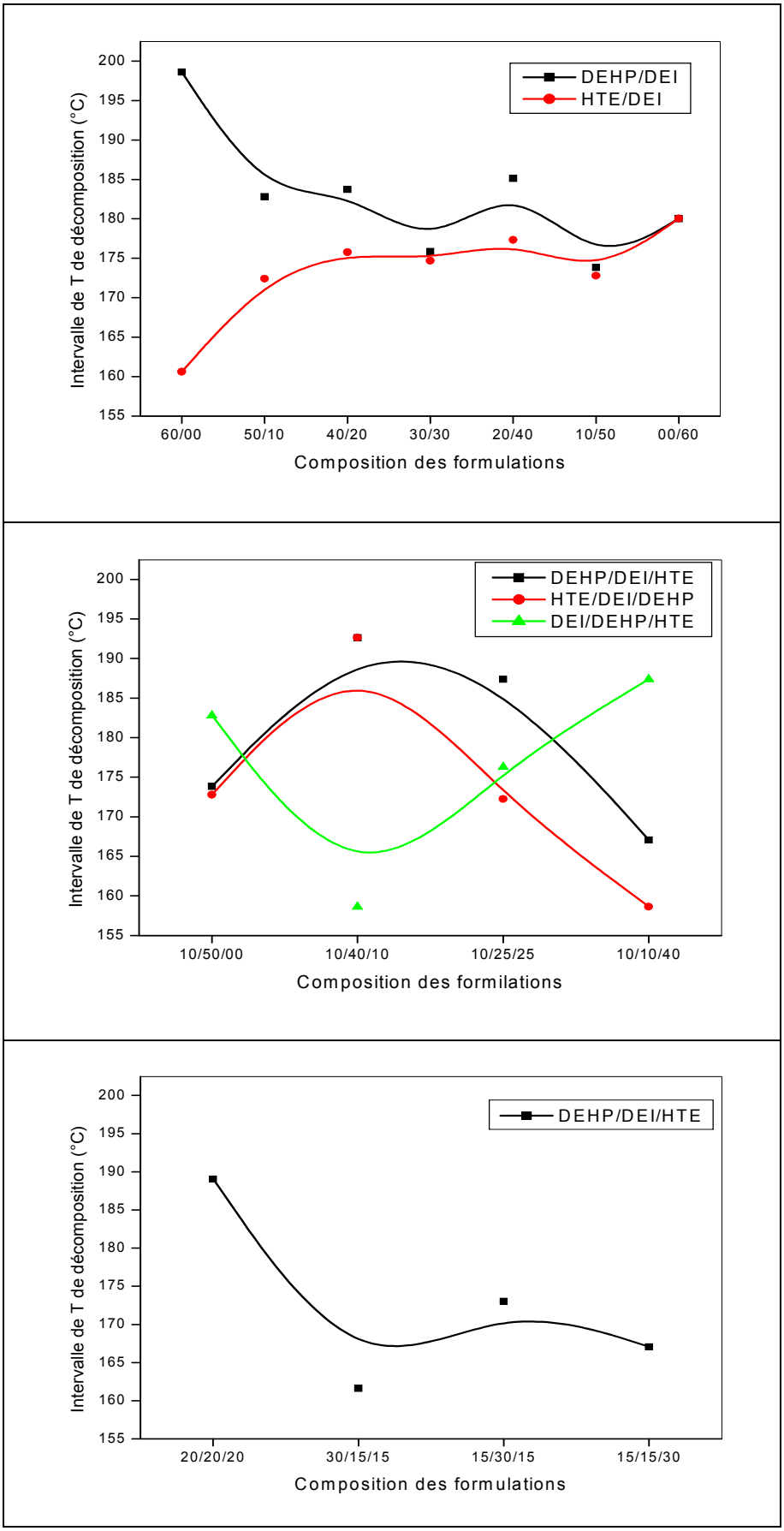


Figure V-9. Intervalle de température dans la première étape des formulations réalisées par analyse thermique gravimétrique.

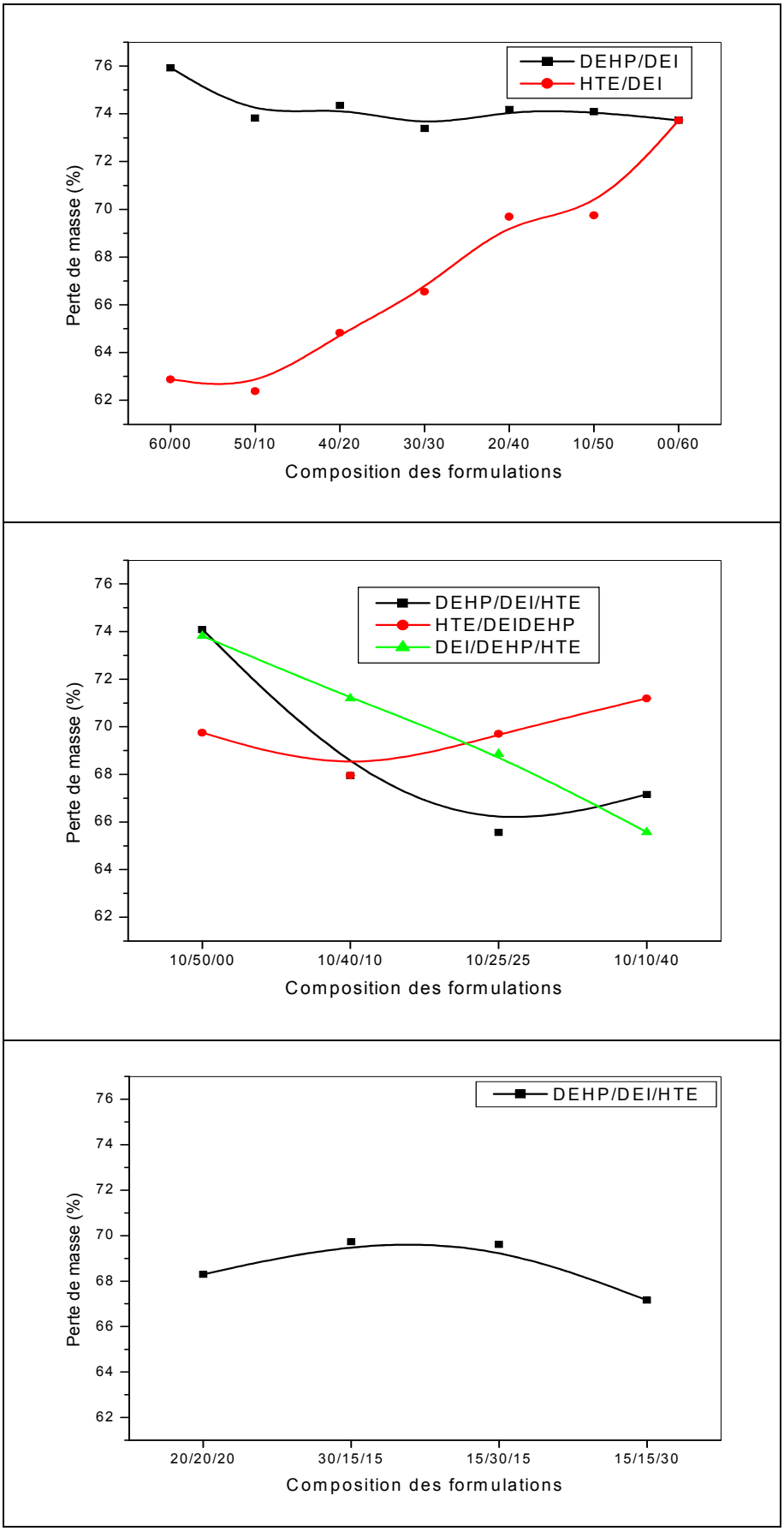


Figure V-10. Perte de masse dans la première étape des formulations réalisées par analyse thermique gravimétrique.

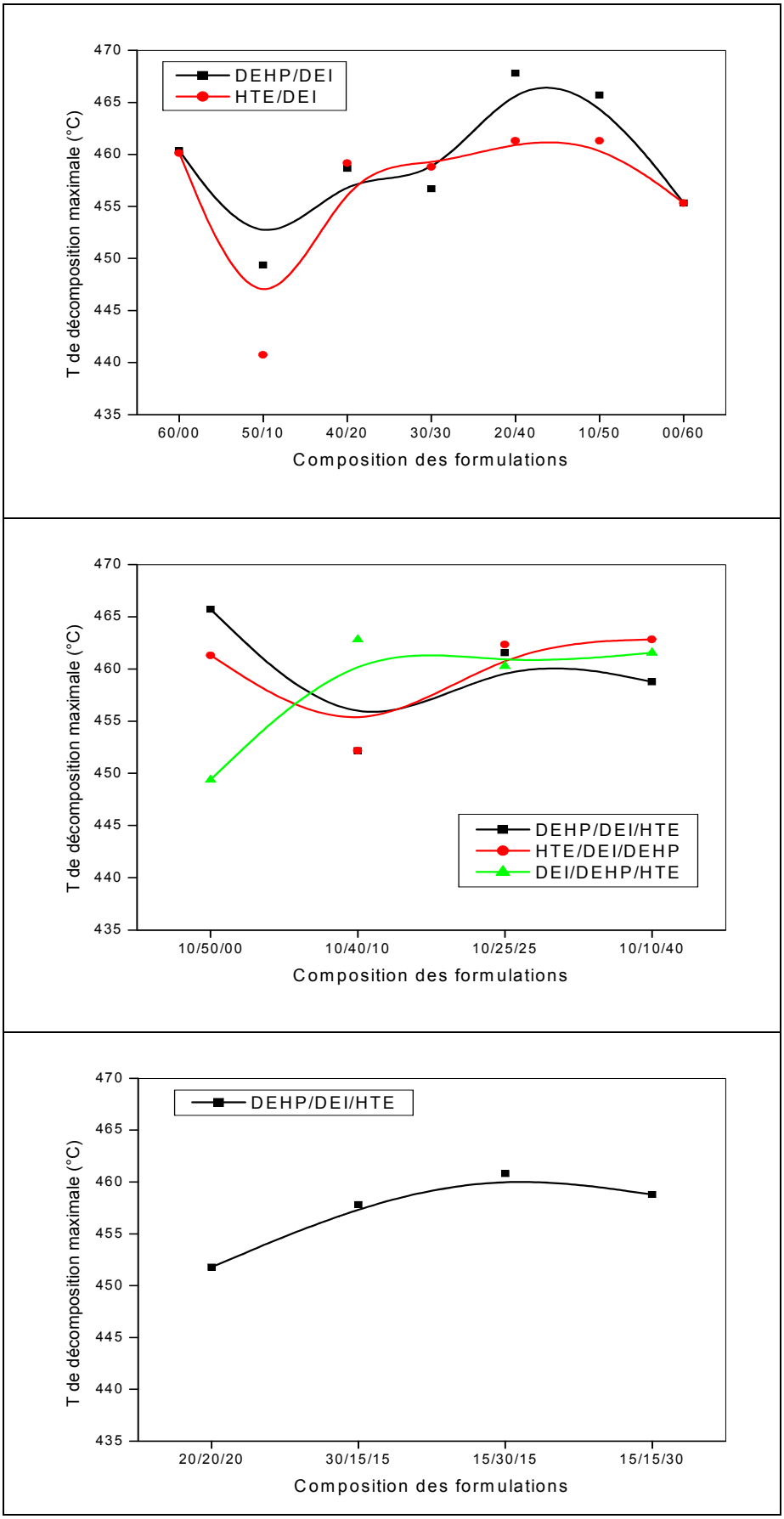


Figure V-11. Température maximale dans la deuxième étape des formulations réalisées par l'analyse thermique gravimétrique.

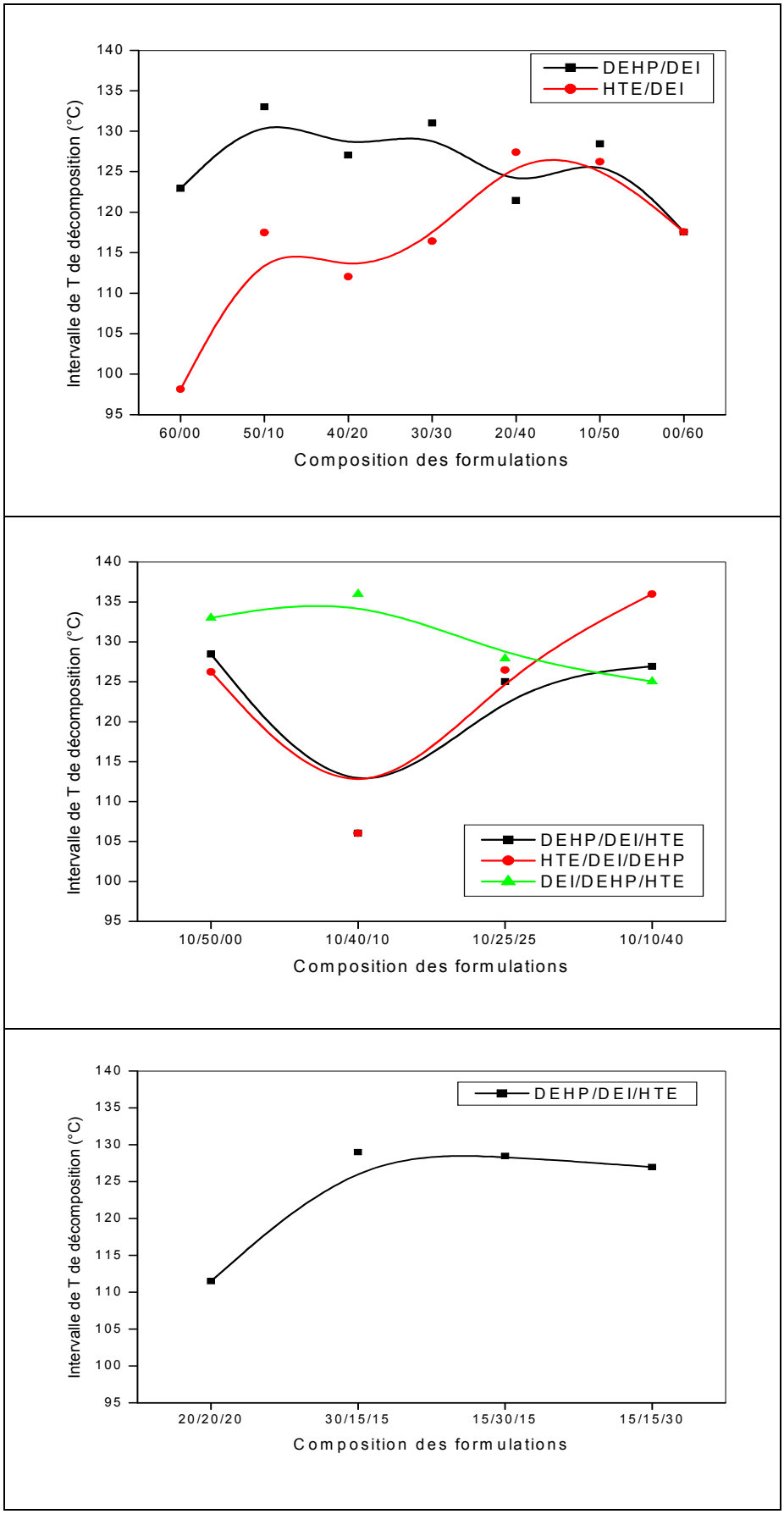


Figure V-12. Intervalle de température dans la deuxième étape des formulations réalisées par l'analyse thermique gravimétrique.

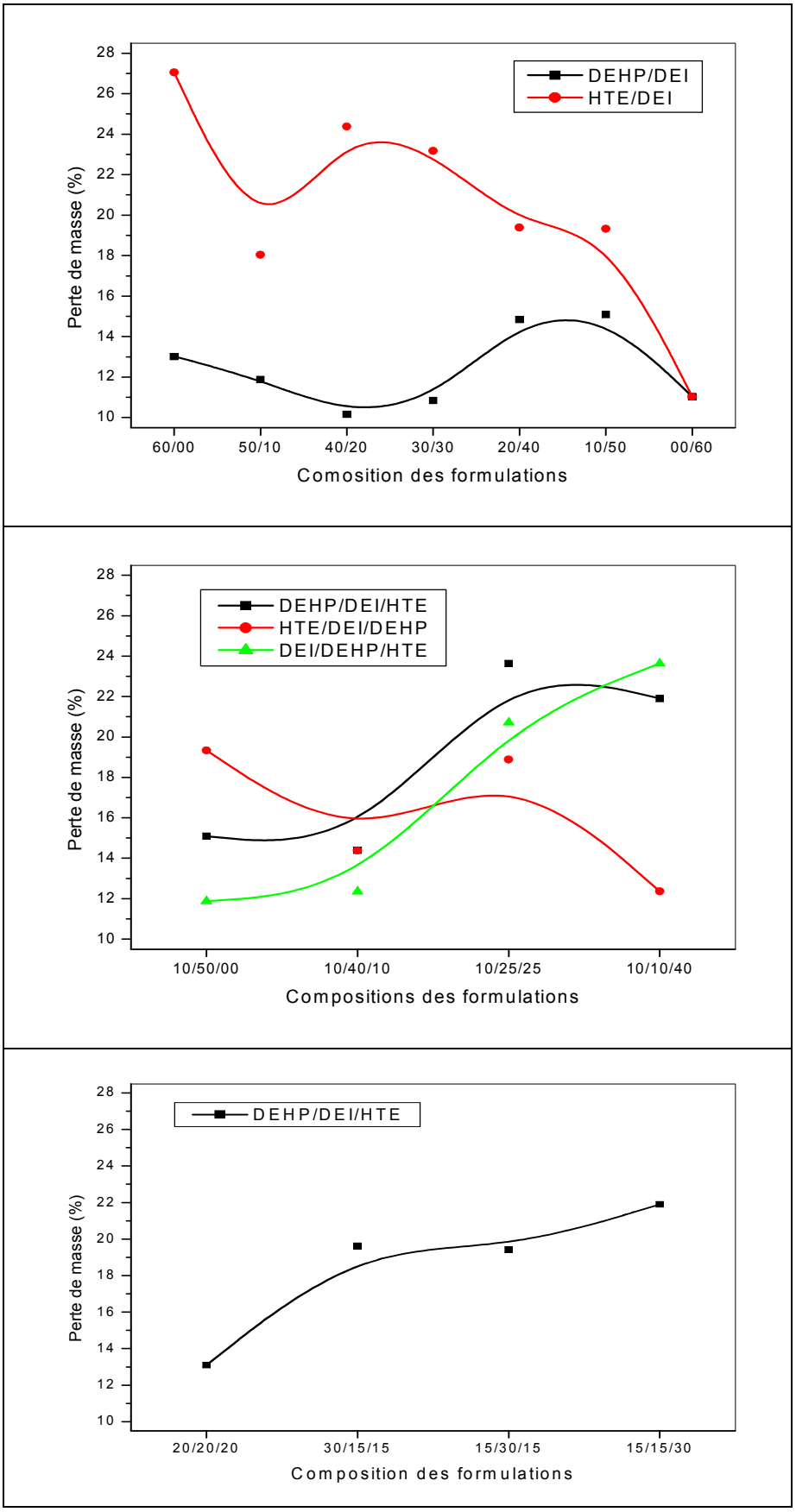


Figure V-13. Perte de masse dans la deuxième étape des formulations réalisées par l'analyse thermique gravimétrique.

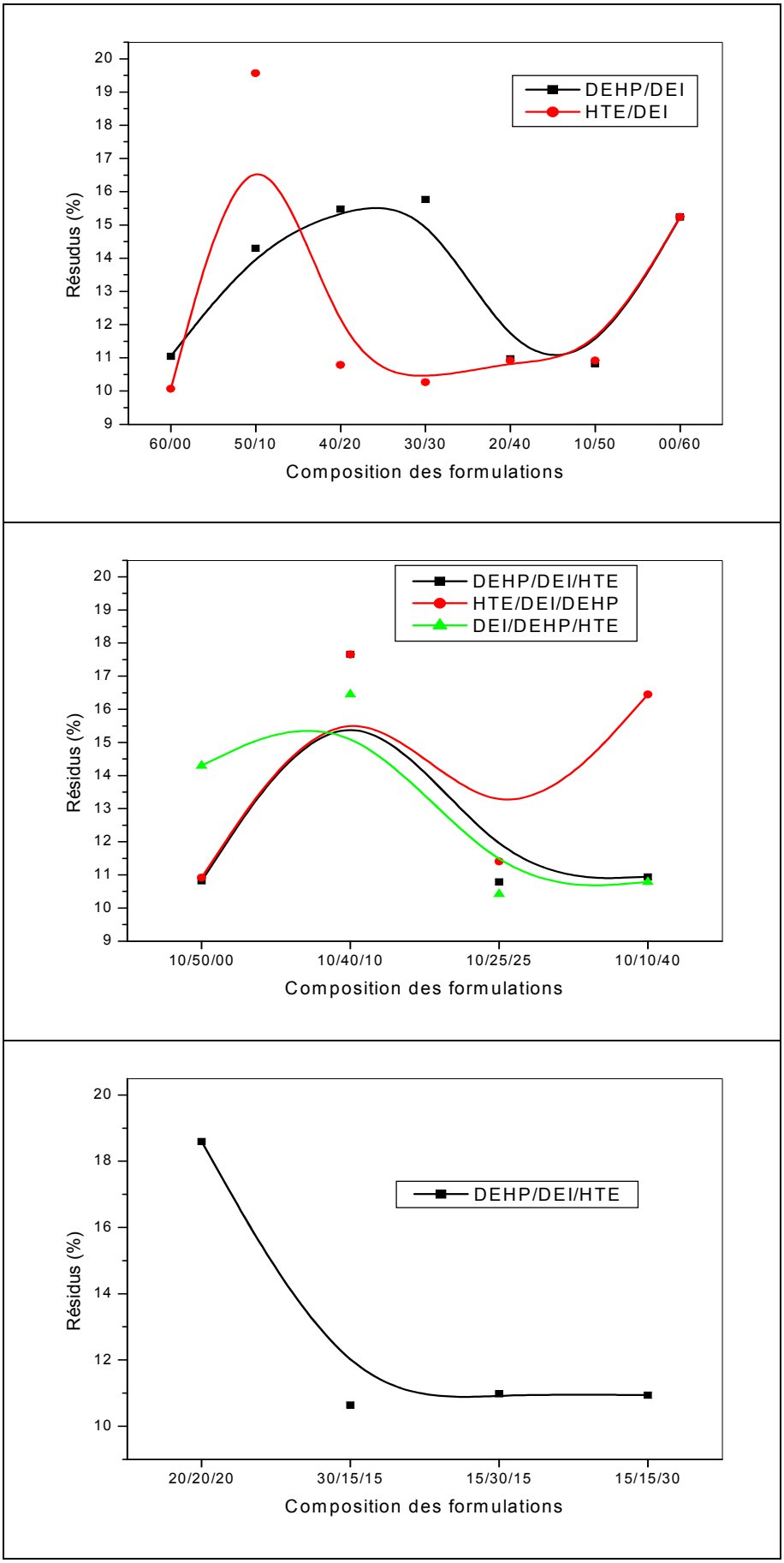


Figure V-14. Résidus des formulations réalisées par l'analyse thermique gravimétrique.

V-2-3. L'analyse dynamique mécanique (DMA)

Le tableau V-1 récapitule les valeurs de la température de transition vitreuse (Tg) et de la zone de Tg (FWHM) des formulations plastifiées par différents systèmes plastifiants. La zone de Tg où FWHM est définie par la largeur de la moitié du pic de transition (duration de la température) tirée des courbes soit du tan δ ou des courbes de E″ [4]. La zone de Tg ou FWHM nous renseigne sur la miscibilité des deux où les trois plastifiants dans les différentes formulations. Plus que la zone de Tg est petite plus la miscibilité est meilleure. On observe en général que T_g et FWHM augmentent avec l'augmentation du taux d'HTE dans le système plastifiant (F_{HTE} ; T_g = 20,3 °C. et FWHM = 74,2 °C), par contre on remarque que les valeurs de T_g et de FWHM sont petites dans les formulations qui sont plastifiées par le DEI et le DEHP ($F_{DEHP/DEI\ (40/20)}$ T_g = 6 °C. et FWHM = 47,4 °C.), ce qui prouve que l'HTE est co-plastifiant du PVC, mais le DEI et le DEHP ont une meilleure plastification du PVC, ceci s'explique par la bipolarité du DEHP et DEI qui crée des liaisons physiques entre la molécule du plastifiant et l'atome du chlore de la chaine du PVC [34], donc on peut constater que le DEI et le DEHP sont des meilleurs plastifiant pour le PVC.

La plastification par le système ternaire (DEHP/DEI/HTE) de composition (20/20/20) chute la Tg à 16 °C à une duration de température (FWHM) 47 °C.

Tableau V-1. : Les valeurs de T_g et de la zone de T_g (FWHM).

Formulation	Tg (°C)	FWHM (°C)
$F_{DEHP/DEI\ (40/20)}$	6	47,4
$F_{DEHP/DEI\ (30/30)}$	8	44,8
$F_{DEI/HTE\ (40/20)}$	18,9	56
$F_{DEI/HTE\ (30/30)}$	18,1	49,3
$F_{DEI/HTE\ (20/40)}$	31,3	69,6
F_{HTE}	20,3	74,2
$F_{DEHP/DEI/HTE\ (10/25/25)}$	18,5	60
$F_{DEHP/DEI/HTE\ (20/20/20)}$	16	47
$F_{DEHP/DEI/HTE\ (25/10/25)}$	12,6	63
$F_{DEHP/DEI/HTE\ (30/15/15)}$	13,1	54
$F_{DEHP/DEI/HTE\ (10/10/40)}$	24	71

V-3. Les propriétés physicochimiques

Les pertes des masses des échantillons de PVC plastifiés, par volatilité, par extraction dans l'eau distillée et dans l'essence et par lessivage dépendent de la pression de vapeur, de la masse moléculaire, de la solubilité, de la compatibilité et de la structure chimique du plastifiant [54].

V-3-1. La volatilité

La figure V-16 montre la perte de masse du plastifiant par volatilité des formulations plastifiées par différents systèmes plastifiants traitées dans l'étuve à T=120°C pendant 120 heures. Les résultats montrent que la perte de masse est petite (2,68%) dans le cas d' HTE, et augmente avec l'augmentation de taux de DEI (3,17%) ou DEHP (7,96%) dans le système plastifiant, la quantité perdue comportent la volatilité du plastifiant et le HCl due à la déshydrochloruration du PVC, la masse perdue dans le cas de l' HTE s'explique par l'absence de la quantité de HCl dégagée par ce qu' il a réagi avec l'HTE et reste dans le polymère. Dans le cas du DEHP et DEI, le HCl se dégage sans réaction avec le plastifiant.

V-3-2. L'extraction

Les pertes de masses des plastifiants par extraction par l'eau distillée et par l'essence (gasoil) sont représentés respectivement dans les figures V-17 et V-18. Nous remarquons que les trois plastifiants ont une grande résistance à l'extraction par l'eau distillée, les valeurs de la perte de masse de plastifiant sont entre 0,00 % et 1,05 % représentent respectivement le cas de DEHP seul et l'HTE seule. Par contre, la résistance à l'extraction des plastifiants par l'essence (gasoil) est très faible par rapport à l'extraction par l'eau distillée, la petite valeur de perte de masse réside dans le cas du (DEHP/DEI/HTE 15/30/15) (22,97 %), et la grande valeur représente le cas de l' HTE seule (29,04 %), donc nous pouvons expliquer ceci par :

La polarité du gasoil est plus grande que la polarité de l'eau distillée.

La compatibilité de l' HTE avec le PVC est faible que le DEHP et le DEI.

Les forces physiques PVC-plastifiant sont faibles par rapport aux forces plastifiant-essence (gasoil), mais elles sont fortes par rapport aux forces. plastifiant-eau distillée,

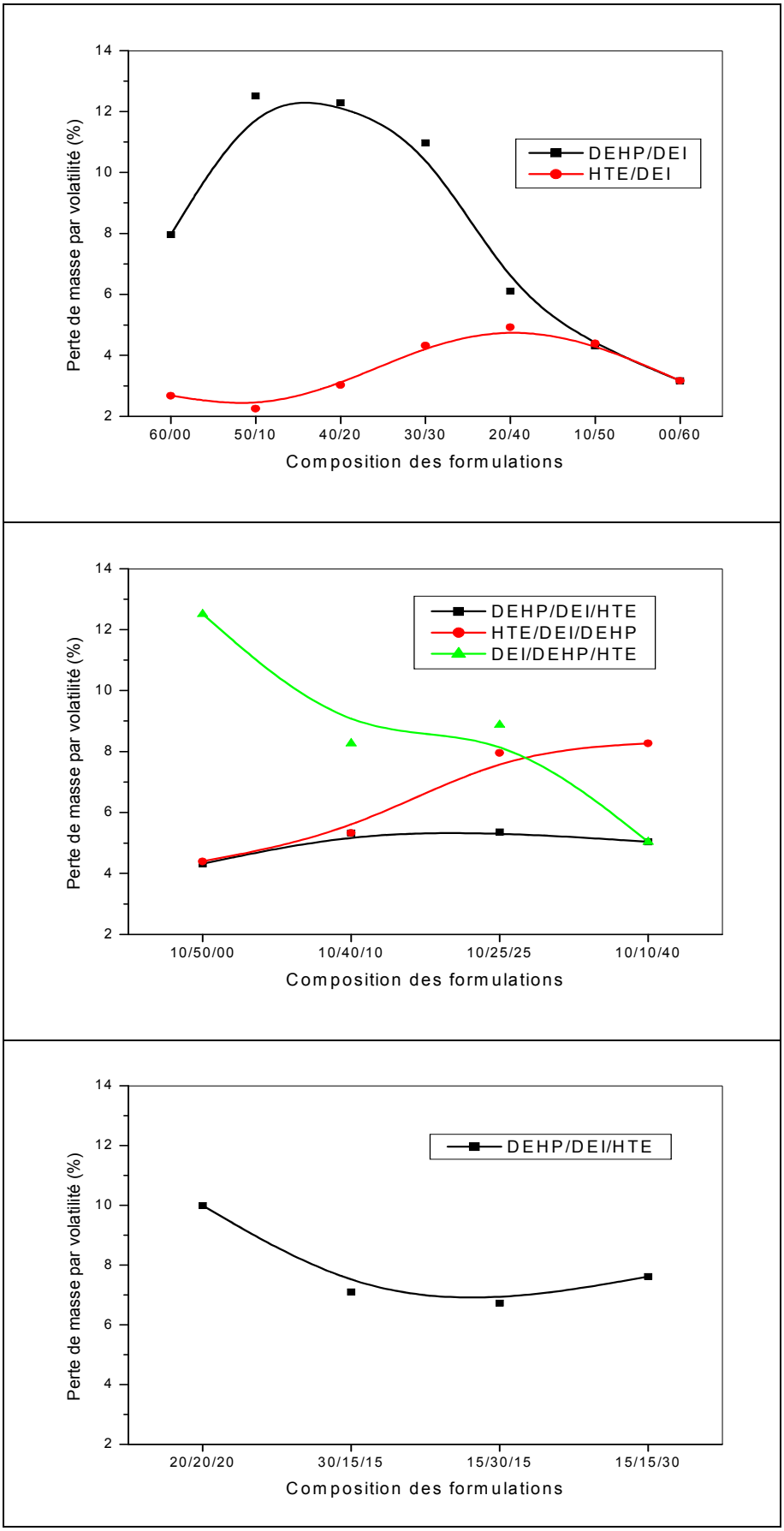


Figure V-15. Perte de masse du plastifiant par volatilisation des formulations réalisées dans l'étuve à T=120°C pendant 120 heures.

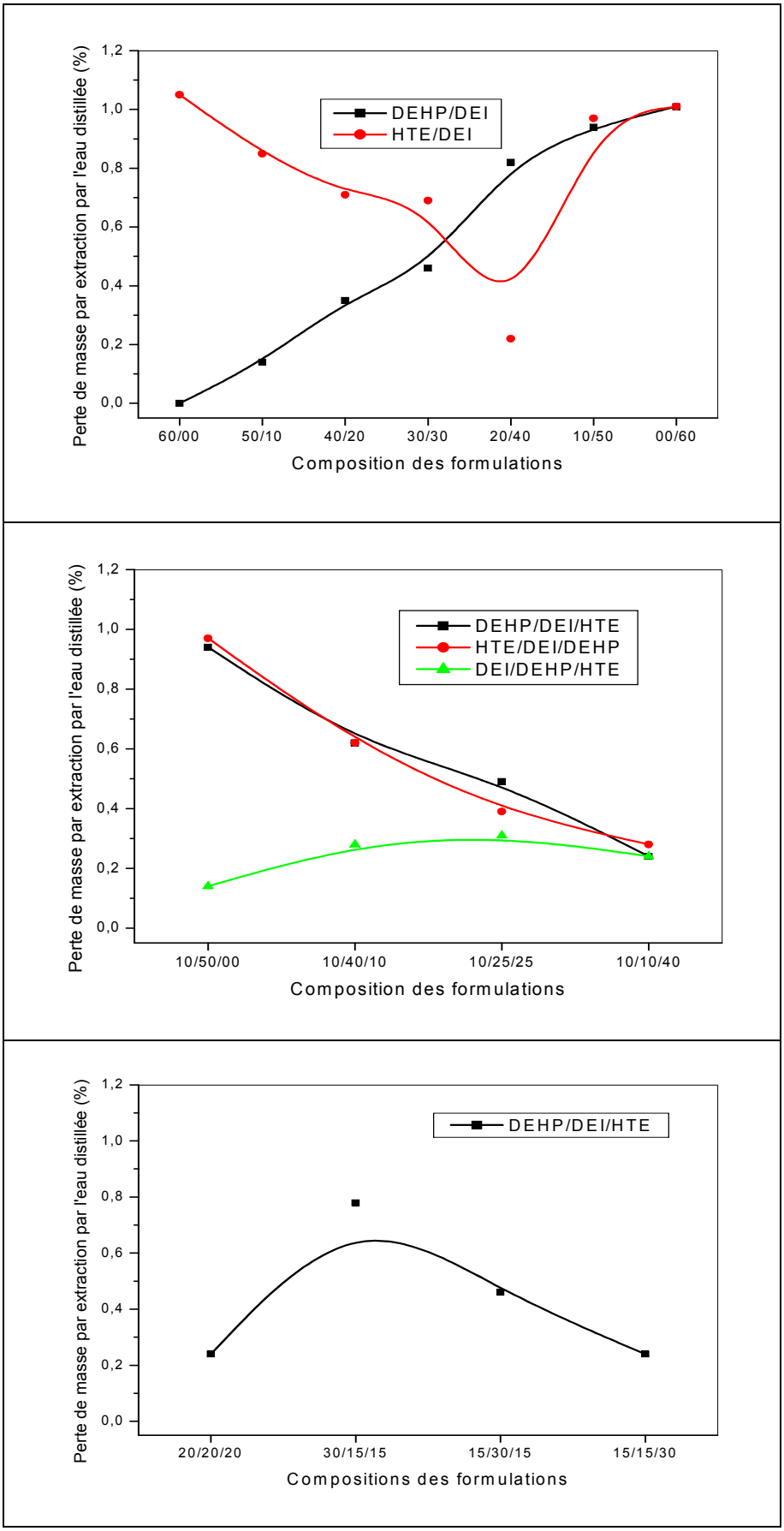


Figure V-16. Perte de masse du plastifiant par l'extraction dans l'eau distillée des formulations réalisées dans l'étuve à T=30°C pendant 24 heures.

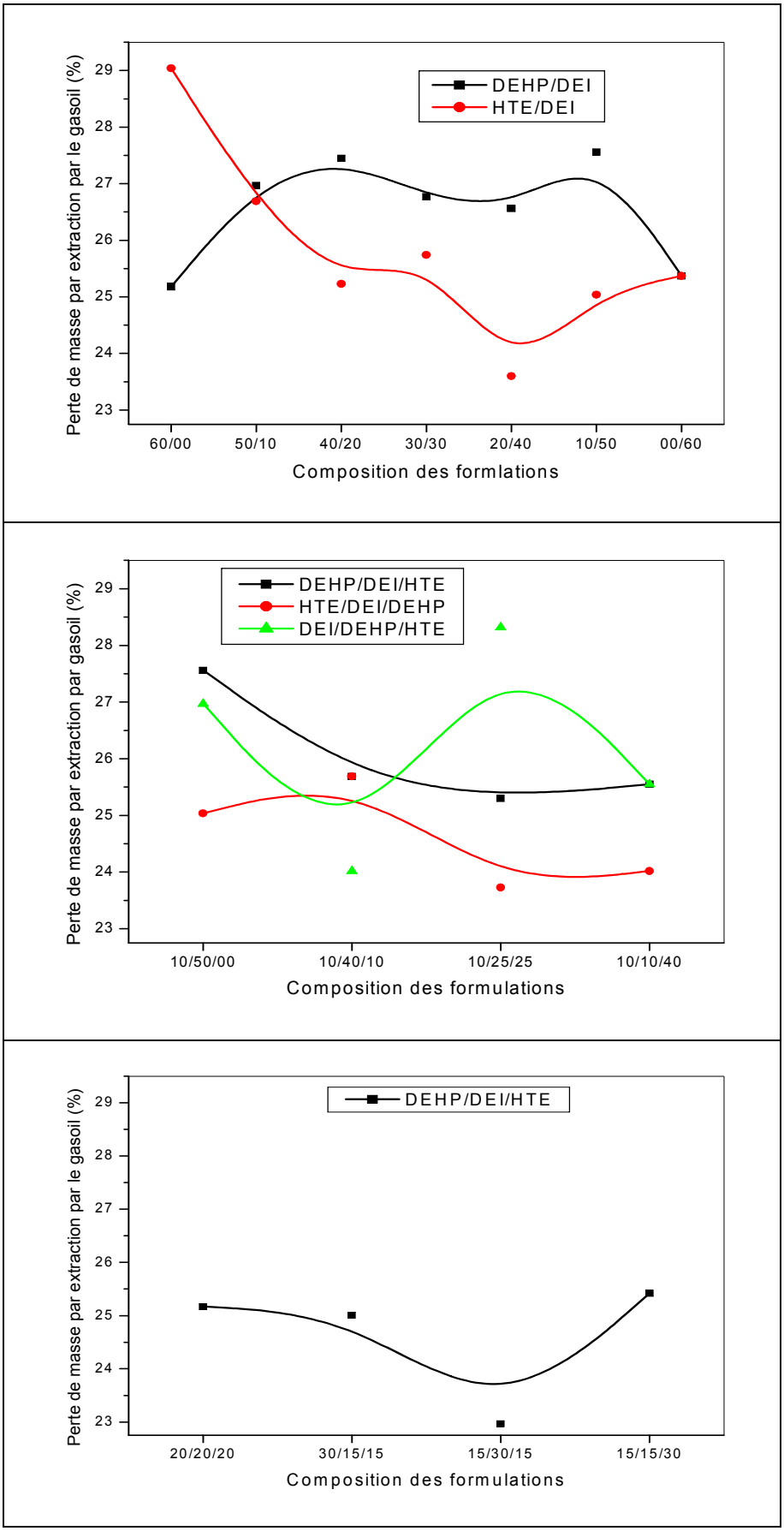


Figure V-17. Perte de masse du plastifiant par l'extraction dans le gasoil des formulations réalisées dans l'étuve à T=30°C pendant 24 heures.

V-3-3. Le lessivage

Les résultats du test de lessivage des plastifiants à partir des formulations plastifiées par le système plastifiant DEHP/DEI/HTE, sont présentés dans la figure V-19. Nous remarquons que le taux de perte de masse du plastifiant par lessivage est presque constant durant les 10 jours, dans toutes les formulations. Les formulations qui sont plastifiées par un système ternaire, le taux de perte de masse est considérable dans le cas de l'HTE est majoritaire (DEHP/DEI/HTE ; 15/15/30 ; 29,15 %). Dans le cas du DEI est majoritaire le taux de perte de masse du plastifiant est mineur (DEHP/DEI ; 00/60 ; 12,42 %). Même chose pour le DEHP (DEHP/DEI ; 60/00 ; 10,75 %). Le DEI et le DEHP sont très compatibles avec le PVC.

Vu la toxicité du DEHP, le DEI peut le remplacer par éliminer tout effet de concérogénéité des produit plastifiés par les phthalates.

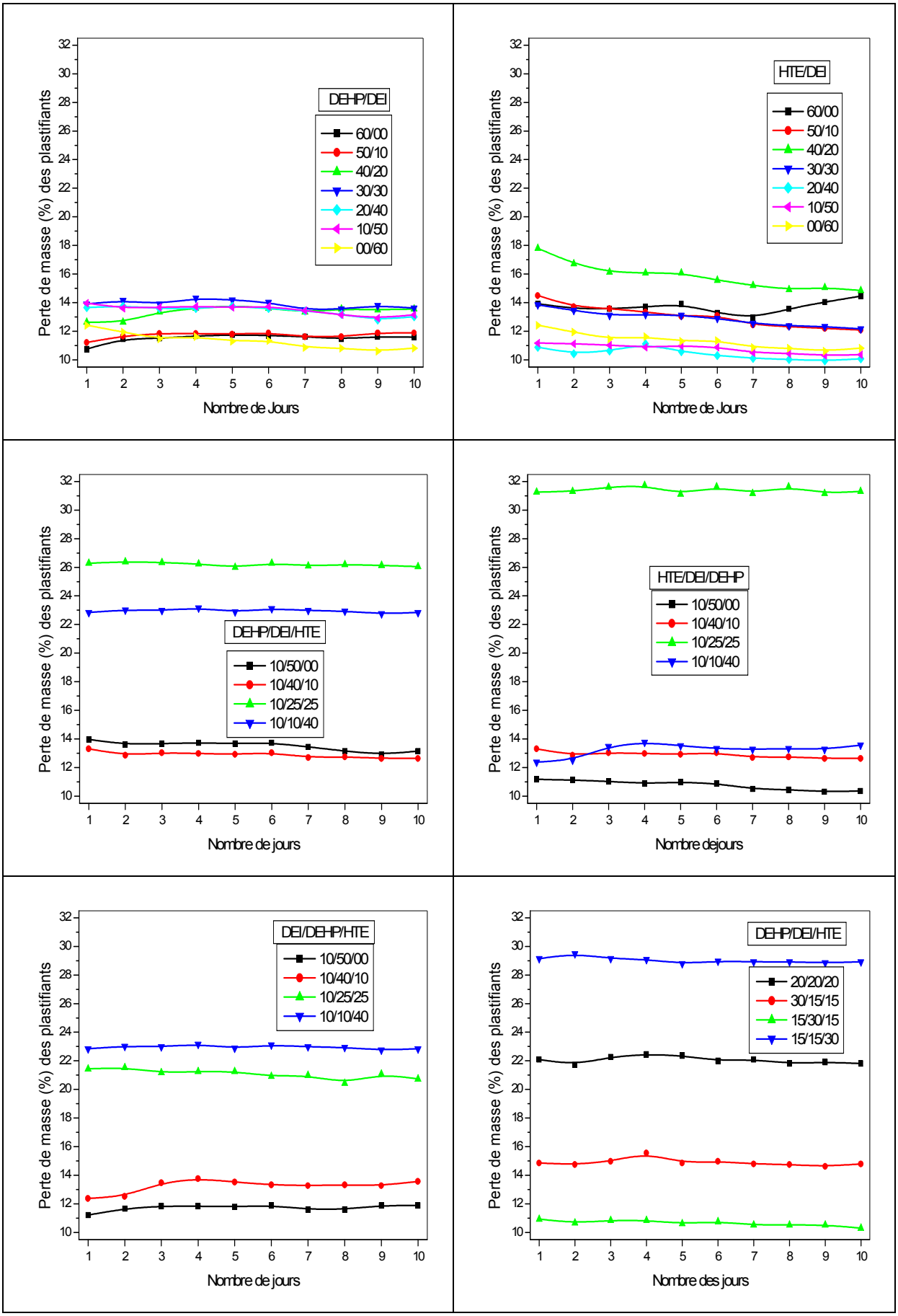


Figure V-18. Perte de masse par lessivage dans l'eau distillée des formulations réalisées.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'étude de l'utilisation du diester isosorbide (DEI) et l'huile de tournesol époxydée (HTE) pour remplacer partiellement ou complètement le DEHP a permis de conclure ce qui suit :

Le test de traction a montré que le di ester isosorbide (DEI) donne des propriétés mécaniques meilleures par rapport au DEHP, et les mauvaises propriétés sont obtenues par l'HTE.

Le test de la dureté a permis de montrer que les grandes valeurs sont ceux obtenus par l'HTE lorsqu'elle est en quantité majoritaire dans le système plastifiant. Le DEI diminue la dureté plus que le DEHP ce qui signifie que le DEI c'est un meilleur plastifiant par rapport au DEHP, par contre l'HTE c'est un plastifiant secondaire.

La coloration thermique a permis de montrer que la plastification du PVC par le système contenant une quantité majoritaire de l'HTE provoque une retardation de la coloration, surtout quand elle est seule (60 pcr). Le DEI maintient aussi la coloration par rapport au DEHP. Le DEI a un rôle stabilisant plus que le DEHP, et l'HTE c'est le meilleur stabilisant.

L'analyse thermogravimétrique a permis de montrer que la perte de masse des systèmes qui contiennent l'HTE seule ou en quantité majoritaire sont plus faibles que celles des systèmes qui contiennent le DEHP ou DEI seul ou avec des quantités majoritaires. Ceci indique que la présence de l'HTE a un effet stabilisant sur le PVC en ralentissant la déshydrochloruration.

L'analyse dynamique mécanique (DMA) indique que plus le taux de l'HTE augmente plus Tg augmente. Le DEHP et le DEI diminuent Tg très considérablement. La zone de Tg nous renseigne sur la miscibilité des deux plastifiants. Pour toutes les formulations, plus ΔT est petite, plus la miscibilité est meilleure. L'excès de l'HTE, le DEI ou le DEHP est très lié à la miscibilité de ces plastifiants avec le PVC.

La perte de masse par volatilité a montré que la perte diminue avec l'augmentation du taux de l'HTE, et augmente avec l'augmentation de taux de DEHP, donc la masse perdue comporte le plastifiant et le HCl produit par la déshydrochloruration.

La perte de plastifiant par extraction (eau distillée ou essence), indique que l'extraction dépend de la nature du milieu extracteur, où la perte de plastifiant est plus grande si l'extracteur est plus polaire, et dépend aussi de la compatibilité du plastifiant avec le PVC.

La perte de plastifiant par lessivage a montré que plus le taux de l'HTE augmente, plus la perte de plastifiant augmente.

Donc le DEI peut remplacer le DEHP dans toutes les proportions utilisées, sans problèmes ni techniques ni sanitaires.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

[1] Benaniba, M. T.; Belhaneche-Bensemra, N.; Gelbard, G. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates, *Polymer Degradation and Stability* 2003, 82, 245-249.

[2] Belhaneche-Bensemra, N.; Benaniba, M. T.; Lardjane, N. Et al. Epoxidized sunflower oil as novel organic thermal stabilizer for poly (vinyl chloride). Chapter 9, Editor; Leo B Albertov, *Nova Publishers Science Publishers* 2007 255-281.

[3] Bouchareb, B. Etude de l'utilisation de l'huile de tournesol époxydée comme plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC). *Mémoire de Magister*, Université de Sétif 20/09/2005.

[4] Rouane, A. Etude de l'huile de tournesol époxydée comme bio-plastifiant du PVC. *Mémoire de Magister*, Université de Sétif 08/01/2008.

[5] Bouchareb, B.; Benaniba, M. T. Effects of Epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107, 3442-3450.

[6] ITERG. Informations générales sur les corps gras [en ligne]. Disponible sur : <*www.iterg.com*> (consulté le 10.08.2010).

[7] Hennen G. Les matériaux biologiques de base. In: G. Hennen. *Biochimie 1er cycle.* Paris : Dunod, 1995, 8-35.

[8] Guthrie et al. étude bibliographique : les huiles végétales[en ligne]. Disponible sur : < *hal.inria.fr/docs/00/04/84/93/PDF/5a_Partie_I.pdf* > (consulté le 16.08.2010).

[9] Cuvelier C. ; Cabaraux J.-F.; Dufrasne I. et al. Acides gras : *nomenclature et sources alimentaires.*148. Belgique : Université de Liège, 2004, 133-140.

[10] Sonntag N.O.V. Structure and composition of fats and oils. In: Swern D. *Bailey's industrial oil and fat products,* volume 1. Fourth edition. New-York, Wiley-Interscience: 1979, 1-98.

[11] Lehninger A.L. Lipids, lipoproteins, and membranes. In: Lehninger A.L., *Biochemistry*. Second edition. New York: Worth Publishers 1975, 279-308.

[12] Hart H. Alkanes and cycloalkanes; conformational and geometric isomerism. In: *Organic chemistry*: a short course. Seventh edition. Boston: Houghton Mifflin Company, 1987, 40-66.

[13] Formo M.W. Physical properties of fats and fatty acids. In: Swern D., *Bailey's industrial oil and fat products*, volume 1. Fourth edition. New-York, Wiley-Interscience: 1979, 177-232.

[14] Sonntag N.O.V. Reactions of fats and fatty acids. In: Swern D*., Bailey's industrial oil and fat products,* volume 1. Fourth edition. New-York, Wiley-Interscience: 1979, 99-175.

[15] Webbioch. Structure et propriétés des lipides[en ligne]. Disponible sur : <*http://www.webbioch.net/modules/mydownloads/cache/files/lip_ag.pdf*> (consulté le 08.08.2010).

[16] Filière française des huiles et protéines végétales. L'huile de tournesol un partenaire de notre alimentation quotidienne [en ligne]. Disponible sur : < *www.amsol.asso.fr*>. (consulté le 25.07.2010).

[17] Françoise F. ; Alain R. ; Jean P.P. L'isosorbide un diol vert pour le poly ester, 1-17 sept, Lyon [en ligne].Lyon : INSA, 2008. Disponible sur :< *www.roquette.com/deliaRessource/ressource_id.../2915_ea2993.pdf* > (consulté le 16.08.2010).

[18] Rouquette, principle of isosorbide reaction Bio Perspectives 2005, BREW Symposium Wiesbaden - May 11th 2005 [en ligne] disponible sur <*www.agrobiobase.com/IMG/pdf/Fiche_4_plastiques.pdf*> (consulté le 12.08.2010)

[19] Rouquette, the cereal based biorefinery today [en ligne] disponible sur : <*www.passioncereales.fr/pdf/2007-11-06-DP-bioplastiques.pdf*> (consulté le 16.08.2010)

[20] Christophe, R-D. The cereals-based biorefinery: today and tomorrow, 19-20 Oct 2006, Helsinki, Finland [en ligne]. European commission community search, 2006. Disponible sur: < *www.biobased.oce.usda.gov*> (consulté le 10 .06 .2009).

[21] Ehrenstein. G. W, Montagne. F, *Matériaux polymères; structure, propriétés et applications,* Hermès Science Publications, Paris, 2000, Pages : 148-153.

[22] Compette, P. ; Ernoult, I. *Physique des polymères : structure, fabrication, emploi.* Hermann éditeurs, Canada, 2000, Pages 67-70.

[23] Daniels, C.A. *Polymers: Structure and Properties;* Technomic: Lancaster, Pennsylvania, 1989, 21-27.

[24] Plasticizers in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. By Brian L.W. 1st ed. Vol.3, 498–524.

[25] Johannes, K. F. *a concise introduction to additive for thermoplastic polymers*. Montanuniversitat Leoben, Austria: Scrivener Publishing.1976, 5-14.

[26] Champetier. G, Monnerie. L, Composés macromoléculaires naturels et synthétiques In : *Introduction a la chimie macromoléculaire*, Masson et Cie, Paris, 1969, Pages : 485-580.

[27] Sears, J.K.; Darby, J.R. *The technology of plasticizers*, New York, Willey & Sons Ed., 1982, 1 166.

[28] Suyatma, N.E. développement de films biodégradables a base de chitosane: Eudes du mélange chitosane/PLA de la plastification et de la compatibilisation. *Thèse de doctorat,* REIMS : Université de Reims, 16/06/ 2006, 242.

[29] A. Marcilla et M. Beltrán, Mechanisms of Plasticizers Action In *Handbook Of Plasticizers.* Toronto, Canada: Chem. Tec Laboratories, Inc. 2002, 108-120.

[30] Trotignon, J.-P. ; Verdu, J, Dobraczynski , A.et al. *Matières Plastiques: Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation*. AFNOR/Nathan, Paris. 1996.25.

[31] Santosa, F.X.B.; Padua, G.W. Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 2070-2074.

[32] Charles, A. Modern Plastics Handbook. 3rd Ed. New York: McGraw-Hill. 1999, 293-300.

[33] Christophe R. D. *european conference on biorefinery research*, 19 et 20 Octobre 2006, Helsinki, Finlande, Roquette Frères, 2007, 1-18.

[34] Manas C.; Salil K. *Plastics technology handbook*, 4ème Ed. NewYork, CRC Press, 2006, 5-26

[35] Nass, L.I.; Heiberger C.A. *Encyclopedia of PVC*. Marcel Dekker Inc. Ed., Vol. 2, Chapter 3: Krauskopf L.G. Plasticizers: types, properties and performance, 1988.

[36] Fiche technique du Palatinol 711P. BASF 1996.

[37] Jiménez, A. ; Lopez, J. et al. Effect of Plasticizers on Mechanical Properties of Plasticized PVC, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81, 8, 1881-1890.

[38] Wypych, G. *Handbook Of Plasticizers*. Toronto, Canada: Chem. Tec Laboratories, Inc. 2002, 194-220.

[39] Luther, D. W.; Linsky, L. A. Effect of Plasticizers on the thermal degradation of material, *Journal of Vinyl Additive Technology*, 1996, vol. 3, 190-200.

[40] Dedov, A. V.; Bablyuk, E. B.; Nazarov, V. G. Effect of Plasticizers on Properties of Plasticized Materials*, Polymer Science*, 2000, vol. 42, 138-9.

[41] Bueno-Ferrer, C.; Garrigós, M.C.; Jiménez, A. Characterization and thermal stability of poly (vinyl chloride) plasticized with epoxidized soy bean oil for food packaging, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, vol. 95, 2207-2212.

[42] Semsarzadeh, M.A.; Mehrabzadeh, M. Arabshahi S.S. Mechanical and Thermal Properties of the Plasticized PVC-ESBO. *Iranian Polymer Journal*, 2005, 14, 9, 769-773.

[43] Ghiou, N.; Benaniba, M. T. The Effect of Epoxidized Sunflower Oil on the Miscibility of Plasticized PVC/NBR Blends, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, 59, 7, 463-474.

[44] Bueno-Ferrer, C.; Garrigós, M.C. et Jiménez, A. Characterization and thermal stability of poly (vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95, 2207-2212

[45] Burgos, N.; Jiménez, A. Degradation of poly (vinyl chloride) plasticized with non-phthalate plasticizers under sterilization conditions. *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 1473–1478.

[46] Baohong, Y.; Yongping, B. et Yingjie C. Effects of Inorganic Nano-Particles on Plasticizers Migration of Flexible PVC. *Journal of applied polymer Science*. 2010. 115. 2178-2182.

[47] Boussoum, M. O.; Atek, D. et N. Belhaneche-Bensemra. Interactions between poly (vinyl chloride) stabilized with epoxidised sunflower oil and food stimulants. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91, 579-584.

[48] Greco, A. ; Brunetti, D.; Renna, G. et al. Plasticizer for poly (vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material. *Polymer Degradation and Stability*. 2010. 95. 2169-2174.

[49] William, H. Starnes, J. Bin, D. et al. Thermal stabilization and plasticization of poly (vinyl chloride) by ester thiols: Update and current status. *Thermochimica Acta*.2006 442. 78–80.

[50] Fiche technique du PVC (4000 M) ENIP Skikda. 2010.

[51] AOCS. Oxirane Oxygen. AOCS Cd 9-57, 1979, 1-2.

[52] ISO. Détermination des caractéristiques en traction, *ISO R 527*, 1966, 1-8.

[53] Gamage, P. K.; Farid, A. S.; Karunanayake, L. et al. L. Kinetics of degradation of PVC-containing Novel Neem oil as stabilizer, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, Vol. 112, 2151-2165.

[54] Sang-Woo, K. et al. Synthesis of Glycidyl ethyl hexyl phthalate and its effects on poly vinyl chloride films as novel plasticizers, *Journal of applied polymer science*, 2005, vol. 96, 1347-1356.

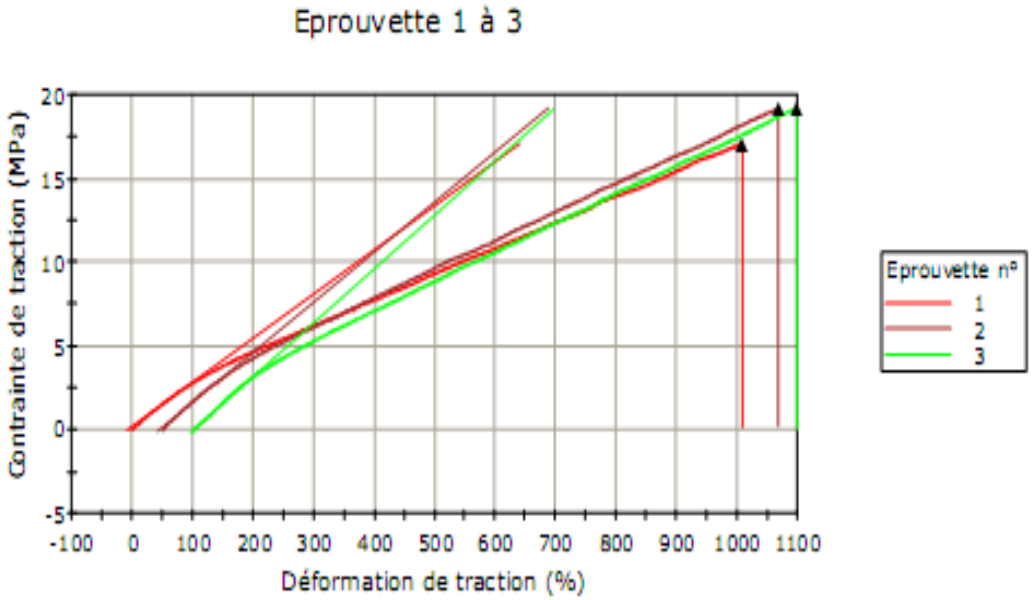
[55] Rahman, M. et Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *polymer degradation and stability*, 2006, 91, p. 3371.

[56] Belkose, D.; Egbuchunam, T.O.; Okieimen F.E. Formulation and properties' evaluation of PVC / (Dioctyl phthalate) / (epoxidized rubber seed oil) plastigels. *Journal of vinyl and additive technology*, 2008, p. 65-72.

[57] Grenspan. F. P.; Gall. J, Epoxy fatty acid ester plasticizers, *Industrial engineering chemistry*, 1953, Vol. 45, 2724.

Annexe

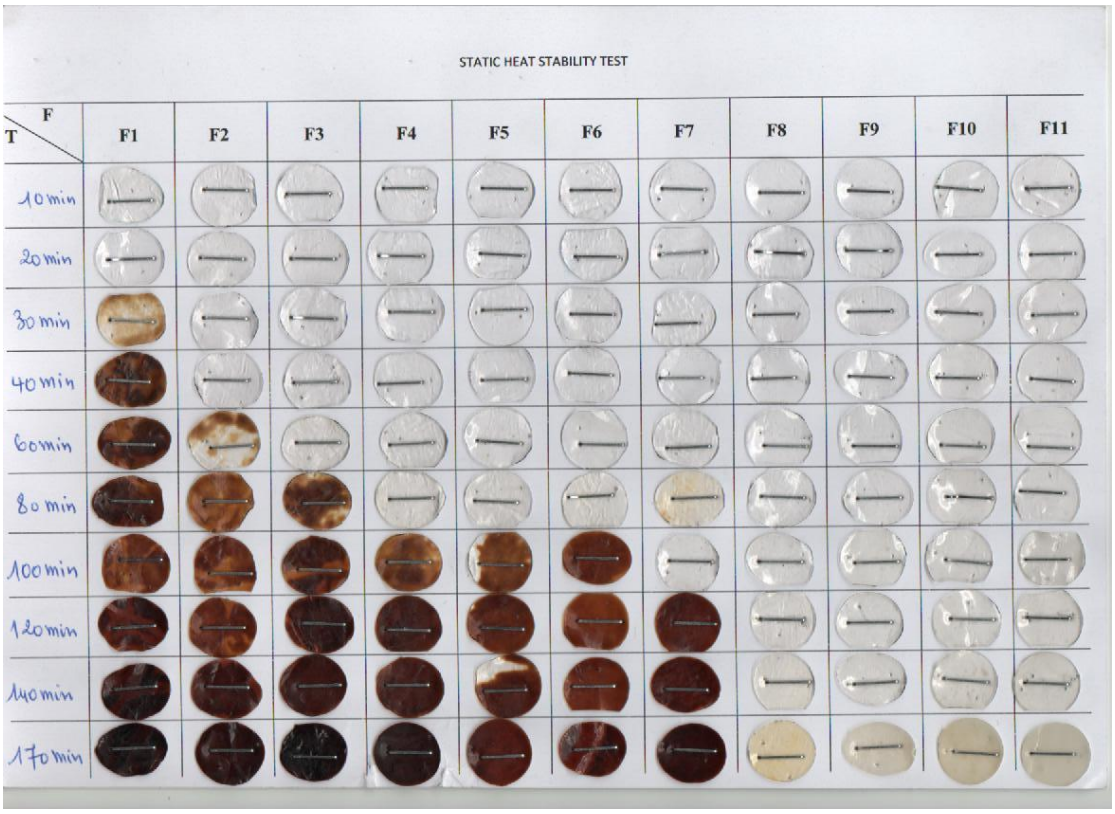
ANNEXE 1 : Exemple de courbe de test de traction.

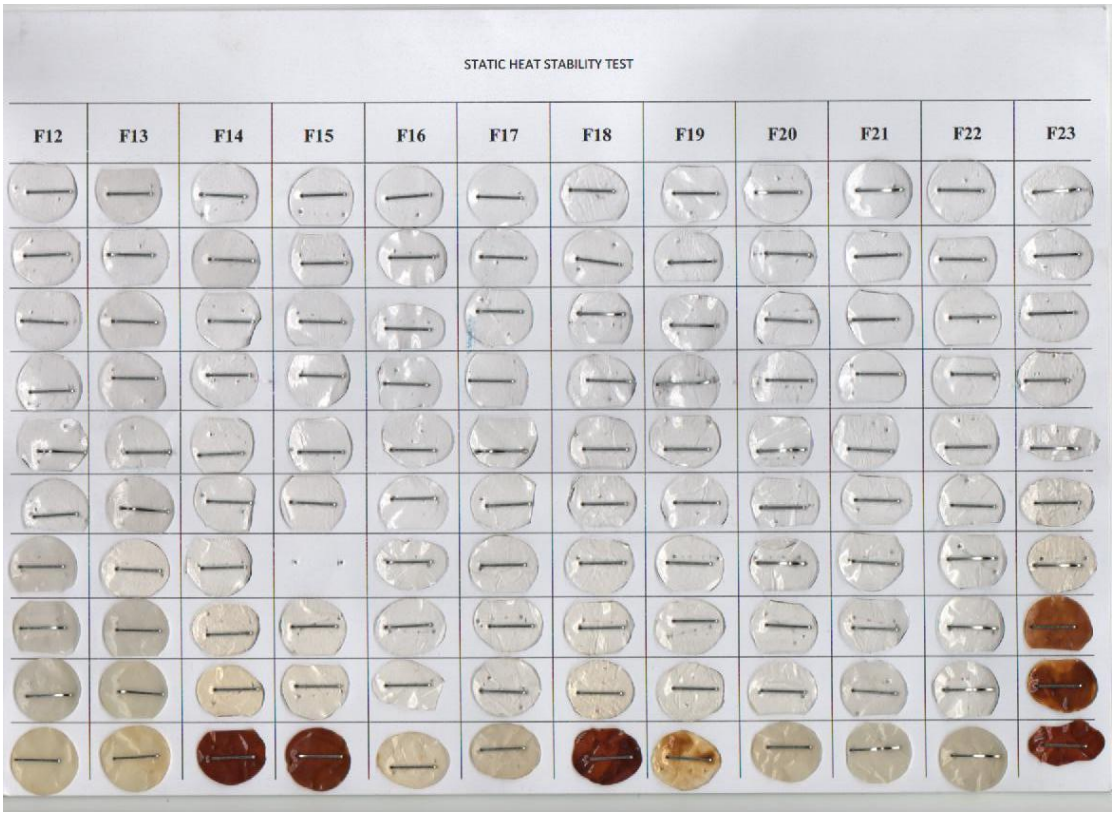


	Module (de Young, automatique) (MPa)	Contrainte de traction à Rupture (Curseur) (MPa)	Déformation de traction à Rupture (Curseur) (%)
1	2.6	17.0	1007.2
2	3.0	19.1	1016.5
3	3.2	19.1	996.5
Ecart-type	0.29	1.22	10.01
Moyenne	2.9	18.4	1006.7

	Delta-énergie à Valeur moyenne (Intégral) (mJ)	Contrainte de traction à Limite d'élasticité (Pente zéro) (MPa)	Déformation de traction à Limite d'élasticité (Pente zéro) (%)
1	6046.21203	17.08782	1007.83386
2	6625.65459	19.16997	1015.49959
3	6241.21702	19.15194	996.16795
Ecart-type	294.83692	1.20	9.73
Moyenne	6304.36122	18.46991	1006.50047

ANNEXE 2 : Image d'échantillons de test de coloration dans l'étuve

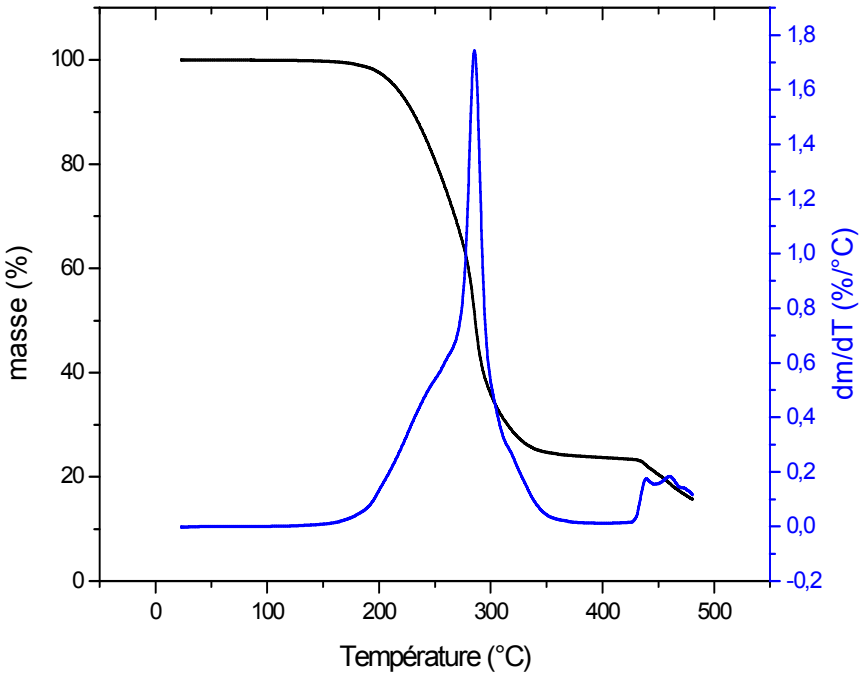


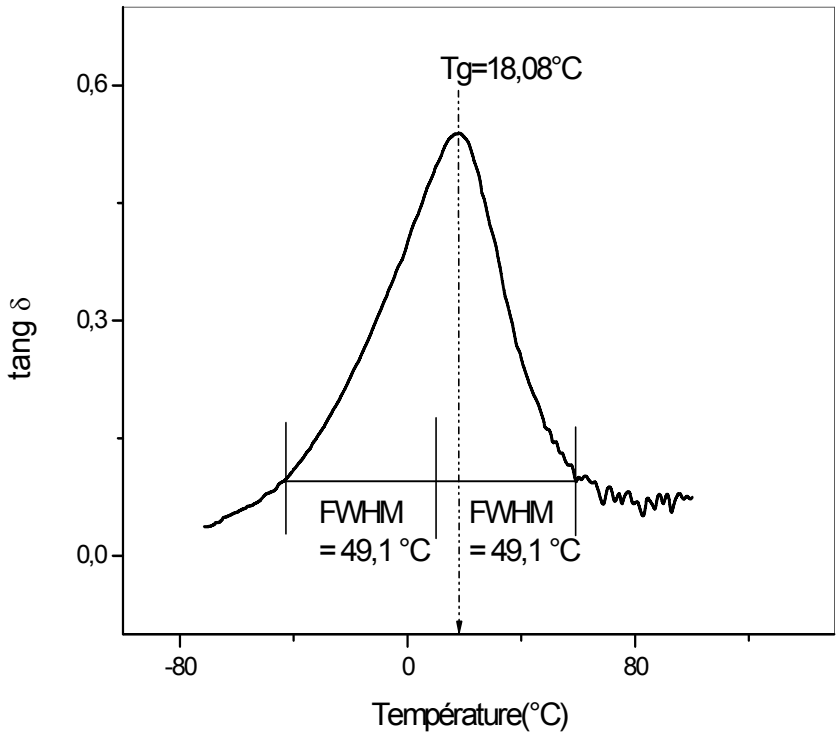


ANNEXE 3 : Tableau de résultats de test de l'ATG.

Type de formulation	N° de Formulation	Résultats de test ATG							
		premier stade				deuxième stade			
		T de début (°C)	T max (°C)	W (%)	Intervalle de T (°C)	T max (°C)	W (%)	Intervalle de (T °C)	Résidus (%)
1	01	178,45	285,61	75,93	198,62	460,35	13,02	122,93	11,05
	02	184,14	291,12	73,82	182,83	449,39	11,88	133,03	14,3
	03	189,19	289,01	74,36	183,74	458,67	10,16	127,07	15,48
	04	193,12	289,01	73,39	175,88	456,7	10,84	131	15,77
	05	193,42	291,62	74,18	185,13	467,8	14,85	121,45	10,97
	06	197,7	291,5	74,09	173,84	465,72	15,09	128,46	10,82
	07	202,4	291,7	73,73	180,04	455,34	11,03	117,56	15,24
2	13	241,23	310,96	62,88	160,62	460,14	27,05	98,15	10,07
	12	210,1	305,2	62,39	172,41	440,76	18,04	117,49	19,57
	11	212,18	308,96	64,83	175,78	459,18	24,38	112,04	10,79
	10	208,86	299,56	66,55	174,7	458,81	23,18	116,44	10,27
	09	195,24	297,47	69,69	177,34	461,31	19,39	127,42	10,92
	08	200,95	297,6	69,75	172,8	461,31	19,33	126,25	10,92
	07	202,4	291,7	73,73	180,04	455,34	11,03	117,56	15,24
3	06	197,7	291,5	74,09	173,84	465,72	15,09	128,46	10,82
	14	201,28	293,78	67,95	192,65	452,18	14,39	106,07	17,66
	21	201,84	310,36	65,57	187,38	461,56	23,64	125,05	10,79
	22	207,87	300,62	67,16	167,08	458,78	21,9	126,96	10,94
4	08	200,95	297,6	69,75	172,8	461,31	19,33	126,25	10,92
	14	201,28	293,78	67,95	192,65	452,18	14,39	106,07	17,66
	23	200,79	293,25	69,7	172,25	462,35	18,89	126,48	11,41
	18	205,37	295,63	71,19	158,64	462,83	12,36	135,99	16,45
5	02	184,14	291,12	73,82	182,83	449,39	11,88	133,03	14,3
	18	205,37	295,63	71,19	158,64	462,83	12,36	135,99	16,45
	17	195,76	300,32	68,86	176,3	460,28	20,72	127,94	10,42
	21	201,84	310,36	65,57	187,38	461,56	23,64	125,05	10,79
6	16	199,42	292,18	68,3	189,08	451,77	13,1	111,5	18,6
	19	209,41	297,17	69,73	161,61	457,83	19,63	128,98	10,64
	15	198,48	294,22	69,61	173,06	460,8	19,41	128,46	10,98
	22	207,87	300,62	67,16	167,08	458,78	21,9	126,96	10,94

ANNEXE 4 : Exemple de courbe ATG/DTG et DMA





ملخص:

من المعلوم أن الفثالات هي أفضل الملدنات لمتعدد الفنيل المكلور (PVC)، ولكن آثارها السيئة على صحة الإنسان، أدى إلى مباشرة عدة أبحاث من أجل استبدالها بملدنات ذات مصدر بيولوجي، لذلك قمنا بدراسة إمكانية استخدام ثنائي أستر إيزوسوربيد وزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا كملدنات حيوية. فقد قمنا بتشكيل أفلام بلاستيكية تحتوي على نسب مختلفة من الملدنات (ثنائي أوكتيل الفثالات DEHP ، زيت عباد الشمس المؤكسد HTE وثنائي أستر إيزوسوربيد DEI)؛. ثم قمنا بعد ذلك بالتحاليل لدراسة الخصائص الميكانيكية (الشد والصلابة)، الحرارية (التلوين ،التحليل الحراري الثقلي، التحليل الميكانيكي الديناميكي) والخصائص الفيزيوكيميائية (قابلية التطاير، الاستخراج والغسل) وفقا لتغير نسبة ونوع الملدنات. تم الحصول على نتائج تبين أن زيت عباد الشمس المؤكسد له خصائص حرارية أفضل ولكن الخواص الميكانيكية والفيزيائية سيئة للغاية، و ثنائي أستر إيزوسوربيد له تقريبا نفس الخصائص أو أفضل من ثنائي أوكتيل الفثالات.

كلمات المفاتيح:

PVC، DEHP ،DEI، HTE، الملدنات الحيوية، قابلية التطاير،الاستخراج، الغسل.

Abstract:

It is well-known that the phthalates are the best plasticizers for PVC, but their bad impact on health starts several research to replace them by bio plasticizers, for that we studied the possibility of using the di ester isosorbide (DEI) and sunflower oil epoxydized as bio plasticizers. We manufactured PVC films containing various rates of DEHP, DEI and HTE. Then we carried out the analyses for the study of the mechanical (traction and hardness), thermals (coloring, TGA and DMA) and physic-chemical properties (volatility, extraction and leaching) according to change of the rate and the type of plasticizer. The results obtained show that the HTE has better thermal properties but very bad mechanical properties and physic-chemical, the DEI having almost the same properties or better than the DEHP.

Key words: PVC, DEHP, DEI, HTE, bio plasticizers, volatility, extraction, leaching.

Résumé :

Il est bien connu que les phthalates sont les meilleurs plastifiants pour le PVC, mais leur mauvais impact sur la santé déclenche plusieurs recherches pour les remplacer par des bio plastifiants, pour cela on a étudié la possibilité d'utiliser le di ester isosorbide et l'huile de tournesol époxydée comme des bio plastifiants. Nous avons fabriqué des films de PVC contenant différents taux de DEHP, DEI et HTE. Ensuite nous avons effectué les analyses pour l'étude des propriétés mécaniques (traction et dureté), thermiques (coloration, ATG et DMA) et physicochimiques (volatilité, extraction et lessivage) en fonction de changement des taux et de type de plastifiant. Les résultats obtenus montrent que le HTE a des meilleurs propriétés thermiques mais très mauvaises propriétés mécaniques et physicochimiques, le DEI ayant presque les mêmes propriétés ou mieux que le DEHP.

Mots clés : PVC, DEHP, DEI, HTE, bio plastifiants, volatilité, extraction, lessivage.