

**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 des Sciences de l'ingénieur  
Département de génie des procédés  
Pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

**Option : Génie des Polymères**

Par :

**M<sup>r</sup> : ROUANE Azeddine**

**THEME**

**ETUDE DE L'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE  
COMME BIO-PLASTIFIANT DU PVC**

Soutenu le : 06 /01 / 2008

**Devant le JURY :**

Pr. N.HADDAOUI	(UFA Sétif)	Président
Dr. M. T. BENANIBA	(UFA Sétif)	Rapporteur
Dr. B. BOUZERAFA	(UFA Sétif)	Examineur
Dr. A/H MERZOUKI	(UFA Sétif)	Examineur

## DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère

A mon Père : Mohamed

A mes sœurs

A mon seul oncle : A/El Hamide

A mes frères : Fateh, A/ El Hak

A toute ma famille

A toutes mes amis

**ROUANE Azeddine.**

## REMERCIEMENTS

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

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire des matériaux multiphasiques (LPMPM) de l'université de Sétif (UFAS) en collaboration avec l'ENPC-Sétif représenté par l'unité de CAL-PLAST.

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

J'exprime à monsieur le professeur N.HADDAOUI. Les toutes mes reconnaissances, d'avoir accepté présidé ce jury. Je le remercie infiniment et sincèrement.

J'adresse également ma profonde gratitude à monsieur le Docteur .B.BOUZERAFA ; ainsi qu'à monsieur le Docteur .A/H.MERZOUKI qui m'ont honorés d'examiner cette mémoire et de l'évaluer.

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

J'oublie pas à remercier tous qui ont m'aidé de proche ou de loin à réaliser ce modeste travail, en particulier le DG de CALPLAST-Sétif : A. Mahtali, et mademoiselle F.Talhi...et tous mes amis.

## LISTE DES ABREVIATIONS

**CVM** : monomère chlorure de vinyle.

**DHC** : Déshydrochloruration.

**DMA** : Analyse mécanique dynamique.

**DOP** : Dioctyle phthalate.

**DSC** : Analyse enthalpique différentielle à balayage.

**E''** : Module de perte.

**E'** : Module de conservation.

**IRFT** : Infrarouge à transformée de Fourier.

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**<sup>1</sup>H NMR** : Résonance magnétique nucléaire proton.

**HSE** : Huile de soja époxydée.

**HT** : Huile de tournesol.

**HTE** : Huile de tournesol époxydée.

**PVC** : Poly (chlorure de vinyle).

**δ** : Paramètre de solubilité.

**Tan δ** : Différence de phase.

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse.

**THF** : Tétrahydrofuranne

**UV** : Ultraviolet.

## LISTE DES TABLEAUX

Page

<b>Tableau I- 1.</b> Evolution de la production du PVC .....	4
<b>Tableau I- 2.</b> Avantages, inconvénients et domaines d'applications du PVC rigide et plastifié.....	8
<b>Tableau II- 1.</b> Part de marché de différents plastifiants.....	10
<b>Tableau II- 2.</b> Principaux critères chimiques de l'huile de tournesol .....	13
<b>Tableau II- 3.</b> Variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol .....	14
<b>Tableau II- 4.</b> Part du DOP sur le marché des plastifiants.....	16
<b>Tableau IV- 1.</b> Caractéristiques essentielles du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M).....	25
<b>Tableau IV- 2.</b> Les différents produits chimiques utilisés .....	26
<b>Tableau IV- 3.</b> Les différentes formulations réalisées dans lesquelles les additifs ont été Maintenus constantes .....	31
<b>Tableau V- 1.</b> Valeurs de $T_g$ et de la zone de $T_g$ tirées des courbes du $\tan \delta$ des formulations réalisées .....	41
<b>Tableau V- 2.</b> Valeurs de $T_g$ et de la zone de $T_g$ tirées des courbes du module de perte $E''$ des formulations réalisées .....	42
<b>Tableau V- 3.</b> Valeurs de $T_g$ des formulations réalisées.....	43
<b>Tableau V- 4.</b> Valeurs de la zone de $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) des formulations réalisées.....	44
<b>Tableau V- 5.</b> Les principaux pics présents dans le spectre infrarouges et leurs longueurs d'onde.....	46

## LISTE DES SCHEMAS

Page

<b>Schéma I-1.</b> Formule chimique du PVC .....	3
<b>Schéma I- 2.</b> Procédés de l'obtention du PVC .....	4
<b>Schéma I- 3.</b> La formation de doubles liaisons conjuguées après Le départ d'HCl.....	5
<b>Schéma II-1.</b> Action de pénétration du plastifiant entre les chaînes du polymère .....	11
<b>Schéma II- 2.</b> Formule du DOP.....	15
<b>Schéma III-1.</b> La contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) .....	17
<b>Schéma III- 2.</b> L'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ).....	17
<b>Schéma III- 3.</b> Le module d'Young E .....	18
<b>Schéma III- 4.</b> La loi de Beer-Lambert.....	19
<b>Schéma III- 5.</b> La Relation calculant l'angle de contact.....	21
<b>Schéma IV-1.</b> Organigramme présentant la technique utilisée dans l'époxydation de L'huile de tournesol commerciale (HT).....	27
<b>Schéma IV- 2.</b> Structure chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation.....	28
<b>Schéma IV- 3.</b> Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale .	28
<b>Schéma IV- 4.</b> Relation du calcul de l'indice d'oxyrane.....	29
<b>Schéma IV- 5.</b> Organigramme déterminant la partie expérimentale.....	30
<b>Schéma V- 1.</b> Retardation de la dégradation thermique du polymère.....	34
<b>Schéma V- 2.</b> Approches physiques du calcul de $T_g$ en fonction des caractéristiques du mélange .....	45
<b>Schéma V- 3.</b> La différence entre l'inverse de $T_g$ du plastifiant et celle de PVC.....	45

## LISTE DES FIGURES

	Page
<b>Figure III-1.</b> Bilan des tensions interfaciales d'une goutte sur une surface .....	21
<b>Figure III-2.</b> Représentation des pics endothermique et exothermique .....	22
<b>Figure III-3.</b> Transition vitreuse sans relaxation.....	22
<b>Figure III-4.</b> Transition vitreuse avec relaxation .....	23
<b>Figure V-1.</b> Variation du degré de coloration des formulations plastifiées par le système l'huile de tournesol époxydée (HTE) et le Dioctyle phthalate (DOP) .....	35
<b>Figure V-2.</b> Evolution de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP) .....	36
<b>Figure V-3.</b> Evolution de la déformation à la rupture ( $\epsilon_r$ ) des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP) .....	36
<b>Figure V-4.</b> Evolution du module d'élasticité des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP) .....	37
<b>Figure V-5.</b> Evolution de la dureté shore A et D des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP) .....	38
<b>Figure V-6.</b> Variation de la Tan $\delta$ en fonction de la température des formulations à base de PVC plastifiées par le système (HTE/DOP) .....	39
<b>Figure V-7.</b> Variation du module de conservation $E'$ en fonction de la température des formulations à base de PVC plastifiées par le système (HTE/DOP) .....	39
<b>Figure V-8.</b> Variation du module de perte $E''$ en fonction de la température des formulations à base de PVC plastifiées par le système (HTE/DOP).....	40

<b>Figure V-9.</b> Evolution de la température de transition vitreuse $T_g$ (°C) des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP) .....	41
<b>Figure V-10.</b> Thermogrammes de la calorimétrie enthalpique différentielle des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP) .....	42
<b>Figure V-11.</b> Thermogramme du PVC (poudre, plaque), du DOP et de l'HTE .....	44
<b>Figure V-12.</b> Spectres infrarouges a transformée de Fourier des différentes formulations réalisées .....	46
<b>Figure V-13.</b> Spectres UV visible des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP).....	47
<b>Figure V-14.</b> Evolution de l'angle de contact avec l'eau des formulations réalisées .....	49
<b>Figure V-15.</b> Variation de la perte de plastifiant dans l'étuve à T=100°C pendant 7 Jours des formulations réalisées.....	50
<b>Figure V-16.</b> Evolution de la perte du plastifiant dans le méthanol après un mois des formulations réalisées.....	51

## SOMMAIRE

	Page
Dédicaces	i
Remerciements	ii
Liste des abréviations utilisées	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des schémas	v
Liste des figures	vi
Sommaire	viii
Introduction générale	1

### Chapitre I : Généralités sur le PVC

I-1. Le polychlorure de vinyle .....	3
I-1-1. Polymérisation du PVC.....	3
I-1-1-1. Polymérisation en solution.....	4
I-1-1-2. Polymérisation en masse.....	4
I-1-1-3. Polymérisation en émulsion.....	4
I-1-1-4. Polymérisation en suspension.....	5
I-1-1-5. Polymérisation en micro suspension.....	5
I-1-2. Additifs de transformation .....	5
I-1-2-1. Les stabilisants.....	6
I-1-2-2. Les lubrifiants .....	6
I-1-2-3. Les plastifiants .....	6
I-1-2-4. Les charges.....	7
I-1-2-5. Les colorants et les pigments .....	7
I-1-3. Propriétés du PVC.....	7
I-1-3-1. Propriétés physiques .....	7
I-1-3-2. Propriétés mécaniques .....	7
I-1-3-3. Propriétés chimiques.....	7
I-1-4. Applications du PVC.....	8

### Chapitre II : Plastification du PVC

II-1. Plastifiant.....	9
II-1-1. Définition du plastifiant .....	9
II-2. Classification des plastifiants .....	10
II-2-1. Plastifiants primaires.....	10

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

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

III-1. Test de coloration.....	17
III-2. Essai de traction .....	17
III-3. Essai de dureté .....	18
III-4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	18
III-5. Spectroscopie UV-visible .....	20
III-6. Mesure de l'énergie de surface ou tension superficielle.....	20
III-7. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) .....	21
III-8. Analyse Mécanique Dynamique (DMA).....	23
III-9. Test de migration de plastifiant.....	24
III-9-1. Perte de plastifiant dans l'étuve.....	24
III-9-1. Perte de plastifiant dans le Solvant (Méthanol).....	24

## Chapitre IV : Méthodologie Expérimentale

IV-1. Les Produits utilisés .....	25
IV-1-1. Polymère.....	25
IV-1-2. Additifs et solvants.....	26
IV-2. époxydation de l'huile de tournesol.....	27
IV-2-1. Principe de la réaction .....	28
IV-2-2. Montage expérimental.....	28
IV-2-3. Composition des réactifs .....	28
IV-2-4. Mode opératoire .....	29
IV-2-5. Calcul de l'indice d'oxyrane .....	29
IV-3. Préparation des feuilles.....	31
IV-4. Caractérisation des formulations .....	32
IV-4-1. Propriétés Thermiques.....	32
IV-4-1-1. Analyse de la Coloration.....	32
IV-4-2. Propriétés mécaniques .....	32
IV-4-2-1. Essai de traction .....	32
IV-4-2-2. Essai de dureté Shore A et D .....	32
IV-4-3. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	32
IV-4-4. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC).....	33
IV-4-5. Propriétés spectroscopiques .....	33
IV-4-5-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	33
IV-4-5-2. Analyse par spectroscopie UV Visible .....	33
IV-4-6. Mesure de l'énergie de surface (Angle de contact avec l'eau).....	33
IV-4-7. La Perte de plastifiant.....	33
IV-4-7-1. La perte dans l'étuve .....	33
IV-4-7-2. La perte dans le solvant (méthanol) .....	33

## Chapitre V : Résultats et discussions

V-1. Coloration thermique .....	34
V-2. Propriétés mécaniques.....	35
V-2 -1. Essai de traction.....	35
V-2-2. Essai de dureté shore A et D.....	37
V-3. Analyse mécanique dynamique (DMA) .....	38
V-4. Analyse enthalpie différentielle à balayage (DSC).....	42

V-5. Propriétés spectroscopiques .....	45
V-5-1. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier .....	45
V-5-2. Analyse par spectroscopie UV Visible .....	47
V-6. Angle de contact.....	49
V-7. Perte de plastifiant.....	50
V-7-1. Perte de plastifiant dans l'étuve .....	50
V-7-2. Perte de plastifiant dans le solvant (méthanol) .....	51
Conclusion Générale .....	52
Références bibliographiques .....	54
Annexes.	

**Introduction**

**Générale**

## Introduction Générale

Le polychlorure de vinyle ou PVC est l'un des polymères les plus produits au niveau mondial. Son universalité, sa facilité de mise en œuvre, son faible coût lui garantissent encore de nombreuses applications dans la vie courante [1,2].

Les huiles végétales font l'objet d'un intérêt de plus en plus grandissant dans le cadre d'applications industrielles, en raison de la combinaison unique des propriétés avantageuses qu'elles présentent (ressources renouvelables, biodégradables et non toxiques). Parmi celles-ci on peut citer l'huile de tournesol. Elle possède toutes ces propriétés et ouvre à ce type de matériaux un vaste domaine d'application de haute technologie. L'huile de tournesol a été époxydée par un procédé rapide, non polluant et caractérisée par  $^1\text{H}$  NMR. Elle a été utilisée comme stabilisant thermique du PVC et ses performances se sont avérées tout à fait intéressantes [3-5].

Ainsi, l'effort des chercheurs a toujours été orienté vers la recherche et le développement des plastifiants alimentaires qui permettent la transformation du polymère en retardant les phénomènes de migration et de la toxicité. Par conséquent, la solution la plus logique pour éliminer la toxicité du Dioctyle phthalate (DOP) est de remplacer partiellement le DOP par l'HTE.

Le but de notre travail consiste à synthétiser, à caractériser et à étudier le comportement d'un "nouveau" plastifiant local du polychlorure de vinyle, l'huile de tournesol époxydées en remplacement de l'huile de soja époxydée. Cette dernière est largement utilisée dans les formulations à base de PVC, mais présente l'inconvénient d'être importée. Pour cela, l'huile de tournesol a d'abord été époxydée avec un taux d'époxydation de l'ordre de celui atteint avec l'huile de soja époxydée commerciale (6 à 7%).

Il est bien connu que les fonctions époxydées conduisent à un effet de synergie en présence des carboxylates métalliques. Pour cela, l'effet plastifiant de l'huile de tournesol époxydée (HTE) sur la dégradation thermique du PVC a été considéré en présence des stéarates de Ca/Zn (1/1).

Dans le cadre de ce travail, des mélanges (HTE/DOP) de compositions variant de 0 à 60% en poids ont été réalisés. Leurs propriétés thermiques ont été étudiées par échelle de couleur SYNMERO des formulations traitées sur mélangeur à deux cylindres et dans l'étuve à la température 100°C pendant 7 jours.

La variation des propriétés physico-chimiques a été suivie par analyse dynamique mécanique (DMA), par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC), par spectroscopie UV Visible et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Enfin l'influence de l'incorporation d'un plastifiant sur la variation de l'angle de contact et sur la perte de plastifiant.

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

# **Chapitre I**

## **Généralités sur le PVC**

# I- .Généralités sur le Poly chlorure de Vinyle (PVC)

## I-1. Le polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère de commodité d'importance économique majeure puisque sa production mondiale annuelle atteint 26 millions de tonnes. Il est utilisé, comme polymère thermoplastique sous deux formes; l'une rigide, correspond au polymère ne contenant qu'une faible proportion d'additifs, tandis que l'autre, souple, possède une teneur en plastifiant pouvant atteindre 50% [6]. Il est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) [7, 8].

Sa formule chimique est :



Le PVC est l'un des plus vieux polymères synthétiques [9]. L'existence du chlorure de vinyle monomère a été connue en 1838. Il fût obtenu par synthèse pour la première fois par le chimiste français Regnault [10]. Ce fût Bauman qui, en 1872, mit en évidence la tendance du chlorure de vinyle à polymériser sous l'effet des rayons du soleil. Les premiers brevets relatifs à sa synthèse furent déposés en 1912, par le chimiste allemand F. Klatte [9]. De 1927 à 1933, de nombreux brevets sur la polymérisation du chlorure de vinyle furent déposés par les sociétés "Carbide and Carbon Chemical Corp." , Dupont et I. G. Farben [10].

Toutefois, la naissance de l'industrie du PVC proprement dite n'a eu lieu que quelques années avant la deuxième guerre mondiale aux Etats Unis et en Allemagne en même temps [10]. Aujourd'hui, c'est l'un des polymères les plus produits au niveau mondial [8].

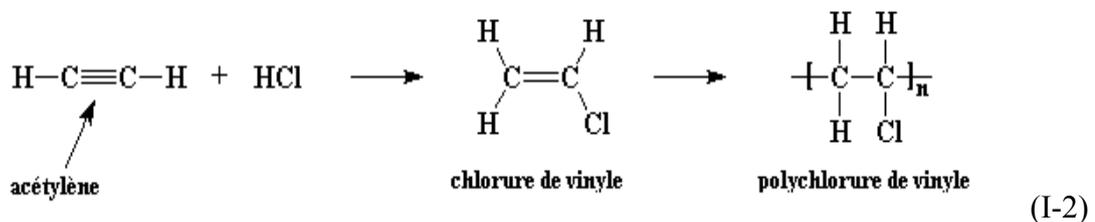
La France compte trois grands producteurs de PVC qui totalisent une production de plus de 1200 kt.

**Tableau-I-1.** Evolution de la production du PVC

Année	1980	1985	1990	1995	2000
Production de PVC (kt)	725	820	1027	1 088	1 260

### I-1-1. Polymérisation du PVC

Le PVC est obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ) au moyen d'un initiateur approprié



Il existe plusieurs procédés de polymérisation du PVC :

#### I-1-1-1. Polymérisation en solution

Le procédé consistait à ajouter au monomère une certaine quantité de solvant dans le quel le polymère est insoluble. On séparait par simple filtration. Le procédé en solution est pratiquement abandonné car il conduit à des polymères de poids moléculaires trop bas [6,8] .

#### I-1-1-2. Polymérisation en masse

La polymérisation en masse est importante sur le plan économique. Ce procédé consiste à utiliser deux réacteurs successifs sous pression, l'un pour une polymérisation du VCM jusqu'à 10% de conversion, qui donne lieu à un début de précipitation ; dans le second réacteur, la polymérisation est poursuivie dans des conditions différentes de façon à favoriser la précipitation de particules de grande porosité et atteindre 25-30% de conversion. Le polymère est récupéré par tamisage et le monomère résiduel recyclé. Le polymère obtenu par le procédé en masse est très pur : le taux de cendres est inférieur à 0,01%. La grosseur est assez régulière : 150 microns environ [6-8].

#### I-1-1-3. Polymérisation en émulsion

Le monomère est émulsionné dans un milieu aqueux comportant un agent tensioactif (ou émulsionnant). La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble. A la fin de la polymérisation, l'émulsion est soit séchée par pulvérisation, soit coagulée par addition

d'un électrolyte, puis filtrée et finalement séchée par vaporisation instantanée. La taille des grains du PVC obtenu par ce procédé peut varier de 15/25  $\mu\text{m}$  jusqu'à 250  $\mu\text{m}$  [8,10].

L'inconvénient du procédé en émulsion est la pollution du produit, en particulier, par l'émulsifiant dont le taux dans la résine est de 2,5 à 3%. Les émulsifiants à caractère basique améliorent la lubrification lors du passage sur les machines de transformation, mais ils influencent la transparence et les propriétés d'isolation électrique de la résine [8,11].

#### I-1-1-4. Polymérisation en suspension

C'est le procédé de fabrication le plus employé, le chlorure de vinyle monomère, très peu soluble dans l'eau, se répartit en fines gouttelettes.

La présence de l'agent de suspension (alcool polyvinylique) évite le rassemblement des gouttelettes du monomère entre elles et le collage des particules de polymères formées. Le PVC est séparé de l'eau par simple filtration. Il est ensuite lavé et séché. Le polymère obtenu par ce procédé est plus pur que celui obtenu par émulsion, le diamètre des grains est de l'ordre de 150 microns [8].

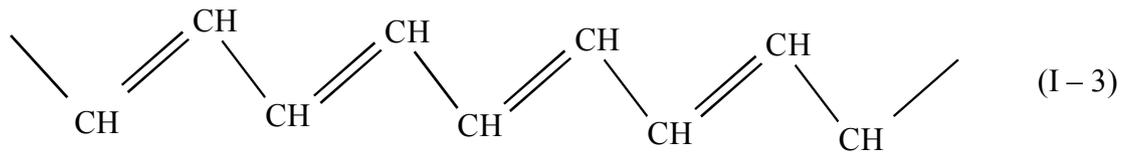
#### I-1-1-5. Polymérisation en micro suspension

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organosoluble préparé à froid par un moyen mécanique puissant est polymérisée à chaud sous agitation lente. Un latex constitué de sphères creuses semblables à celles résultant de la polymérisation en émulsion est obtenu. Après élimination du monomère non transformé, le PVC est séparé par séchage - atomisation [12].

#### I-1-2. Additifs de transformation

Le polychlorure de vinyle se présente sous forme d'une poudre blanche inodore et limpide appelée résine [8]. C'est une matière rigide ayant une stabilité à la chaleur plutôt limitée et une tendance à adhérer aux surfaces métalliques une fois chauffée [13].

Il est également intéressant d'examiner la structure du polychlorure de vinyle lorsque celui-ci est chauffé à 80°C, température à laquelle un départ d'acide chlorhydrique est observé. Le chauffage ne produit pas seulement une modification structurale mais aussi une série de changements de couleur, du jaune clair au jaune foncé, puis à l'orange au marron, pour aboutir au noircissement final [10]. Le départ d'HCl provoque la formation de doubles liaisons conjuguées [9].



Pour aider à la mise en œuvre et à l'amélioration de sa résistance au vieillissement, le PVC doit être formulé avec de nombreux additifs, en particulier, stabilisants, plastifiants, charges et pigments [6].

### **I-1-2-1. Les stabilisants**

Ces produits sont destinés à prévenir l'effet néfaste de la chaleur, de la lumière, de l'oxydation sur la molécule de PVC [14].

Ils sont utilisés pour retarder, ralentir ou inhiber les réactions responsables de l'altération des propriétés du matériau [14].

Le stabilisant idéal devrait être à la fois accepteur d'acide chlorhydrique, anti-oxygène et filtre d'ultraviolets [8].

Les stabilisants les plus utilisés sont [8] :

- Les stabilisants au plomb (stéarate neutre de plomb, phosphite dibasique de plomb,...)
- Les stabilisants à l'étain (dilauryle de dibutyle étain, maléate d'étain,...)
- Les stabilisants mixtes (Ba/Cd, Ba/Zn, Ca/Zn,...).

### **I-1-2-2. Les lubrifiants**

Ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes, suivant la nature de leur action qui est [7,8] :

- Soit d'éviter l'adhérence de la matière plastique aux parois métalliques des machines de transformation.
- Soit de modifier les propriétés rhéologiques des mélanges fondus.

On utilise pour cela des produits à base de cire ; acide stéarique, stéarate et ricinoléate de calcium, stéarate neutre de plomb.

### **I-1-2-3. Les plastifiants**

Ce sont des substances lourdes de volatilité faible dont l'incorporation à un plastique est destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter

sa flexibilité ou son extensibilité. Leur action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse de l'objet plastifié [15].

Les produits suivants sont souvent utilisés [16, 17] :

- Esters de l'acide phtalique.
- Esters de l'acide phosphorique.
- Esters de l'acide adipique.
- Esters de l'acide sébacique.
- Plastifiants polymériques tels que les polyesters.
- Elastomères de synthèse.

#### **I-1-2-4. Les charges**

Les charges sont des adjuvants pulvérulents incorporés aux mélanges pour améliorer leurs propriétés de résistance électrique, résistance aux chocs, tenue à la chaleur. Elles sont utilisées pour réduire le prix de revient des mélanges [7,8]. Parmi les charges on peut citer [18] : Le trioxyde d'antimoine, le Kaolin et la Craie.

#### **I-1-2-5. Les colorants et les pigments**

Ce sont des additifs qui sont incorporés dans le polymère afin de lui conférer un bel aspect par la coloration voulue, certains peuvent jouer aussi un rôle comme protecteur contre les ultraviolets. On peut citer parmi ces additifs [19] :

- Les pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de cobalt, ...)
- Les pigments organiques (azoïques, anthraquinoniques, ...)

### **I-1-3. Propriétés du PVC**

#### **I-1-3-1. Propriétés physiques**

Le PVC est un polymère atactique, donc essentiellement amorphe, son taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15% [19]. La masse volumique des compositions à base de PVC varie en moyenne entre 1 et 2 g/cm<sup>3</sup> à température ambiante. Elle est d'environ 1,4 g/cm<sup>3</sup> pour le mélange non plastifié et 1,2 à 1,3 pour le mélange plastifié [7].

#### **I-1-3-2. Propriétés mécaniques**

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse qui est entre 75 et 80°C. Il présente une excellente résistance à l'abrasion. Il est fragile aux chocs à basses températures (< -10°C) [20]. L'addition de plastifiants

diminue la température de transition vitreuse, ce qui permet de proposer un PVC souple à température ambiante [18,20].

### **I-1-3-3. Propriétés chimiques**

Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable (jusqu'à 60°C) aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés) [17,18].

### **I-1-4. Applications du PVC**

Le polychlorure de vinyle avec ses nombreuses possibilités de formulation, permet d'obtenir une gamme de matériaux couvrant un champ d'applications très étendu, et grâce à la grande variété de ses modes de transformation, on le retrouve dans des emplois très variés dont nous ne citerons que quelques exemples dans le tableau I-1 qui présente également les avantages, les inconvénients et les types d'applications du PVC [18].

**Tableau I-2.** Avantages, inconvénients et domaines d'applications du PVC rigide et plastifié [18].

	<b>PVC rigide</b>	<b>PVC souple</b>
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Rigidité et stabilité dimensionnelle.</li> <li>-Résistance à l'abrasion.</li> <li>-Auto- extingüibilité.</li> <li>-Transparence possible pour qualité suspension ou masse.</li> <li>-Absorption d'eau pratiquement nulle.</li> <li>-Imperméabilité aux gaz et perméabilité relative à la vapeur d'eau (contraire du PE).</li> <li>-Alimentaire.</li> <li>-Bon comportement aux agents chimiques, huiles, graisse, ozone.</li> <li>-Mise en œuvre aisée par extrusion, formage, usinage, soudage HF.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Souplesse comparable au caoutchouc.</li> <li>-Soudage HF aisé.</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Densité relativement élevée.</li> <li>-Fragile à basses températures.</li> <li>-Brunissement aux UV.</li> <li>-Précautions à prendre à l'injection</li> <li>-Mauvaise tenue en présence de carburants.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tenue chimique réduite par l'adjonction de plastifiants.</li> <li>-Nécessité d'antioxydants pour éviter l'oxydation des plastifiants et d'agents de blocage pour éviter la migration des plastifiants.</li> <li>-Non alimentaire.</li> <li>-Collage difficile.</li> </ul>
<b>Applications</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tuyauterie : alimentation et évacuation d'eau.</li> <li>-Bouteilles alimentaires: Eau minérale, huile, vinaigre,...</li> <li>-Profilés : plinthes, fenêtres, volets, portes,...</li> <li>-Canalisations souterraines de gaz.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Revêtement de sol.</li> <li>-Isolation de câbles et fils électriques.</li> <li>-Chaussures et semelles.</li> <li>-Siège d'automobiles, mobilier, bagages, rideaux.</li> <li>-Vêtements imperméables.</li> </ul>

## **Chapitre II**

### **Plastification du PVC**

## II-Plastification du PVC

### II-1. Plastifiant

Les matières thermoplastiques ne sont que très rarement utilisées sans adjuvants. De fait, l'ensemble des propriétés recherchées pour l'objet fini requiert un savant dosage de produits d'additions à action spécifique, l'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est un plastifiant [16].

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

Un plastifiant est un solvant lourd incorporé aux polymères, l'introduire fait détruire les interactions entre les chaînes responsables de la cohésion mécanique [21] ; en vue de faciliter la mise en forme et de réduire la fragilité du produit fini [22]. Ce sont des produits organiques à haut point d'ébullition, et généralement de faible poids moléculaire, les plus courants sont à base d'ester organique. On utilise principalement des phthalates plus de 90%, et d'autres plastifiants, en particulier; les adipates, les trimellitates, les organophosphates, et l'huile de tournesol époxydée, peuvent également être utilisés comme assouplissants dans le PVC. Les quantités de plastifiant ajoutées au polymère varient en fonction des propriétés requises, en fonction de la destination finale du produit, la proportion de plastifiants oscille entre 15 % et 60 % (généralement entre 35 % et 40 % pour la plupart des applications souples) [23]. La bonne compatibilité entre le plastifiant et le PVC est dépend des paramètres de solubilités (soit plus proche  $\Delta\delta \leq 2$ ) [24]. L'utilisation de plastifiants est commode pour améliorer les caractéristiques mécaniques des films, notamment leur souplesse. Il s'agit généralement de composés qui sont miscibles avec le polymère, qui agiraient en bloquant partiellement ou totalement les groupements hydrophiles de celui-ci et provoqueraient l'écartement des chaînes intermoléculaires [25]. Le but d'utiliser un plastifiant est de minimiser les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère [26]. L'ajout du plastifiant fait crier un volume libre dans le polymère qu'il l'occupe après sa incorporation, donc il résultant un abaissement de  $T_g$  (donc facilité de mobilité des chaînes moléculaires et passage de la phase rigide à la phase plastique) [25].

Il existe de nombreuses familles de plastifiants [27] :

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

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

**Tableau II-1.** Part de marché de différents plastifiants [27].

Plastifiant	Part sur le marché des plastifiants (%)	
	Année 1999	Année 2002
DEHP	42	30
DINP/DIDP	35	49
Autres phtalates	15	14
Autres plastifiants	8	7

## II-2. Classification des plastifiants

On peut classer deux types de plastifiant :

### II-2-1. Plastifiants primaires

Ils ont un effet plastifiant permet de l'utiliser seul. On distingue [21]:

- les esters phtaliques.
- les esters phosphoriques.
- et d'autres....

Ces plastifiants en général ont un bon pouvoir gélifiant.

### II-2-2. Plastifiants secondaires

Ces plastifiants possèdent une compatibilité étant limitée avec le Dioctyle de phtalates (DOP), les utilisent à cause de leurs propriétés spécifiques que pour leur effet plastifiant [28].

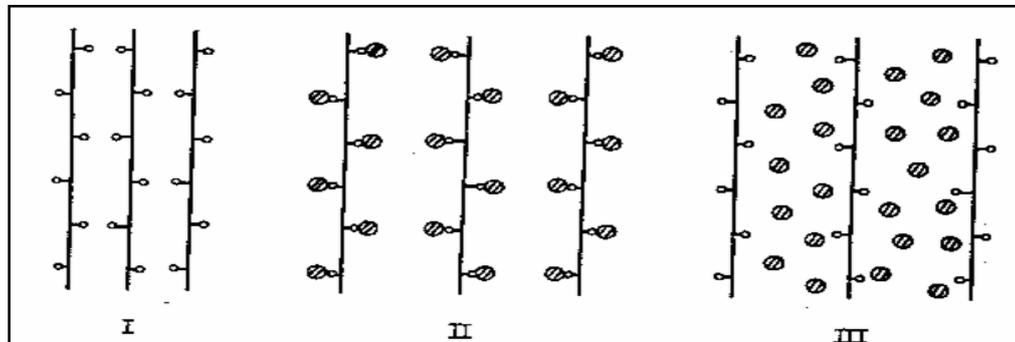
## II-3. Mode d'action des plastifiants

Le mode d'action des plastifiants dépend de leur caractère polaire propre. Les molécules plastifiantes polarisées, ont un caractère dipolaire bilatéral, c'est-à-dire que leurs deux extrémités peuvent interagir avec les dipôles du polychlorure de vinyle (PVC). Au contraire,

les molécules qui possèdent un groupement non polarisable, ne peuvent s'associer physiquement que "d'un côté" aux chaînes de PVC [29].

#### II-4. Mécanisme de plastification

D'après le mode d'action des plastifiants, on distingue deux mécanismes de plastification, le premier, est appelé plastification interne, son effet est d'induire une modification dans la structure chimique à l'intérieur du produit. Le deuxième mode de plastification dit externe peut se réaliser de deux façons : soit, le plastifiant se lie au polymère au niveau des sites spécifiques en provoquant un écartement des chaînes macromoléculaires, soit il induit un écartement stérique des molécules sans interagir spécifiquement avec les chaînes de la macromolécule. Le schéma suivant illustre les différents modes de plastification [25]:



I : Polymère seul (rigide).

II: Pénétration du plastifiant entre les chaînes du polymère.

III : Système polymère/plastifiant (combinaison finale).

**Schéma II-1.** Action de pénétration du plastifiant entre les chaînes du polymère.

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

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

Les plastifiants possèdent généralement au moins un groupement polaire, qui est souvent de type fonction ester. Des groupements contenant des atomes de phosphore ou de soufre sont bien compatibles avec le PVC [30].

D'après Champetier. G [31], les plastifiants externes se divisent en deux groupes suivant la manière dont ils sont liés aux macromolécules :

- Les plastifiants par combinaison moléculaire, se fixent sur les chaînes macromoléculaires, à la faveur des interactions entre certaines de leurs groupements fonctionnels et les groupements fonctionnels latéraux des macromolécules.
- Les plastifiants par insertion moléculaire se trouvent seulement emprisonnés entre les chaînes macromoléculaires, ou ils sont introduits à la faveur d'un tiers – solvant qui a gonflé préalablement le polymère, et ou ils demeurent après l'évaporation de ce tiers solvant [1].

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

Il est possible de réaliser une plastification interne en greffant sur les chaînes des substituants latéraux volumineux, ou en effectuant une modification au niveau de la chaîne principale par une limitation des interactions, tout cela s'effectue par copolymérisation [31].

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

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

Ces produits sont principalement utilisés comme coadjuvant dans les systèmes de stabilisation thermique des mélanges de PVC plastifié [16].

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

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

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

##### ➤ Origine végétale :

Il s'agit des huiles et des margarines.

##### ➤ Origine animale :

Il s'agit du crème, beurre de la graisse de bœuf ou d'oie....etc. [31].

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

Ce sont des corps insoluble dans l'eau possédant une densité inférieure à (1) [32].

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

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

- De triglycérides à raison de 95 à 98 %.
- De constituants « mineurs » tels que [31]:
  - ❖ Les stérols
  - ❖ Des colorants naturels,
  - ❖ Des vitamines
  - ❖ Les acides gras libres,
  - ❖ Les mono et diglycérides,
  - ❖ Les phospholipides,
  - ❖ Les tocophérols.

## II-5-2-Huile de tournesol

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

- **Caractéristiques physiques** [33].
  - Point de fusion =  $-16^{\circ} / 18^{\circ}$
  - Densité à  $20^{\circ} \text{C}$  = 0,925
  - Viscosité (CST) à  $20^{\circ}\text{C}$  = 55 – 61.
- **Caractéristiques chimiques**

L'huile de tournesol est un mélange composé à 95 % de triglycérides (formule  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) et 5% d'acides gras libres, de stérols, de cires et de diverses impuretés. C'est une huile di-insaturée (dite semi-siccative) caractérisée par un indice d'iode de 132 et d'acidité de 0,05 [33,34].

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

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

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

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

## II-6. Phthalates

Les phthalates forment un groupe de substances chimiques produites en très grandes quantités. Ils entrent dans la fabrication de nombreux plastiques et produits de consommation, où ils sont employés comme additifs. Le groupe des phthalates comprend entre autres le di (2-éthylhexyl) phthalate (DEHP), le dibutyle phthalate (DIBP), le di (iso-nonyl) phthalate (DINP) et le di (iso-decyl) phthalate (DIDP). Le DEHP, le Dioctyle phthalate est le plus largement utilisé [35].

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

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

### II-6-2. Phthalate OXO

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

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

### II-6-3. Dioctyle phthalate (DOP)

#### II-6-3-1. Définition et caractéristiques principales

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

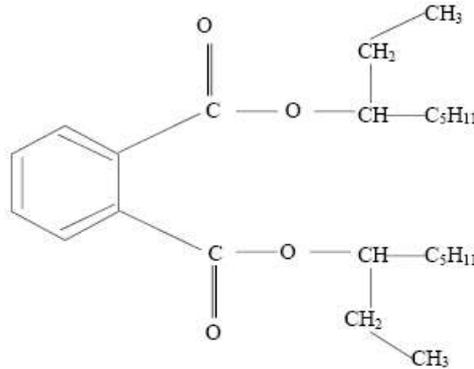


Schéma II-2. Formule du DOP

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

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

#### Remarque:

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

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

- Solubilité dans l'eau : 0,3 mg/L à 25 °C, hydro solubilité faible
- Volatilité : 6,45 ;(10-6) mmHg à 25 °C, volatilité faible [36].

#### II-6-3-3. Utilisations

Plus de 95 % du DEHP consommé est employé comme plastifiant dans l'industrie des Polymères, et plus particulièrement dans la production de produits intermédiaires ou finis en PVC souple. Très apprécié pour les propriétés mécaniques qu'il confère au PVC et pour la

facilité de sa transformation, il présente un très bon rapport qualité prix. Il est considéré depuis plus d'une trentaine d'années comme le produit standard du marché des plastifiants. La part qu'il occupe sur ce marché est cependant en décroissance [37,38].

**Tableau II-4.** Part du DEHP sur le marché des plastifiants [37].

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

Cette évolution pourrait néanmoins s'atténuer à la suite des récentes clarifications sur les risques pour la santé liés à cette substance [37,38].

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

La part restante du DEHP consommé (< 5 %) trouve des applications diverses liées aux matériaux non polymères : peintures, encres, laques, vernis, colles, adhésifs, céramiques à application électrique, fluides diélectriques, papier [37].

# **Chapitre III**

## **Méthodes de caractérisation utilisées**

### III. Méthodes de caractérisation utilisées

#### III-1. Test de coloration

La détermination du degré de coloration a été effectuée à l'aide de l'échelle de couleurs SYNEMERO qui a été développée par OSCKAY et coll [39].

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

#### III-2. Essai de traction

Des éprouvettes sous forme d'haltères de type HI (voir annexe I) normalisées sont testées à l'aide d'une machine de traction selon la norme NF ISO 037 [40].

L'appareil utilisé est équipé d'un dynamomètre et de deux mâchoires servant à la fixation de l'éprouvette. L'une est fixe et l'autre se déplace à une vitesse constante. Cette machine est assistée d'un micro-ordinateur.

Les éprouvettes sont soumises à une force de traction  $F$  à vitesse constante (vitesse de la traverse), dans le sens de la longueur, jusqu'à une rupture éventuelle (cas généralement observé). La courbe

$F = f(\Delta L)$  est tracée, et le test nous permet de mesurer la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ), l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ), le module d'Young ( $E$ ) et l'énergie absorbée à la rupture ( $e_r$ ) [40] :

- La contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ )

$$\sigma_r = F / S \quad \text{(III -1)}$$

Où :

$\sigma_r$  : La contrainte à la rupture (Pa).

$F$  : La force appliquée (N).

$S$  : L'aire de la section droite (épaisseur x largeur) ( $\text{mm}^2$ ).

- L'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ )

$$\epsilon_r = (L-L_0) / L_0 \cdot 100 \quad (\text{III -2})$$

Où :

$\epsilon_r$  : L'allongement à la rupture (%).

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

$L_0$  : La longueur initiale de l'éprouvette.

- Le module d'Young E

$$E = (\sigma / \epsilon) \cdot 100 \quad (\text{III -3})$$

### III-3. Essai de dureté

La dureté est la résistance d'une pièce à la pénétration d'un cône pointu (Shore D), ou d'un cône tronqué (Shore A). La face de l'éprouvette doit être plane, elle peut avoir une forme carrée, rectangle ou disque, l'épaisseur sera d'au moins 5 mm pour la détermination de la dureté Shore A, et d'au moins 3 mm pour celle de la dureté Shore D.

Un duromètre Shore comporte essentiellement les parties suivantes [41] :

- Un pied presseur, percé d'un trou de 2,5 à 3,5 de diamètre, centré au moins de 6 mm des bords du pied.
- Un pénétreur, constitué d'une barre d'acier trempé de diamètre compris entre 1,10 et 1,40 mm.
- Un appareil indicateur, permettant de lire directement la valeur de l'enfoncement du pénétreur au-delà de la face inférieure du pied presseur sur une échelle de zéro, pour la pénétration maximale de  $2,5 \pm 0,04$  mm pour une pénétration nulle obtenue en plaçant le pied presseur et le pénétreur en contact intime avec un morceau de verre plat.

### III-4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire [42]. En fait, le domaine qui présente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  [43].

La principale fonction des spectres infrarouges est de caractériser, d'une manière qualitative ou quantitative les groupements fonctionnels dans les molécules [44].

Les fréquences de rayonnement absorbé en infrarouge sont reliées aux fréquences de vibration et de rotation des groupements fonctionnels [43].

La loi la plus simple d'absorption du rayonnement est la loi de B er-Lambert [45].

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l = \log I_0 / I \quad (\text{III-4})$$

O  :

A : Absorbance

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

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

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

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

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

La spectroscopie IRTF est une spectroscopie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été "codé" par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interferogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformée de Fourier à partir de l'interferogramme [45]. C'est une méthode rapide, directe et non destructive, qui nécessite de petites quantités d'échantillons.

Elle permet d'avoir des informations aussi bien sur la structure physique que chimique des produits à analyser comme par exemple [43, 45] :

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

### **III-5. Spectroscopie UV-visible**

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse beaucoup moins sensible que la spectroscopie infrarouge. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres UV-

visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons.

Les principales applications de la spectroscopie UV-visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et l'analyse du vieillissement des polymères abordée sur un plan qualitatif (identification des chromophores par exemple: dans le cas de la dégradation thermique du PVC, la spectroscopie UV-visible est utilisée afin d'étudier la distribution des polyènes formés) ou purement quantitatif (mesure du jaunissement) [45]. Le domaine des UV rejoint celui de la lumière visible pour l'œil humain à  $\lambda = 400$  nm; en raison d'effets biologiques différents, ce domaine est subdivisé en UV-A (400 – 320 nm), UV-B (320 – 280 nm) et UV-C (280 – 10 nm) [43].

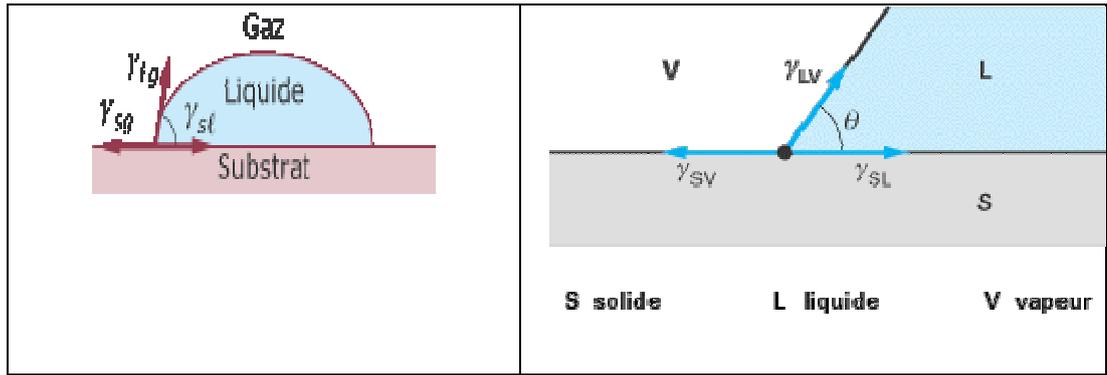
Le principe du spectrophotomètre UV visible sur le plan optique est voisin de celui du spectrophotomètre IR en mode dispersif: il correspond schématiquement à l'ensemble formé par une source lumineuse, un système dispersif et un détecteur [45].

### **III-6. Mesure de l'énergie de surface ou tension superficielle.**

Cette méthode consiste à déposer une goutte de liquide (dans la plupart des cas de l'eau) sur la surface de la membrane. La mouillabilité de la surface est alors caractérisée par l'angle de contact  $\theta$  formé par la surface solide et la tangente à la surface liquide au point de raccordement. Par convention, on mesure cet angle à l'intérieur du liquide (figure IV-14 ). L'appareil utilisé est du Type "digidrop". La détermination de l'angle de contact se fait alors directement à partir de l'image vidéo de la goutte posée sur le solide. On considérera le solide parfaitement mouillable par le liquide (soit hydrophile si le liquide est de l'eau) si  $\theta = 0$ , plus ou moins mouillable si  $\theta < \pi/2$ , plus ou moins non mouillable (soit hydrophobe si le liquide est de l'eau) si  $\theta > \pi/2$ .

#### **Principe :**

Le principe consiste à mesurer l'angle de contact  $\theta$  que forme une goutte d'eau avec la surface de l'échantillon (figure III-1). On distingue alors trois milieux : le gaz (atmosphère), la goutte liquide et le substrat. Il existe trois tensions interfaciales : substrat-gaz ( $\gamma_{sg}$ ), liquide-substrat ( $\gamma_{ls}$ ) et liquide-gaz ( $\gamma_{lg}$ ), ces trois tensions sont régies théoriquement par l'équation proposée par Young :



**Figure III-1.** Bilan des tensions interfaciales d'une goutte sur une surface.

### Mode opératoire

On dépose la goutte d'eau en plusieurs endroits sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une microseringue pour obtenir un résultat statistique avec une erreur de l'ordre du degré. L'image de la goutte est récupérée par une caméra CCD et sa netteté est réglée en fonction de l'ombre de la goutte sur la surface. Un logiciel de traitement d'image calcule l'angle de contact défini en schéma IV-4. Pour établir ce que vaut l'angle de mouillage, faisons un (zoom) sur le voisinage de la ligne de contact, ligne où se rencontrent les trois phases solide, liquide et vapeur. La ligne de contact est le point de terminaison de trois interfaces et, à cet endroit, chaque tension agit de manière à réduire la surface de l'interface correspondante. Ces forces sont représentées schéma III- 5.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (\text{III -5})$$

### III-7. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) est la technique la plus courante pour la caractérisation des polymères [46]. Dans cet appareil, le flux de chaleur (puissance thermique) de l'échantillon est mesuré en fonction du temps ou de la température de cet ensemble programmé, dans une atmosphère contrôlée [47].

En pratique, on mesure la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset référence (celui-ci est généralement vide, mais peut aussi contenir un matériau inerte thermiquement dans le domaine de température étudiée) [47]. Pour les applications classiques de cette technique, on peut citer [46]:

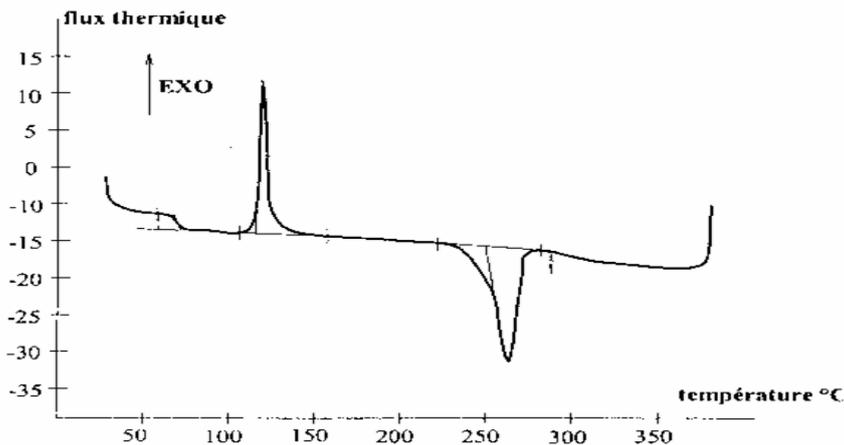
- La détermination de la température de transition vitreuse ;

- Les mesures de taux de cristallinité ;
- La détermination de la température de fusion ;
- Les mesures de taux de polymérisation ;
- Le suivi de la dégradation des polymères.

L'avantage de cette technique réside surtout dans le fait qu'elle est rapide et nécessite peu de produit. Cependant, pour être précise, elle demande beaucoup de soins lors de la préparation et de la mise en place des échantillons [47].

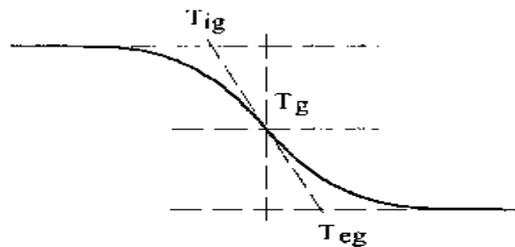
Sur un thermogramme (DSC), on distingue deux types de phénomènes :

- 1- Les phénomènes endothermiques : fusion, transition vitreuse, évaporation ...
- 2- Les phénomènes exothermiques : cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation, Conventionnellement, on oriente les pics endothermiques vers le bas



**Figure III-2.** Représentation des pics endothermique et exothermique.

Pour la détermination de la température de transition vitreuse, c'est la méthode des parallèles qui est utilisée. La température de transition vitreuse  $T_g$  est obtenue par l'intersection de la ligne médiane entre les deux lignes de base (voir figure III-3 ci-après) :



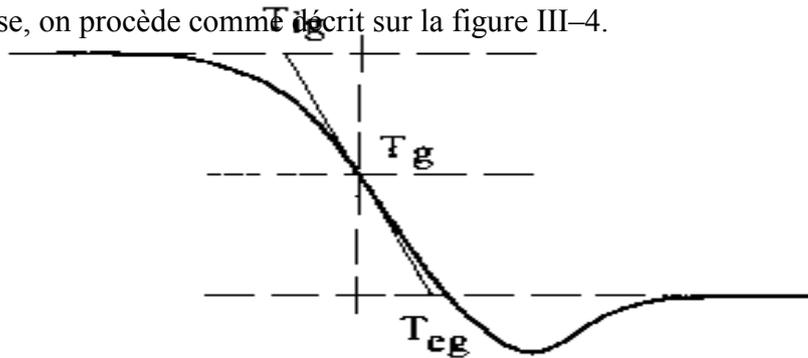
**Figure III-3.** Transition vitreuse sans relaxation

La température de début de transition  $T_{ig}$  est donnée par l'intersection de la ligne de base (avant la transition) avec la tangente au point d'inflexion (ligne de la plus grande pente).

La température de fin de transition  $T_{eg}$  est donnée par l'intersection de la ligne de base (après transition) avec la tangente au point d'inflexion.

La température conventionnelle de transition vitreuse  $T_g$  est obtenue par l'intersection de la courbe et de la ligne médiane entre les deux lignes de base.

Si l'échantillon présente un phénomène de relaxation avant ou après la transition vitreuse, on procède comme décrit sur la figure III-4.



**Figure III-4.** Transition vitreuse avec relaxation.

Les températures de transition vitreuses ( $T_g$ ) ont été mesurées à l'aide d'un appareil de type SETARAM DSC 131 système. Pour cela, une quantité de 5 mg environ a été prélevée de chaque mélange non purifié à analyser et mise dans un creuset. Chaque échantillon est chauffé à 30°C pendant 5 minutes puis à 180°C avec une vitesse de chauffage constante de 10°C/minutes et enfin refroidissement à 30°C avec une vitesse de 30°C/min. Le gaz vecteur est l'azote.

### III-7. 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 marque "TA instruments" type "DMA 2980". Cet appareil permet de mesurer le module de stockage ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ), ainsi que le coefficient d'amortissement (facteur de perte)  $\tan \delta = E''/E'$ . Les propriétés ont été obtenues en utilisant une déformation de 5%, pour des températures allant de -100°C à 120°C à 1°C/min et fréquence de 1 Hz. Les dimensions des échantillons sont de 20 mm X 8 mm X 1 mm.

### **III-8. Test de migration de plastifiant**

#### **III-8-1 Perte de plastifiant dans l'étuve**

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

#### **III-8-1 Perte de plastifiant dans le Solvant (Méthanol)**

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

**Chapitre IV**  
**Méthodologie Expérimentale**

## IV. Méthodologie Expérimentale

### IV-1. Les Produits utilisés

#### IV-1-1. Polymère

Dans cette étude on a utilisé le polychlorure de vinyle (PVC 4000 M). C'est un produit commercialisé par l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda. (PVC 4000M) est un polymère thermoplastique, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau suivant [48] :

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

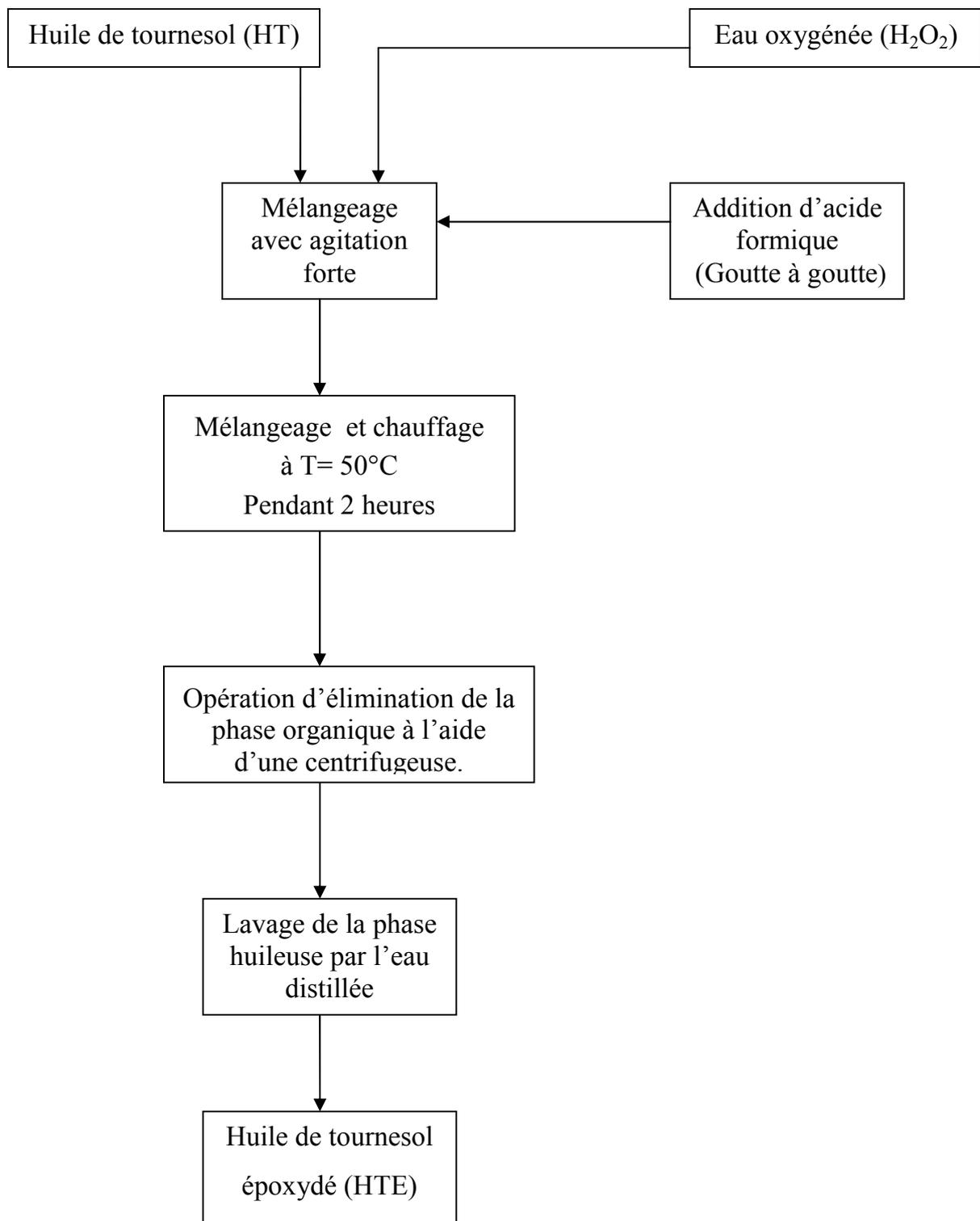
<b>Caractéristique</b>	<b>Unité</b>	<b>Spécification</b>	<b>Méthode de mesure</b>
<b>Aspect</b>	-	Poudre blanche	-
<b>Valeur K</b>	-	65 à 67	-
<b>Degré de Polymérisation</b>	-	970 à 1070	-
<b>Viscosité propre</b>	Cs	0,89 à 01,95	ASTM D – 1243-58T
<b>Matière Volatile</b>	%	0,2	-
<b>Densité apparente</b>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

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

Tableau IV-2. Les différents produits chimiques utilisés

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

## IV-2. Epoxydation de l'huile de tournesol



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



#### **IV-2-4. Mode opératoire**

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

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

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

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

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

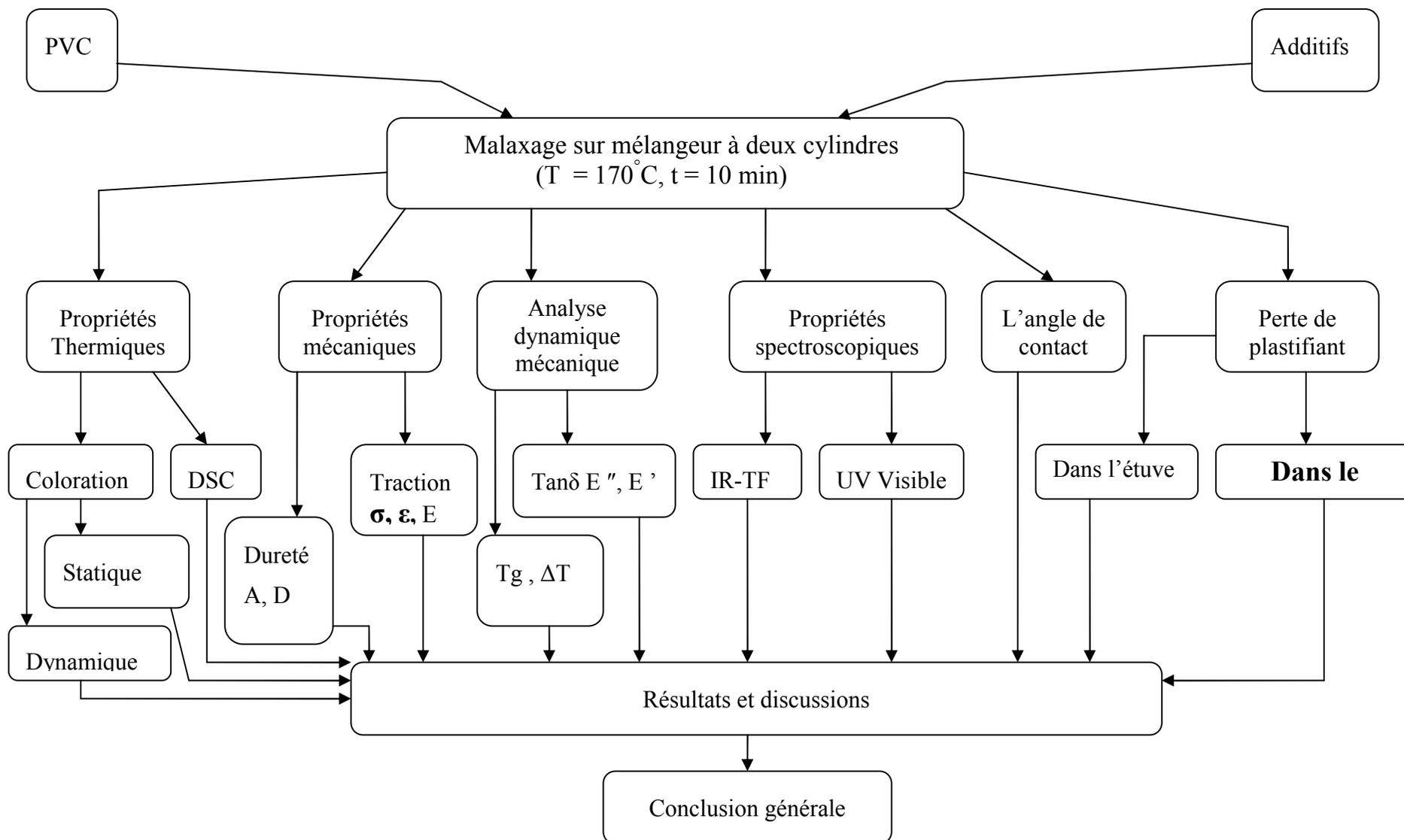
Avec la relation suivante on calcule l'indice d'oxyrane :

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

N : normalité 0,15N.

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

m : la masse d'HTE utilisée.



Schémas IV-5 : Organigramme déterminant la partie expérimentale

### IV-3. Préparation des feuilles

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

- La température de mise en œuvre (de mélangeage) est de 170°C.
- L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydé (HTE) est de 5,4%.

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

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

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

## **IV-4. Caractérisation des formulations**

### **IV-4-1. Propriétés Thermiques**

#### **IV-4-1-1. Analyse de la Coloration**

- Sur mélangeur à deux cylindres (Coloration dynamique)

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

- Des plaques traitées dans l'étuve

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

### **IV-4-2. Propriétés mécaniques**

#### **IV-4-2-1. Essai de traction**

Les courbes contrainte- déformation en mode traction ont été obtenues par la machine (Model instron 1011) à la vitesse de 20 mm/min.

#### **IV-4-2-2. Essai de dureté Shore A et D**

La dureté est définie par la résistance d'une pièce à la pénétration d'un cône pointu (Shore D) et aussi d'un cône tronqué (Shore A). La dureté shore A et D ont été utilise par l'utilisation de la norme ISO 7619 et l'appareil du type : (Zwick 7206 Hardness Tester).

#### **IV-4-3. Analyse mécanique dynamique**

Les expériences ont été obtenus sur une machine : TA instruments DMA 2980. Les éprouvettes sous forme de films testés en mode de tension dans l'intervalle de -50 à 130°C et à la fréquence de 1 Hz.

Dans ce test on doit étudier la différence de phase  $\tan\delta$ , le module de perte  $E''$  et celui de la conservation  $E'$ , et on fait extraire la température de transition vitreuse d'après  $\tan\delta$  et  $E''$  et ses domaine de changement  $\Delta T$  (°C).

#### **IV-4-4. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC)**

L'appareil utilisé est du type: TA instrument system. Les mesures ont été effectuées sous azote à la vitesse de 10°C/minute de -100 jusqu'à 150°C. Pour éliminer l'histoire thermique sur la détermination de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), un cycle de préchauffage refroidissement a été utilisé.

#### **IV-4-5. Propriétés spectroscopiques**

##### **IV-4-5-1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

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

##### **IV-4-5-2. Analyse par spectroscopie UV Visible**

Les spectres UV Visible des échantillons ont été obtenus par utilisation des films à l'aide du spectrophotomètre du type : UNICO-Logiciel vision 32-v1-10.

##### **IV-4-6. Mesure de l'énergie de surface (Angle de contact eau)**

L'angle de contact a été mesuré à la température ambiante par l'utilisation de la méthode de la goutte avec un instrument du type : GBX instrument digidrop. L'angle de contact d'une goutte de 4  $\mu\text{l}$  a été évalué par analyse de l'image prise par une camera digital.

##### **IV-4-7. La Perte de plastifiant**

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

###### **IV-4-7-1. La perte dans l'étuve**

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

###### **IV-4-7-2. La perte dans le solvant (méthanol)**

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

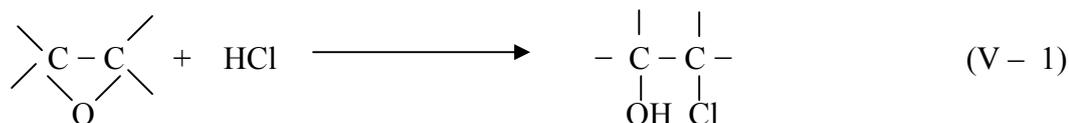
**Chapitre V**  
**Résultats et discussions**

## V- Résultats et discussions

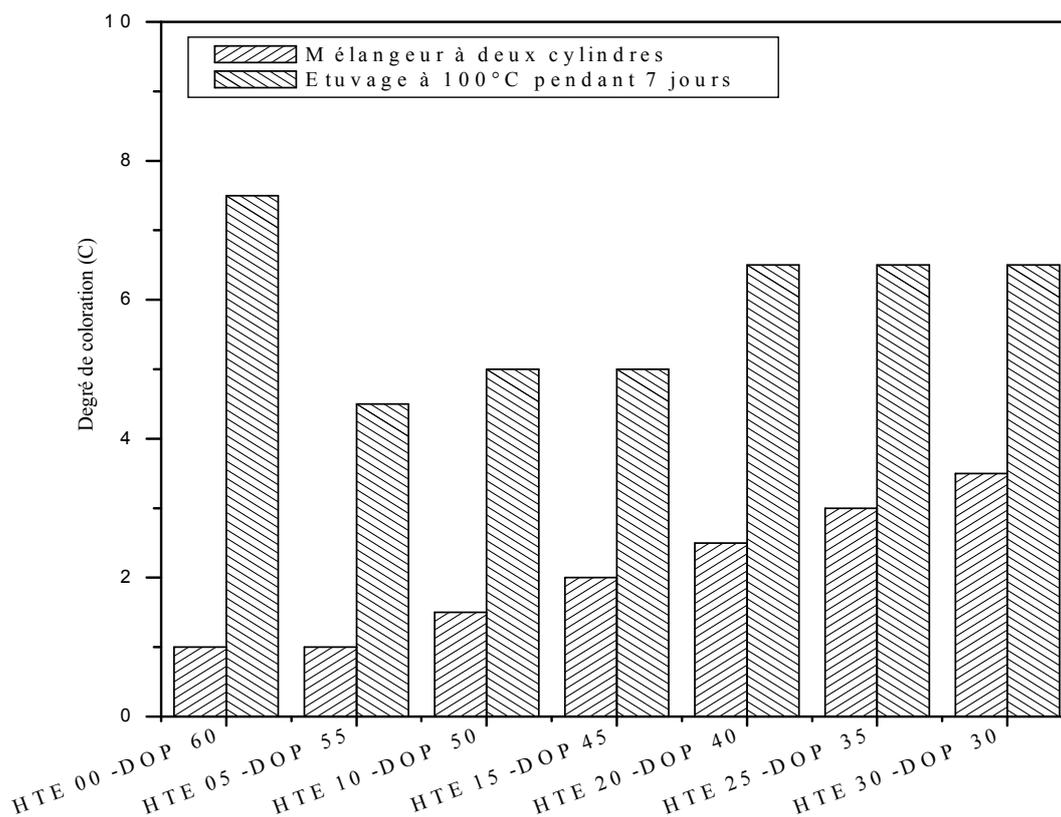
### V-1. Coloration thermique

Des essais préliminaires sur les feuilles à base de PVC plastifiées, traitées sur le mélangeur à deux cylindres, ensuite dans l'étuve à 100°C pendant 7 jours, sont évaluées du point de coloration thermique par l'utilisation de l'échelle de couleurs SYNMERO [39]. La figure V-1 montre la variation du degré de coloration des formulations à base de PVC plastifiées par l'huile de tournesol époxyde (HTE) et le Dioctyle phthalate DOP, dont la composition du système plastifiant (HTE/DOP) est : (00/60, 05/55, 10/50, 15/45, 20/40, 25/35, 30/30). La figure V-1 montre clairement que l'addition de l'huile de tournesol époxydée au plastifiant du type Dioctyle phthalate (DOP) dans les formulations à base de PVC retarde l'apparition de la coloration jusqu'au degré 2 dont la composition HTE/DOP est 15/45. Au-delà de cette composition le degré de coloration augmente graduellement. Sur la même figure, nous avons aussi représenté le degré de coloration des mêmes formulations traitées dans l'étuve à 100°C pendant 7 jours. L'ajout de l'HTE diminue le degré de coloration, il diminuât de 7,5 jusqu'à 5 quand la composition HTE/DOP varie de 00/60 à 15/45 respectivement. L'HTE agit comme retardateur de l'apparition de la coloration à l'état statique ou dynamique.

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



Le groupement époxyde joue le rôle d'absorbeur d'HCl pour retarder la dégradation thermique du polymère et aussi pour minimiser l'apparition de la couleur. Ce phénomène est en accord avec ceux obtenus par Grenspan et Gall [49].



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

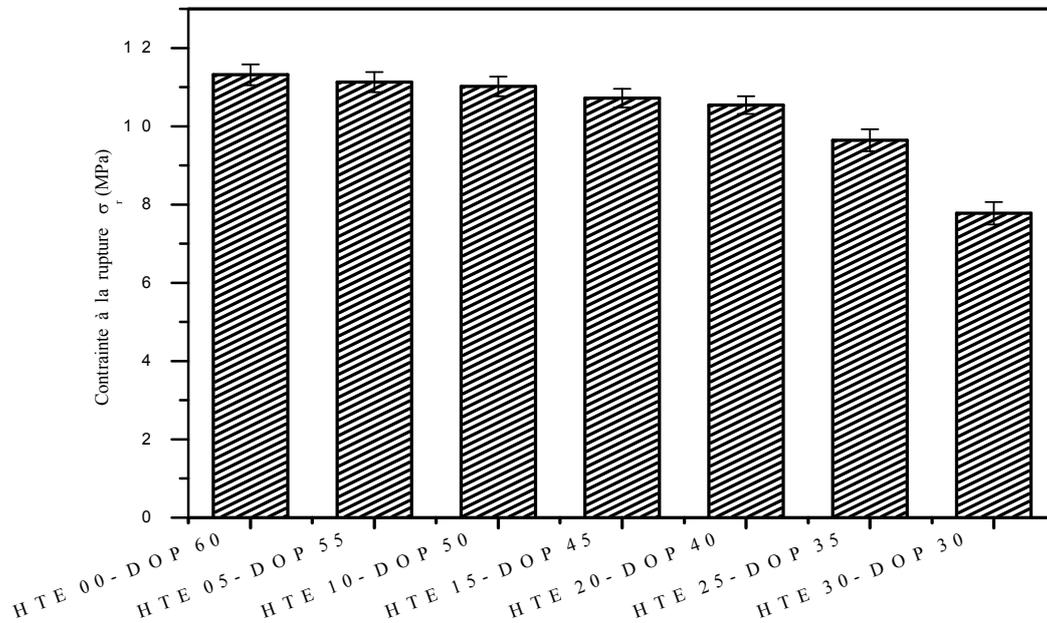
Donc on peu dire que la plastification du PVC par l'HTE combinée avec le DOP provoque une retardation de la coloration; cela est clair par la diminution du degré de coloration surtout lorsque l'HTE est utilisée à des quantités inférieures à 20 pcr.

## V-2. Propriétés mécaniques

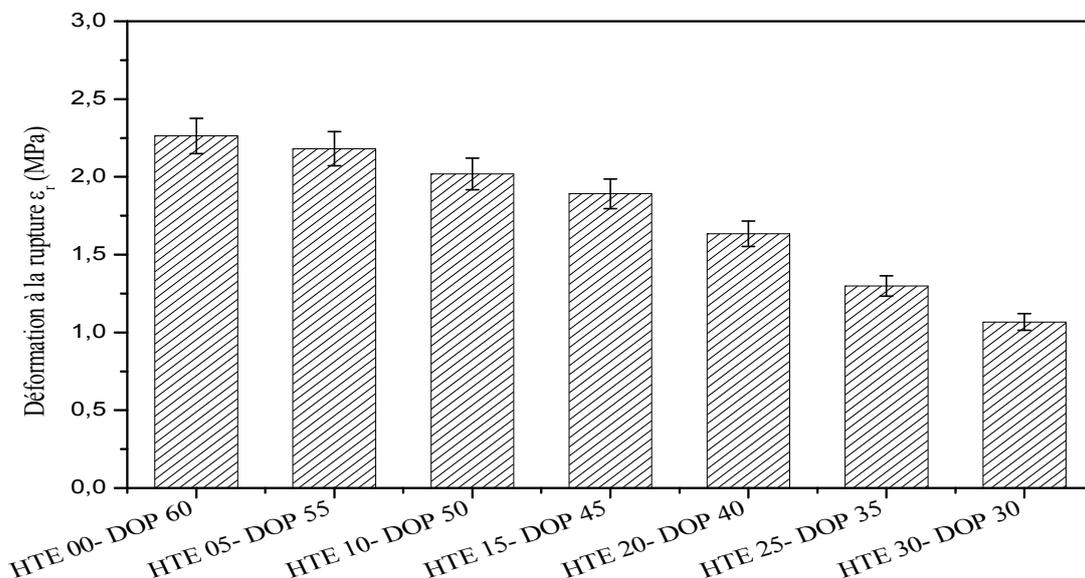
### V-2 -1. Essai de traction

Les résultats présentés dans cette partie sont obtenus par calcul de la moyenne des mesures sur cinq essais reproductifs. Les figures V-2, V-3 et V-4 représentent respectivement l'évolution de la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture et le module d'élasticité des formulations à base PVC plastifiées par le système plastifiant (HTE/DOP). L'ajout de l'HTE jusqu'à 15% dans le système plastifiant maintient presque la même contrainte à la rupture. Au delà de cette concentration la contrainte à la rupture chute jusqu'à une valeur de 2/3 lorsque la concentration est 30%. La déformation à la rupture ( $\epsilon_r$ ) des formulations plastifiées par le système : l'huile de tournesol époxydée (HTE) et le

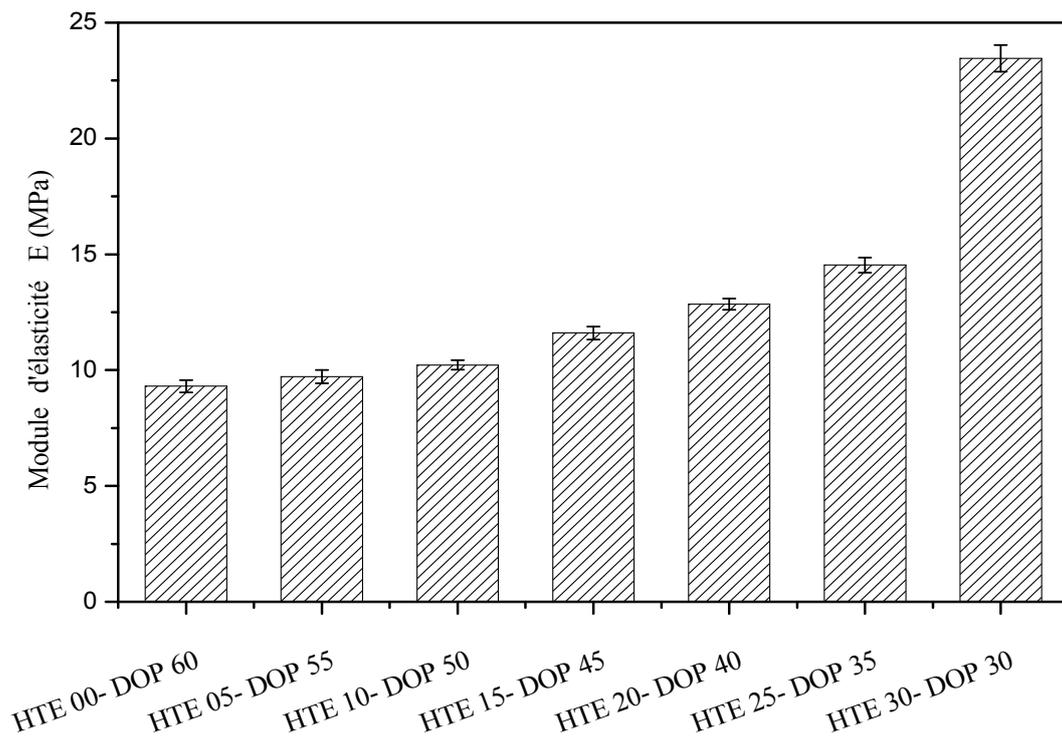
dioctyle phthalate (DOP) diminue proportionnellement avec l'incorporation de l'HTE dans le système. Le module d'élasticité des formulations plastifiées est maintenu presque constant jusqu'à 15 pcr, ensuite il augmente jusqu'au double pour 30 pcr en HTE dans le système (HTE/DOP).



**Figure V-2.** Evolution de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP).



**Figure V-3.** Evolution de la déformation à la rupture ( $\epsilon_r$ ) des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP).

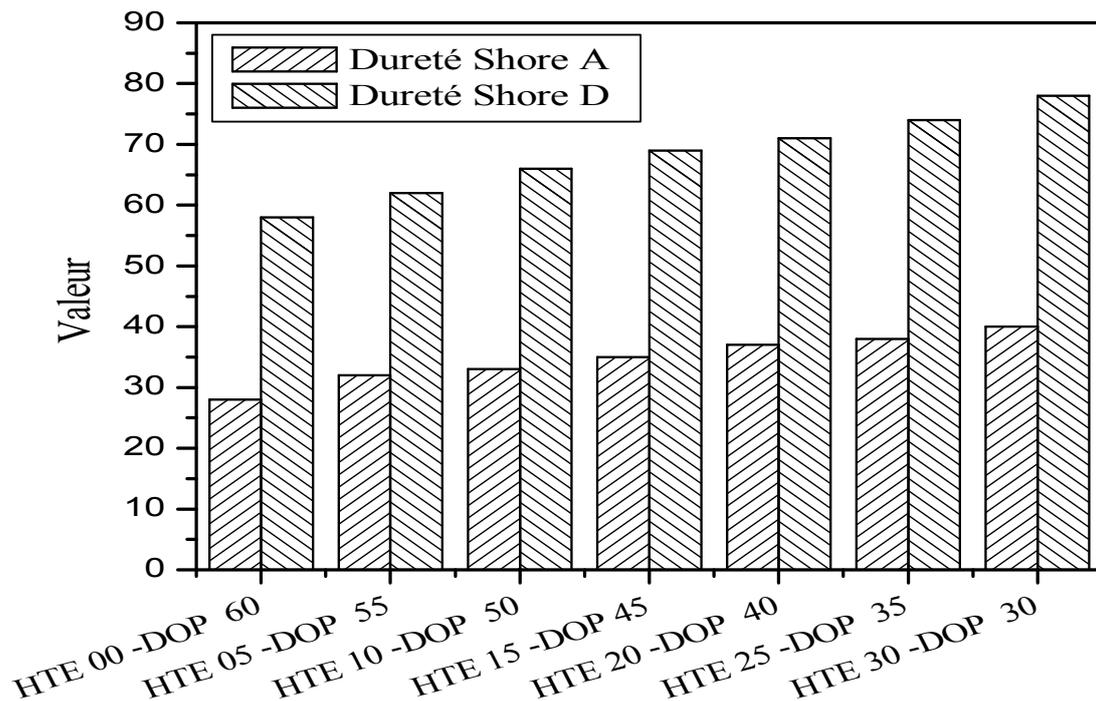


**Figure V-4.** Evolution du module d'élasticité des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP).

L'effet de l'huile de tournesol époxydée en combinaison avec DOP dans le système plastifiant jusqu'à un taux de 15%. Au-delà de ce taux, les échantillons plastifiés deviennent rigides peu à peu d'un échantillon à l'autre (avec l'augmentation du taux de l'HTE et la diminution du celui de DOP).

#### V-2-2. Essai de dureté shore A et D

La Figure V-5 représente l'évolution de la dureté shore A et D des formulations à base de PVC plastifiées avec le système (HTE/DOP). Elle montre que la valeur de la dureté A ou D augmente avec la diminution du taux de DOP et avec l'augmentation d' HTE dans le système plastifiant. Nous pouvons diviser le système plastifiant en deux parties. L'une avec le taux d'HTE inférieur ou égal à 15%, l'autre de 15 à 30%. La performance de l'HTE est très marquée dans le cas où elle est utilisée dans le système avec la proportion HTE/DOP (15/45). Plus que l'HTE dépasse la concentration de 15% et le DOP décroît de 45%, les échantillons deviennent rigides et cassants.



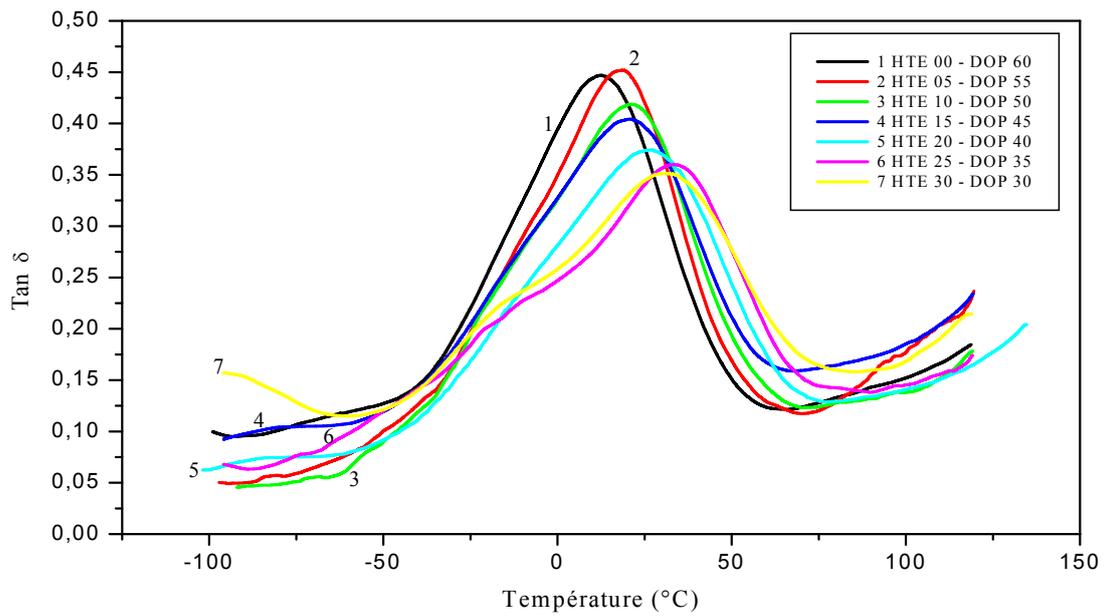
**Figure V-5.** Evolution de la dureté shore A et D des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP).

### V-3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les résultats présentés ci-après ont été obtenus en tension sur des plaques dans la gamme de température de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $+120^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , à la pulsation d'une fréquence et avec une amplitude de déformation dynamique 0,5%. Les figures V-6, V-7 et V-8 représentent respectivement la variation de  $\tan \delta$ , le module de conservation ( $E'$ ) et le module de perte ( $E''$ ) des différentes formulations réalisées à base de PVC plastifié par le système HTE/DOP.

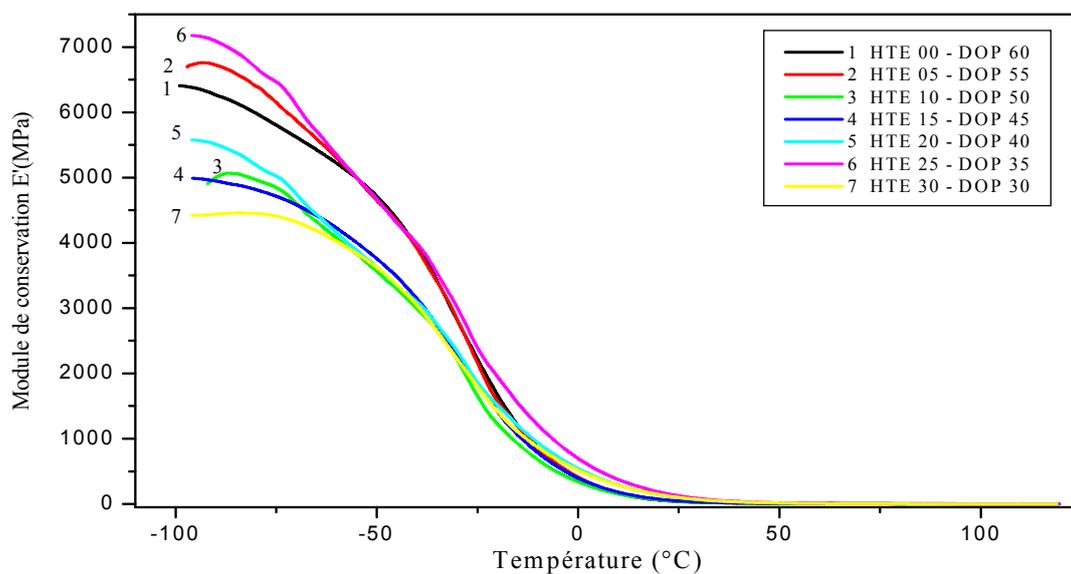
Le module de conservation  $E'$  est la réponse élastique du matériau. Le module de dissipation d'énergie (de perte) ( $E''$ ) représente la réponse visqueuse du matériau à une sollicitation dynamique externe. Le facteur de perte de  $\tan \delta$  indique la pondération entre la phase élastique et la phase visqueuse de la structure du polymère.

Nous remarquons que le PVC plastifié avec le DOP seul présente la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) la plus basse. Plus le taux d'HTE augmente dans le système (HTE/DOP) plus la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) tend vers des valeurs élevées.



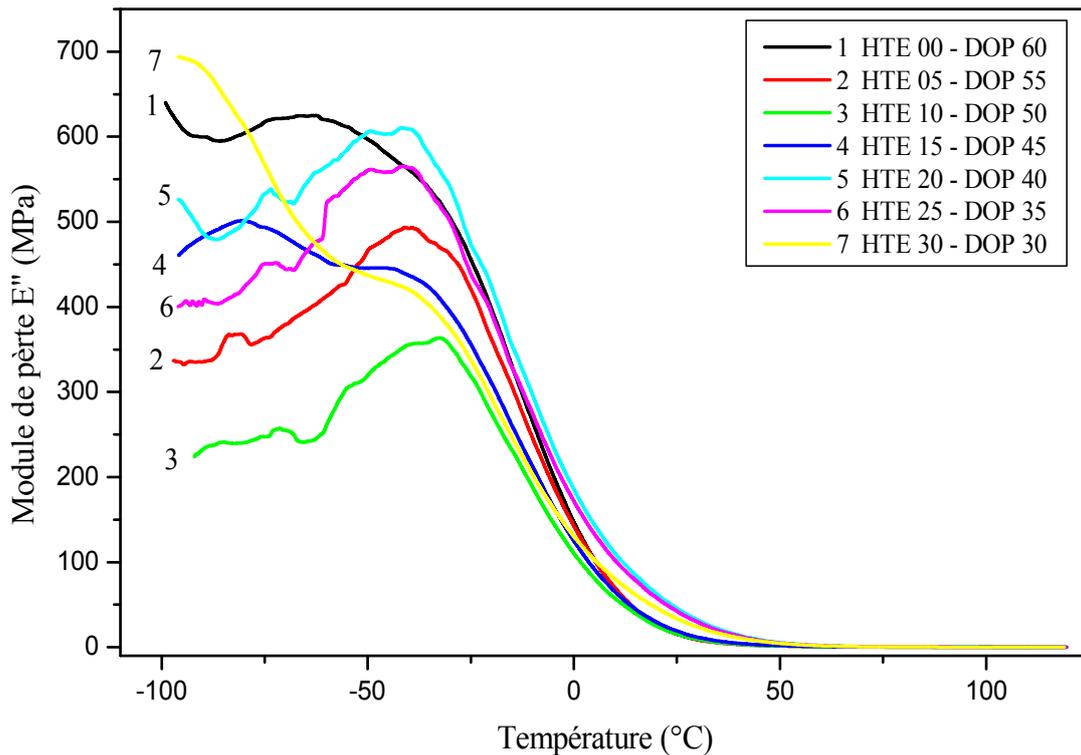
**Figure V-6.** Variation de la Tan  $\delta$  en fonction de la température des formulations à base de PVC plastifiées par le système (HTE/DOP).

La figure V-7 montre la variation du module de conservation  $E'$  en fonction de la température des différentes formulations. On constate, une diminution de  $E'$  avec l'augmentation de la température due à la croissance de la mobilité des segments.



**Figure V-7.** Variation du module de conservation  $E'$  en fonction de la température des formulations à base de PVC plastifiées par le système (HTE/DOP).

La figure V-8 représente l'évolution du module de dissipation  $E''$  en fonction de la température pour les différentes formulations. On remarque que l'aire de ces courbes diminue avec le remplacement partiel du DOP par l'HTE. D'autres part, la valeur de  $T_g$  glisse vers des températures élevées avec l'augmentation de l'HTE dans le système plastifiant (HTE/DOP). Car le phénomène de transition vitreuse est un phénomène cinétique, les molécules passent de l'état vitreux à l'état caoutchoutique progressivement.

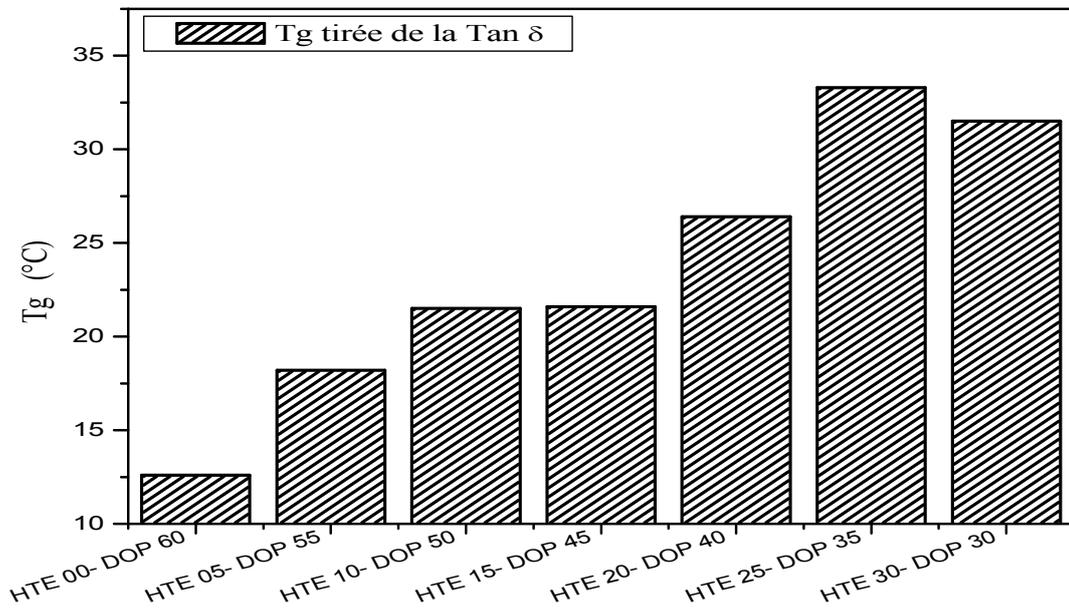


**Figure V-8.** Variation du module de perte  $E''$  en fonction de la température des formulations à base de PVC plastifiées par le système (HTE/DOP).

La figure V-9 représente l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  tirée des courbes de la  $\text{Tan } \delta$  des différentes formulations réalisées. On observe que la valeur de  $T_g$  augmente avec le remplacement du DOP par l'HTE. La température de transition vitreuse de la formulation plastifiée par le DOP seul est égale 12,64 °C. L'augmentation du taux de l'HTE dans le système (HTE/DOP) jusqu'à 15/45 maintient la température aux environs de 21°C.

Le tableau V-1 récapitule les valeurs de  $T_g$  et de la zone de  $T_g$  des formulations réalisées. La zone de  $T_g$  nous renseigne sur la miscibilité des deux plastifiants dans les différentes formulations. Plus que la zone de  $T_g$  est petite plus la miscibilité est meilleure. On

observe en général que  $\Delta T$  augmente avec l'augmentation du taux d'HTE dans le système plastifiant (HTE/DOP).



**Figure V-9.** Evolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  (°C) des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP).

La zone de  $T_g$  ou  $\Delta T$  est définie par la largeur de la moitié du pic de transition (duration de la température) tirée des courbes soit de la  $\tan \delta$  ou des courbes de  $E''$  [50]. L'ajout de l'HTE dans le système plastifiant provoque une augmentation de  $T_g$  et de  $\Delta T$ , aussi bien des valeurs tirées de  $\tan \delta$  ou de  $E''$ .

**Tableau V-1.** Valeurs de  $T_g$  et de la zone de  $T_g$  tirées des courbes de la  $\tan \delta$  des formulations réalisées.

Système plastifiant (HTE/DOP)	$T_g$ (°C)	Zone de $T_g$ (°C)
00 / 60	12,68	53,90
05 / 55	18,50	54,10
10 / 40	21,62	55,60
15 / 45	21,70	56,90
20 / 40	26,76	63,40
25 / 35	33,64	65,90
30 / 30	31,36	66,70

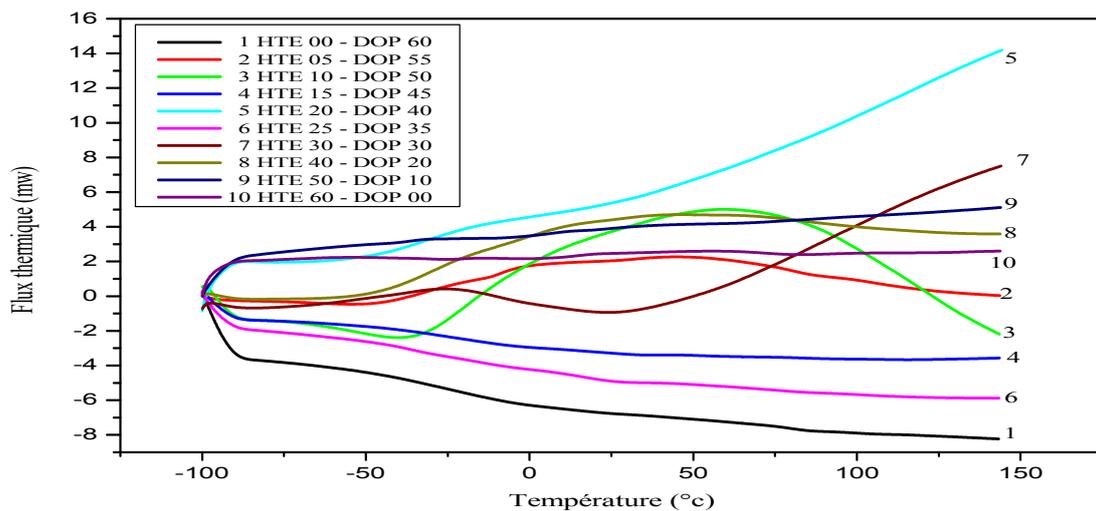
**Tableau V-2.** Valeurs de  $T_g$  et de la zone de  $T_g$  tirées des courbes du module de perte  $E''$  des formulations réalisées.

Système plastifiant (HTE/DOP)	$T_g$ (°C)	Zone de $T_g$ (°C)
00 / 60	-11.99	41.47
05 / 55	-10.65	50.38
10 / 40	-8.33	53.55
15 / 45	-7.59	55.51
20 / 40	-6.61	56.79
25 / 35	-5.97	63.74
30 / 30	-2.81	68.92

#### V-4. Analyse enthalpie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle à balayage a été utilisée pour étudier l'effet de l'incorporation de l'HTE en présence du DOP dans le système (HTE/DOP) dans les formulations à base de PVC. La présence d'une seule température de transition vitreuse  $T_g$  est considérée comme un signe de miscibilité des deux plastifiants avec le PVC.

La figure V-10 représente les thermogrammes de la calorimétrie enthalpique différentielle des formulations à base de PVC plastifiées par le système HTE/DOP.



**Figure V-10.** Thermogrammes de la calorimétrie enthalpique différentielle des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP)

### Température de transition vitreuse (Tg) :

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de la température de transition vitreuse pour le mélange de PVC plastifié par (HTE/DOP).

**Tableau V-3.** Valeurs de Tg des formulations réalisées.

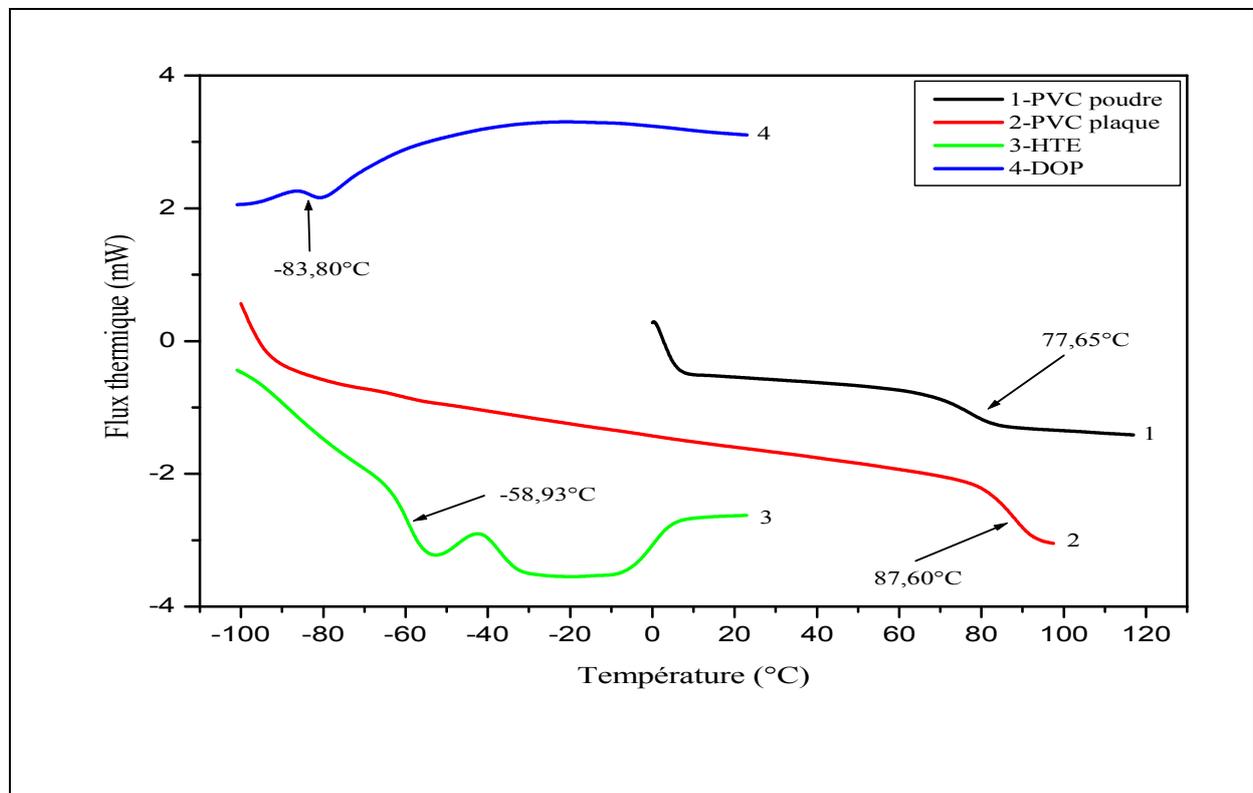
HTE / DOP	Température de transition vitreuse (Tg) (°C)
00/60	-39
05/55	-28
10/50	-23
15/45	-18
20/40	-15
25/35	-10
30/30	-2
40/20	+3
50/10	+10
60/00	+17

Nous remarquons, que les valeurs de la température de transition vitreuse Tg (°C) varient entre -39°C et -17°C correspondent respectivement à la présence de DOP et HTE seule. La température de transition vitreuse (Tg) du PVC poudre est de 77,65°C et celle sous forme de plaque est de 87,60°C. Donc le système de plastification (HTE/DOP) du PVC a amélioré la souplesse du PVC par diminution de la température Tg. Sur le tableau V-2 nous représentons la zone de Tg des formulations réalisées. Nous observons que cette zone est aux environs de 30°C pour les formulations en présence du HTE avec les quantités de 5, 10 dans le système plastifiant ensuite passe par un maximum avec la quantité de 15 et enfin chute de 20°C à 17°C lorsque l'HTE passe de la proportion (30/30) à (60/00). Donc on voit que plus on ajoute l'HTE par rapport au DOP on observe un élargissement de  $\Delta T$  (°C) jusqu'à une valeur du taux où on a une égalité ensuite on voit une décroissance de  $\Delta T$  (°C). Donc l'excès de l'HTE ou de DOP est très lié à la miscibilité de ces plastifiants avec le PVC.

**Tableau V-4.** Valeurs de la zone de Tg (°C) des formulations réalisées

HTE / DOP	Zone de Tg [ $\Delta T$ (°C)]
00/60	30
05/55	28
10/50	32
15/45	38
20/40	35
25/35	31
30/30	20
40/20	31
50/10	15
60/00	17

Les thermogrammes du PVC vierge, soit en forme de poudre ou en plaque et les deux plastifiants soit l'huile de tournesol époxydée (HTE) ou dioctyle de phthalate (DOP) sont présentés sur la figure V-11. La température de transition vitreuse du PVC plaque présente une Tg de 87,60°C par rapport au PVC poudre de 77,65°C puisque lors de l'utilisation de la presse à la température de 170°C la plaque du PVC est devenue rigide et cassante. Le plastifiant du type DOP présente une Tg de -83,80°C alors que celle de l'HTE est de -58,93°C.



**FigureV-11.** Thermogrammes du PVC (poudre, plaque), du DOP et de l'HTE.

La plastification par des petites molécules de faible masse moléculaire (soit le DOP ou l'HTE), telle que  $T_{g\text{plastifiant}} \ll T_{g\text{PVC}}$ . Si le plastifiant est miscible avec le PVC, alors le mélange présente une température de transition vitreuse  $T_g$  intermédiaire entre  $T_{g\text{plastifiant}}$  et  $T_{g\text{PVC}}$ , le DOP ou l'HTE ou leurs mélanges est un plastifiant de PVC. Il existe plusieurs approches physiques du calcul de  $T_g$  en fonction des caractéristiques du mélange. Aux concentrations faibles à modérées de plastifiant, on peut utiliser pour une estimation :

$$T_g^{-1} = T_{g\text{PVC}}^{-1} + A \varphi \quad (\text{V-1})$$

$$\text{Avec } A = T_{g\text{plastifiant}}^{-1} - T_{g\text{PVC}}^{-1} \quad (\text{V-2})$$

$\varphi$  : étant la fraction en volume de plastifiant

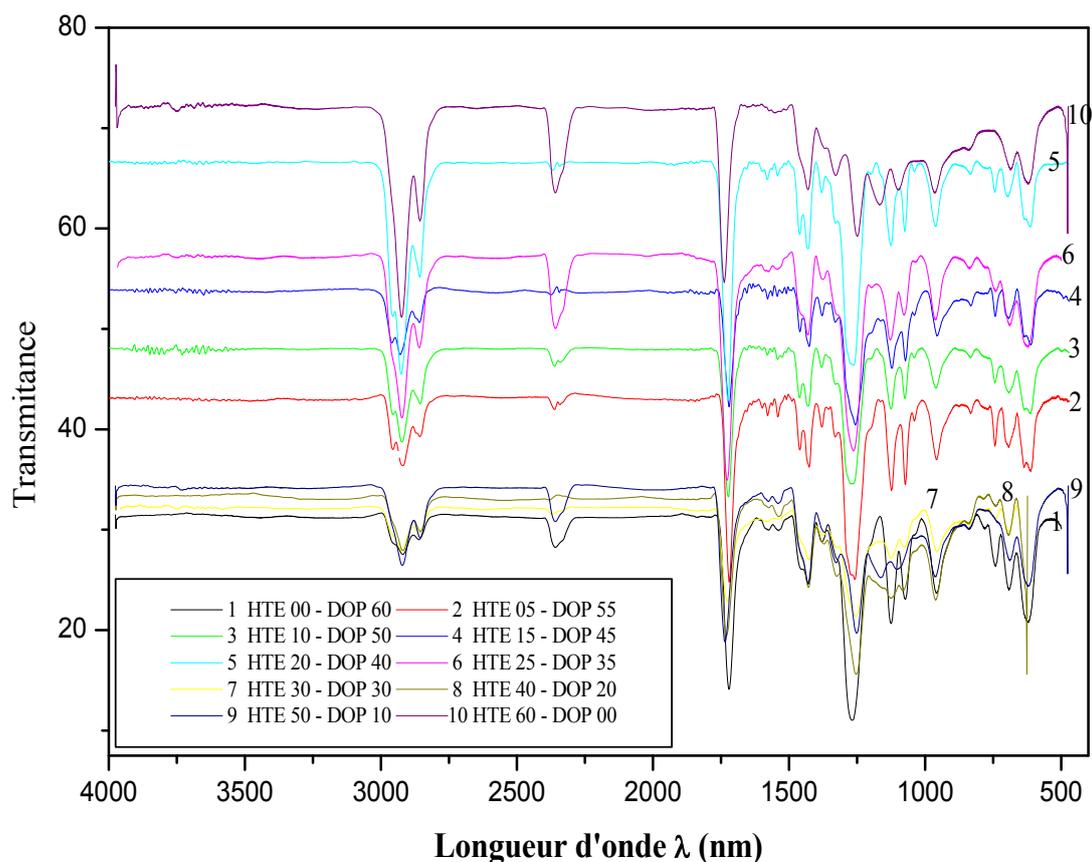
Expérimentalement ces deux équations sont vérifiées pour le cas de l'utilisation de l'HTE ou DOP seul, mais lorsque ces deux plastifiants sont mélangés les  $T_g$  expérimentales sont différentes à celles des  $T_g$  théoriques.

## V-5 Propriétés spectroscopiques

### V-5-1. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. La figure V-12 représente la superposition des spectres IRTF de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  des formulations réalisées sous forme de films en fonction du système plastifiant HTE/DOP.

Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison. Le tableau V-5 regroupe les différentes bandes détectées dans les formulations considérées et leurs attributions conformément à la caractérisation préliminaires des produits utilisés.



**Figure V-12.** Spectres infrarouge à transformée de Fourier des différentes formulations réalisées.

**Tableau V-5.** Les principaux pics présents dans le spectre infrarouges et leurs longueurs d'onde.

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

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

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

### V-5-2. Analyse par spectroscopie UV Visible

La figure V-13 représente les spectres UV Visible des formulations de PVC plastifiées par le système HTE/DOP

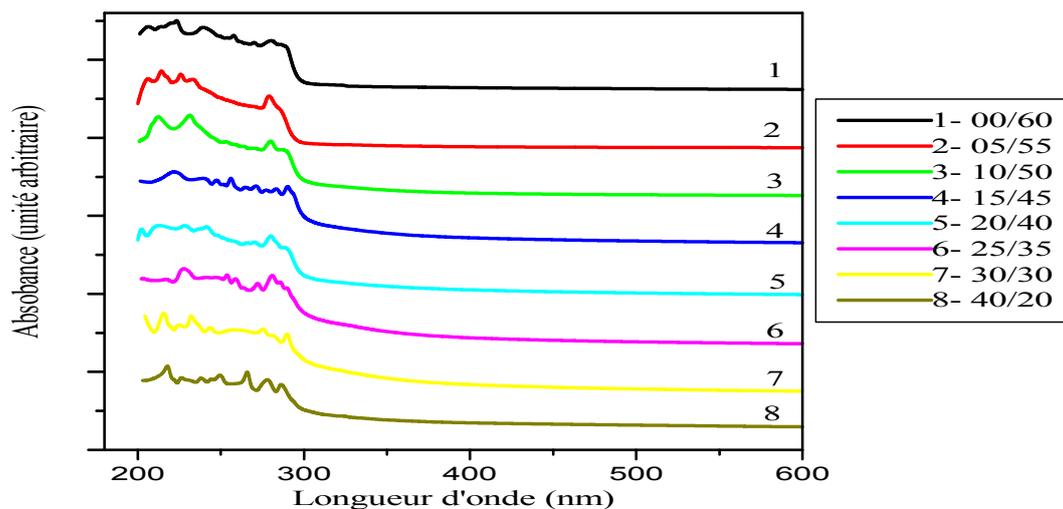


Figure V-12. Spectres UV visible des formulations plastifiées par le système (HTE/DOP).

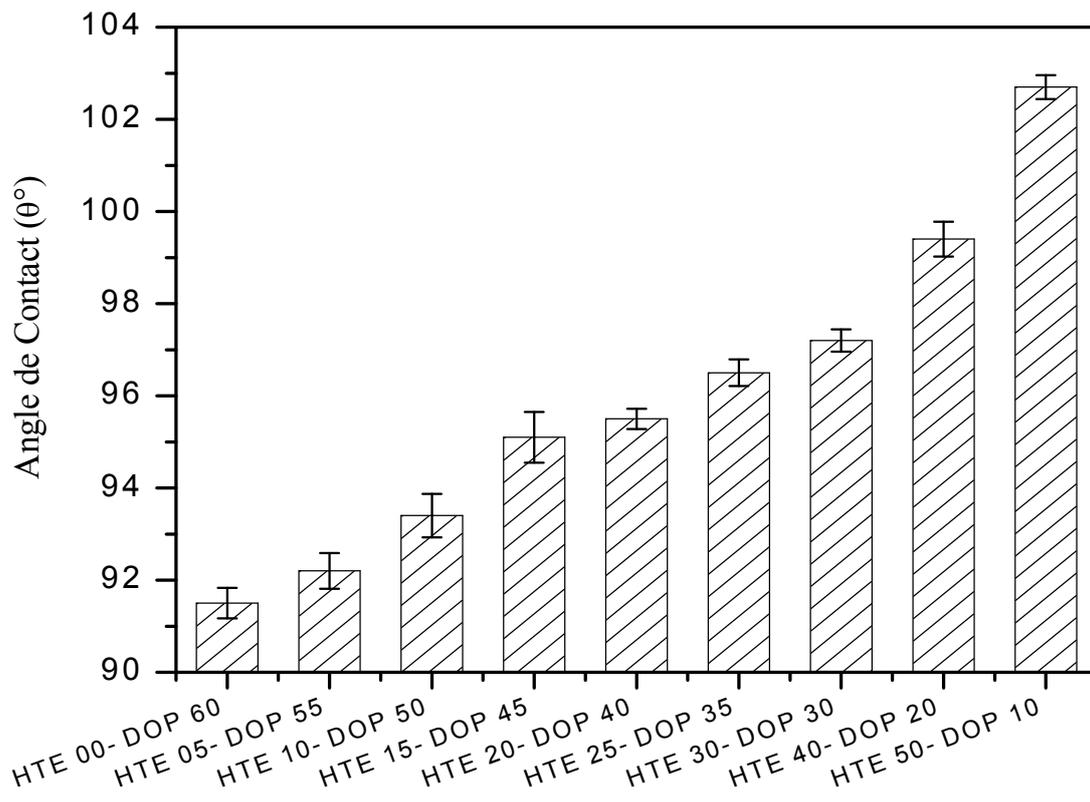
L'analyse des films des formulations réalisées par le test UV visible se base sur les séquences insaturés des polyènes du type  $(\sim\text{CH}=\text{CH}\sim)_n$  avec  $n \geq 2, 3, 4, \dots$  qui correspondent respectivement à des longueurs d'onde allant 220, 304, 334...nm.[51]. La variation du domaine de balayage de nos essais est dans le domaine entre 200 et 600 nm. Les spectres indiquent clairement que quels que soit le taux de plastifiant, l'allure générale de tous les spectres UV visible obtenus est identiques. Or, l'allure d'un spectre UV Visible renseigne sur la distribution des séquences polyéniques dans un PVC dégradé [52]. Chaque maximum d'absorption a été relié à une séquence polyénique de rang  $n$ , c'est-à-dire, comportant  $n$  liaisons doubles conjuguées.

On peu dire que tous les spectres obtenus permettent d'observer que tous les maximums d'absorbance se situent entre environ de 210 -280 nm. Les effets bénéfiques de l'HTE ont été accompagnés d'une absence de la coloration pendant toute la période de transformation. Comme le montrent clairement les spectres ultra-violet de la figure V-12, la présence de l'HTE favorise encore la formation de polyènes courts de rang  $n \leq 3$  et ne présentant pas de coloration visible. La concentration de ces polyènes courtes est de même grandeur dans toutes les proportions du système plastifiant utilisé.

Il ressort de cette étude que le système plastifiant utilisé exerce un effet stabilisant sur le PVC lors de la transformation des formulations plastifiées. Cet effet est lié à la limitation du départ d'HCl en chaîne, d'où l'obtention de polyènes courts. Ce résultat rejoint ce qui a été trouvé lors des essais mécaniques et de l'analyse par IRTF.

## V-6. Angle de contact

Le caractère hydrophile/hydrophobe d'une feuille est déterminé en réalisant des mesures d'angle de contact. La figure V-13 représente l'évolution de l'angle de contact avec l'eau des formulations plastifiées par le système HTE/DOP.



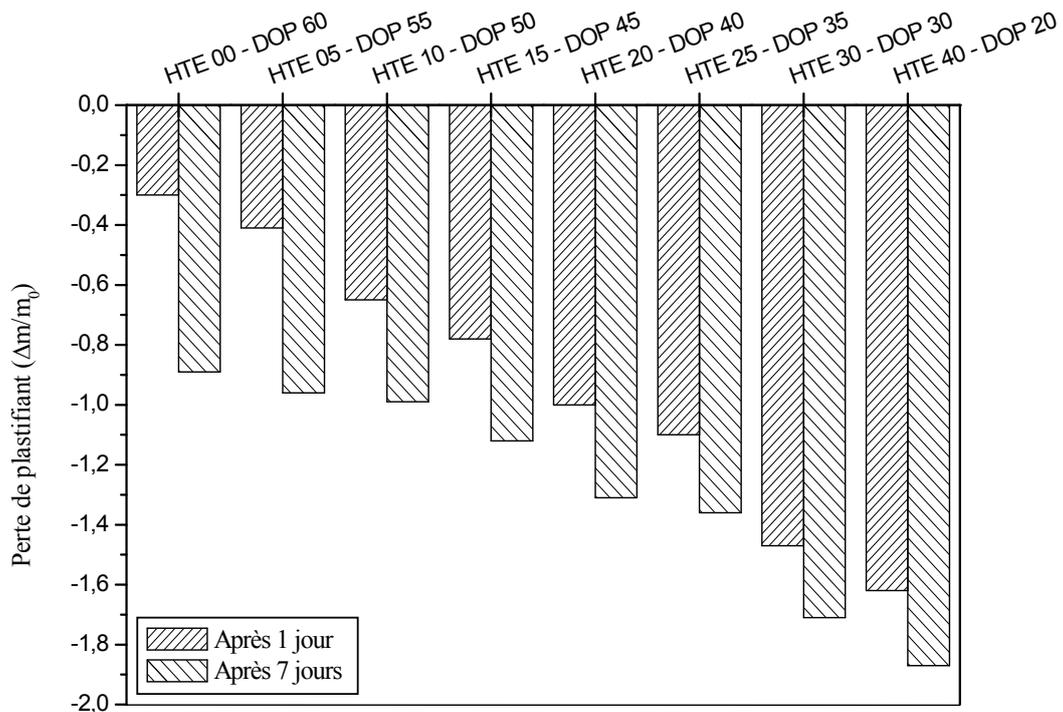
**Figure V-13.** Evolution de l'angle de contact avec l'eau des formulations réalisées.

La mesure de l'angle de contact du PVC non plastifié forme plaque est de 83,1°. Avec l'ajout du plastifiant HTE/DOP on remarque une croissance de cet angle avec l'augmentation du taux d'HTE et la diminution du celui de DOP. Le phénomène de l'hydrophobicité ou l'hydrophylité est mis en jeu. Plus l'angle de contact augmente plus la mouillabilité de l'eau avec la surface de la feuille formulation diminue; et cette diminution de mouillabilité est à la migration du plastifiant à la surface de la feuille. La composition HTE/DOP (10/50) présente une quantité d'exsudation de plastifiant presque négligeable.

## V-7. Perte de plastifiant

### V-7-1. Perte de plastifiant dans l'étuve

La figure V-14 représente la variation de la perte de plastifiant dans l'étuve à  $T=100^{\circ}\text{C}$  après 24 heures (1 jour) et après 7 jours des formulations réalisées.

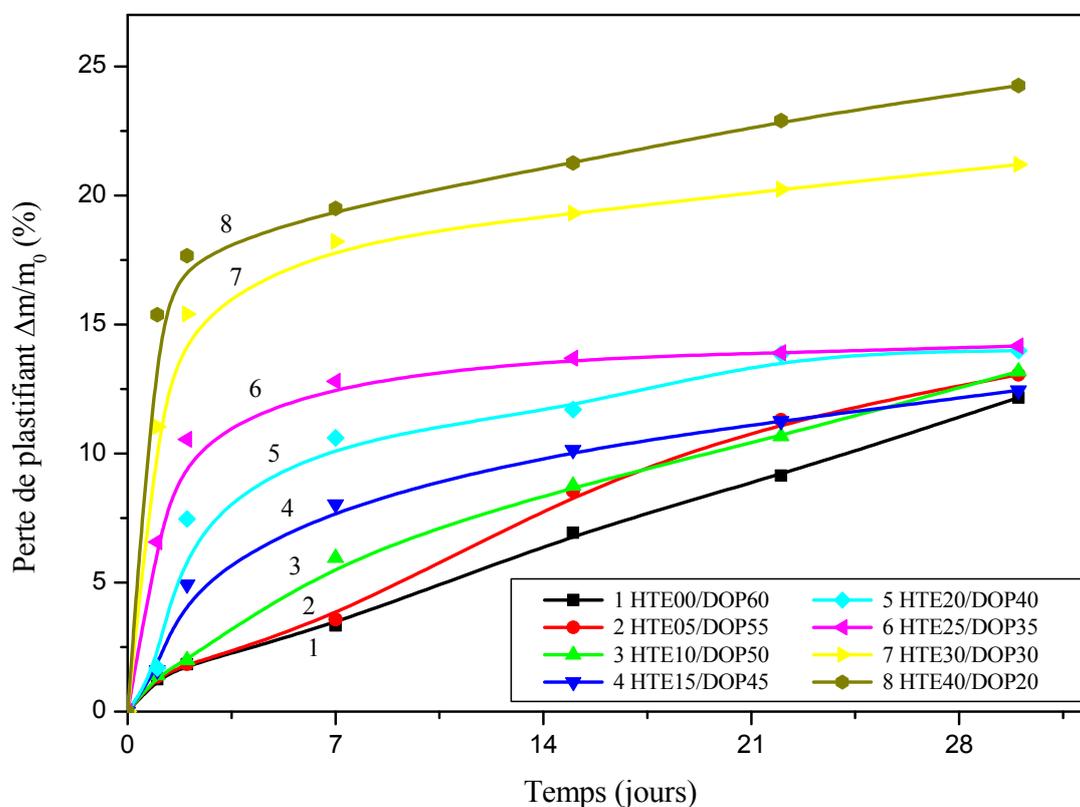


**Figure V-14.** Variation de la perte de plastifiant dans l'étuve à  $T=100^{\circ}\text{C}$  pendant 7 Jours des formulations réalisées.

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

### V-7-2. Perte de plastifiant dans le solvant (méthanol)

La figure V-15 représente la perte de plastifiant dans le solvant (méthanol) pendant un mois des formulations réalisées.



**Figure V-15.** Evolution de la perte du plastifiant dans le méthanol après un mois des formulations réalisées.

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

## **Conclusion Générale**

## CONCLUSION GENERALE

L'étude de l'utilisation de l'huile de tournesol époxydé (HTE) en remplacement partiel de dioctyle phthalate (DOP) a permis de conclure ce qui suit :

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

➤ Les essais de traction ont montrés que l'huile de tournesol époxydé combiné avec le dioctyle de phthalate a un effet plastifiant jusqu'à un taux de 15% d'HTE ,au-delà de ce taux ;son comportement change.

➤ La dureté augmente avec l'augmentation de taux de l'HTE dans le système la performance de l'HTE est très marquée dans le cas ou elle utilisée dans la proportion (15/45). Plus que l'HTE dépasse cette concentration (15%) et le DOP décroît de (45%) les échantillons deviennent rigides et cassants.

➤ L'analyse dynamique mécanique (DMA) indique que plus le taux de l'HTE augmente plus Tg augmente, la zone de Tg nous renseigne sur la miscibilité des deux plastifiants. Pour toutes les formulations, plus  $\Delta T$  est petite, plus la miscibilité est meilleure.

➤ L'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour évaluer la Tg, signe de la miscibilité des deux plastifiants avec le PVC.

- le système de plastification (HTE/DOP) du PVC a amélioré la souplesse du PVC par diminution de la Tg.

- L'ajout du HTE élargisse  $\Delta T$  jusqu'à un taux d'égalité (30/30). L'exés de l'HTE ou DOP est très lié à la miscibilité de ces plastifiants avec le PVC.

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

➤ L'analyse UV Visible permet d'observer que tous les maximums d'absorbance se situent entre 210-280 nm. Les effets bénéfiques de l'HTE ont été accompagnés d'une absence de la coloration pendant toute la période de transformation. Le système plastifiant utilisé exerce un effet stabilisant sur le PVC lors de la transformation. Cet effet est lié à la limitation du départ d'HCl en chaîne, d'où l'obtention de polyènes courts. Ce résultat rejoint ce qui a été trouvé par les essais mécaniques et par IRTF.

➤ le test de l'angle de contact avec l'eau, nous a montré que plus le taux de l'HTE augmente plus la mouillabilité diminue, ce est due à la migration du plastifiant à la surface de la feuille. La composition (10/50) présente une quantité d'exudation de plastifiant presque négligeable.

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

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

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

## **Références Bibliographiques**

## References Bibliographiques

- [1] Nass. L., "Encyclopedia of PVC", Ed. Marcel Dekker, New York, Vol.1, 1976.
- [2] Stepek. J, Daoust. H, "Additives for Plastics", Ed. Springer Verlag, New York, chapter 9, 1983.
- [3] Benaniba. M. T, Belhaneche- bensemra. N, Gelbard. G, Journal Polymer Degradation and stability, Vol. 74, Issue 3, 2001, Pages: 501-505.
- [4] Benaniba. M. T, Belhaneche- Bensemra .N, G. Gelbard, Journal Polymer Degradation and stability, 2003, Vol. 82, Issue 2, Pages: 245-249.
- [5] Benaniba. M. T, Belhaneche- Bensemra. N, A. J. O. T, International Publication, Série C, 2002, Vol. 15, N°1, Pages : 754-768.
- [6] Fontanille. M, Gnanou .Y, "Chimie et physicochimie des polymères" Dunod, Paris, 2002, 572 pages.
- [7] Ausseur .D, "Polychlorure de vinyle" technique de l'ingénieur, 1999, Vol. AM 3325, Pages : 1-11.
- [8] Bost. J, " Matière plastique" Tome I: Chimie et application, technique et documentation, Paris, 1974, Pages : 121-174.
- [9] Trognon. L, "Corrélation entre structure moléculaire, paramètre de solubilité et réactivité des stabilisants thermiques du polychlorure de vinyle" Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France ,1991.
- [10] Miles .D. C, Briston. J. H, " Technologies des polymères" Dunod, Paris, 1968, 450 pages.
- [11] Smallwood. P. V, "Vinyl chloride copolymers", CDROM, The polymeric materials encyclopedia, CRC press Inc., 1996.
- [12] Mark. V. P, Saethre. B, Ugelstad. J, "Vinyl chloride minisuspension polymerization", CDROM, The polymeric materials encyclopedia, CRC press Inc., 1996.
- [13] Stefano. A. G, Millano. P, "Nouveau dictionnaire des matières plastiques", Métal mecanica plast-S.P.A, Milan ,1979.
- [14] Verdu. J, "Stabilisants", Techniques de l'Ingénieur, 1992, Vol. AM 3232, Pages : 1-13.
- [15] Hawkins. W. L, "Polymer stabilization" John Wiley & Sons Inc., New York, 1972.
- [16] Verrier.P, "Plastifiants", Techniques de l'Ingénieur, 1992, Vol. A 3231, Pages : 1-11.
- [17] Dubois. P, "Plastiques modernes", Tome I, Plastophysicochimie, Masson, Paris 1968.
- [18] Dobraczynski. A, Piperaud. M, Trotignon. J. P, Verdu. J, " Les matières plastiques" Edition de l'usine nouvelle, Paris, 1982.
- [19] Defosse. R., " Colorants et pigments", Techniques de l'Ingénieur, 1991, Vol. A3233, Pages : 1-7.
- [20] Gondard. C, "Etude de réaction de substitution nucléophile pour réaliser la réticulation du polychlorure de vinyle dans une opération de mise en œuvre par extrusion" Thèse de Doctorat, Paris, 1990.

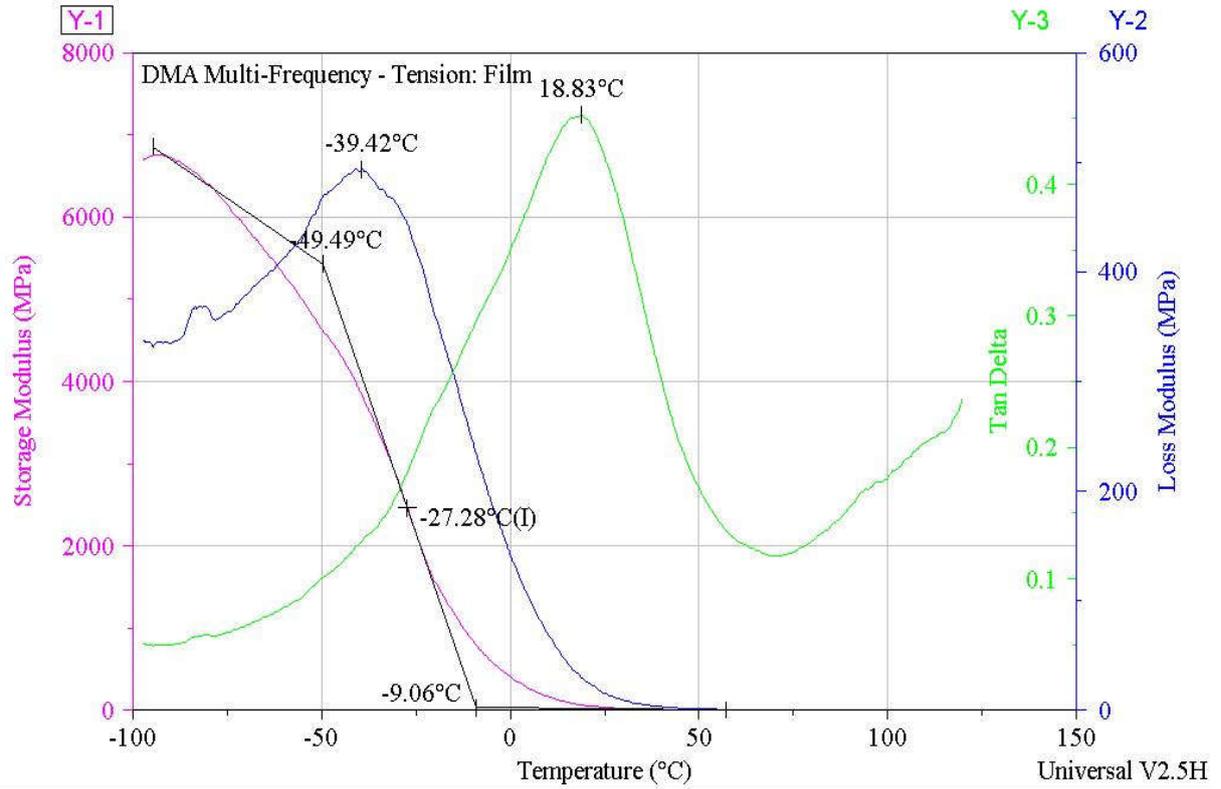
- [21] Carret. M, Vairon. J. P; Généralités sur les adjuvants ; Technique de l'Ingénieur, Paris 1996, Vol. AM 3230
- [22] Blaga. A., Les matières plastiques, [en ligne]. *Disponible sur* :  
< [http:// www.packplast.com](http://www.packplast.com) >. (1995).
- [23] Résumé du livre vert de la commission européenne (COM 469,26/07/2000) sur: les problèmes environnementaux du PVC, [en ligne]. *Disponible sur* :  
< [http://europa.eu.int/comm/environment/pvc/green fr.pdf](http://europa.eu.int/comm/environment/pvc/green_fr.pdf)>, 2000.
- [24] Ciba Geigy, Manuel des additifs du PVC, Heidelberg, Paris, 1971.
- [25] Eouani. A. C, Etude comparative du potentiel micro adhésif de films de polymère a effet matriciel, Thèse de doctorat d'état en science, Université de la méditerranée, Marseille, 2001.
- [26] Ausseur. D, Polychlorure de vinyle, Technique de l'Ingénieur, Paris, 1992, Vol. AM 3325, Pages : 1-14.
- [27] INERIS –DRC- MECO Version N°1-mai 05.
- [28] Georget. Y, Mise en œuvre des plastiques, Technique de l'Ingénieur, Paris, 1996, Vol. AM 3665.
- [29] Ehrenstein. G. W, Montagne. F, Matériaux polymères; structure, propriétés et applications, Hermès Science Publications, Paris, 2000, Pages : 148-153.
- [30] Cossut. J, Defrenne. B, Desmedt. C, Les corps gras : Entre Tradition et Modernité [en ligne] *Disponible sur* :  
< <http://www.Infonutrition.org/lipides/gras mono insaturés>>, (2002).
- [31] Champetier. G, Monnerie. L, Composés macromoléculaires naturels et synthétiques In : Introduction a la chimie macromoléculaire, Masson et Cie, Paris, 1969, Pages : 485-580.
- [32] Saoseng. T, Chety. P, Les corps gras, [en ligne]. *Disponible sur* :  
< [http://membres.lycos.fr/tsaoseng/rapports/Corps\\_gras.htm](http://membres.lycos.fr/tsaoseng/rapports/Corps_gras.htm)> 2005.
- [33] Sarl. V, Utilisation de l'huile de tournesol comme carburant, [en ligne] *Disponible sur* :  
< <http://valenergol.free.fr/dossiers/protection2001.htm> >, 2001.
- [34] Donald. J. C, Georges. H, The chemistry of natural fats, Second Ed. Academic Press, New York, 1964.
- [35] Les phthalates. *Disponible sur* : (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>), 2006.
- [36] Walsh. P, Bouchared. M, Polycopie université de santé publique de la Montérégie. Québec, Mai 2002.
- [37] INRS, Les phthalates, ED 5010. 2001.
- [38] Levi. Y, Huteau. V, Polycopié sur : La contamination par des diesters de l'acide phtalique (phthalates) dans l'environnement, France, Université Paris-Sud, 2000.
- [39] Ocskay. G, Nytrai. Z, Varfalvi. F, Wein. T; Eur. Polym. 1971, Vol. J7; Page : 1135.
- [40] Recommandation ISO R 527'Détermination des caractéristiques en traction; 1966.
- [41] Norme française NFT-51-109; Détermination de la dureté Shore A ou D; 1972.

- [42] Browning. D. R; Méthodes spectroscopiques; Masson; Paris; 1974.
- [43] Hesse. M, Meier. H, Zeeh. B; Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique; Masson; Paris, 1995.
- [44] Cram. D. J, Hammond. G. S; Chimie organique; Gauthier-Villars; Paris; 1968.
- [45] Gardette. J. L, Caractérisation des polymères par spectrométrie optique; Techniques de l'ingénieur; Paris, 1998, Vol. AM2762, Pages : 1-10.
- [46] Teysse. G, Lacabanne. C, "Caractérisation des polymères par analyse thermique" Technique de l'ingénieur, 1997, Vol. AM 3274, Pages : 1-6.
- [47] May. J. F, "Technologie et transformation des matières plastiques" deuxième fascicule, Université de Saint-étienne ,1975.
- [48] Fiche Technique fournie par L'ENIP-Skikda.
- [49] Grenspan. F. P, Gall. J, Epoxy fatty acid ester plasticizers, Ind. Eng. Chem, 1953, Vol. 45, Page: 2724.
- [50] Soong. S. Y, Cohen. R. E, Boyce. M. C, Polymer, 2007, Vol. 33, Pages : 1-9.
- [51] Hollande. S, Laurent. J-L, Study of discoloring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films, Polym. Degrad. Stab, 1997, Vol. 55, Page: 141.**
- [52] Patel. K, Velazquez. A, Calderon. H. S, Brown. G. R, J. Appl. Polym. Sci, 1992, Vol. 46, Page: 179.**

## **Annexes**

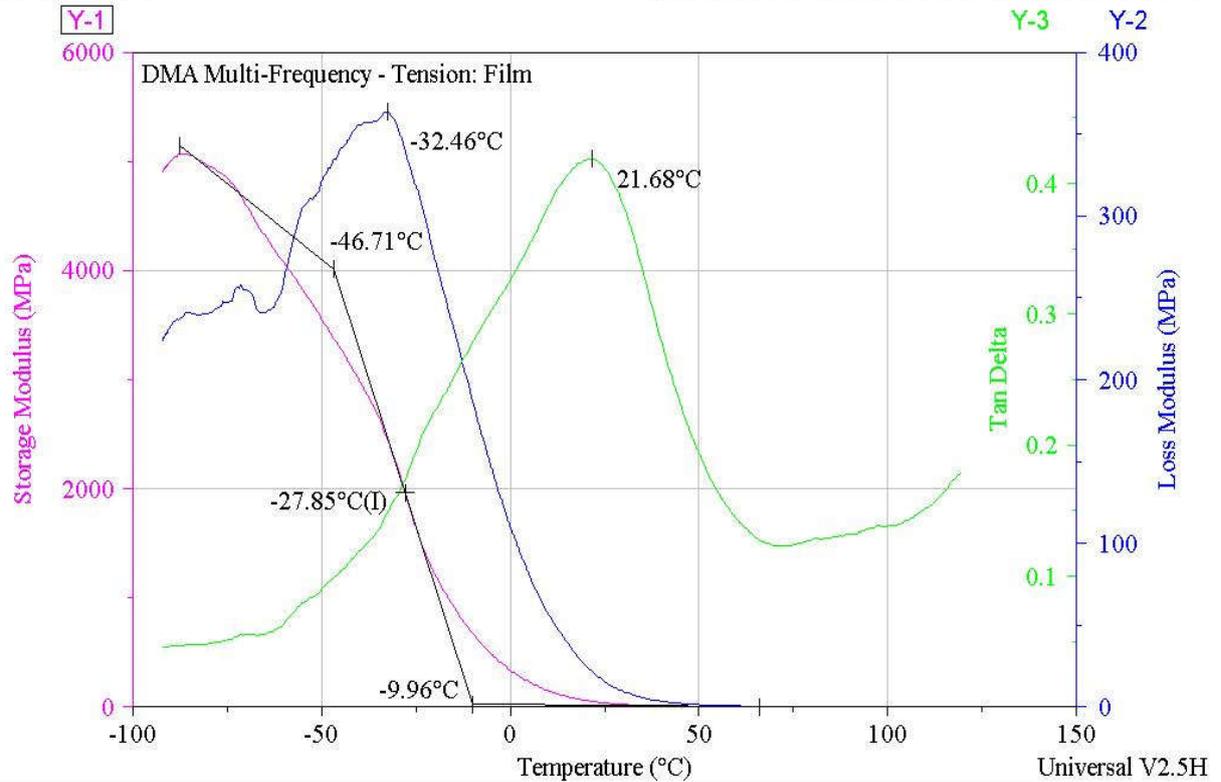
Sample: BM R2

DMA File: C:\TA\Data\DMA\Nicolas\mohamed\BM R2bis



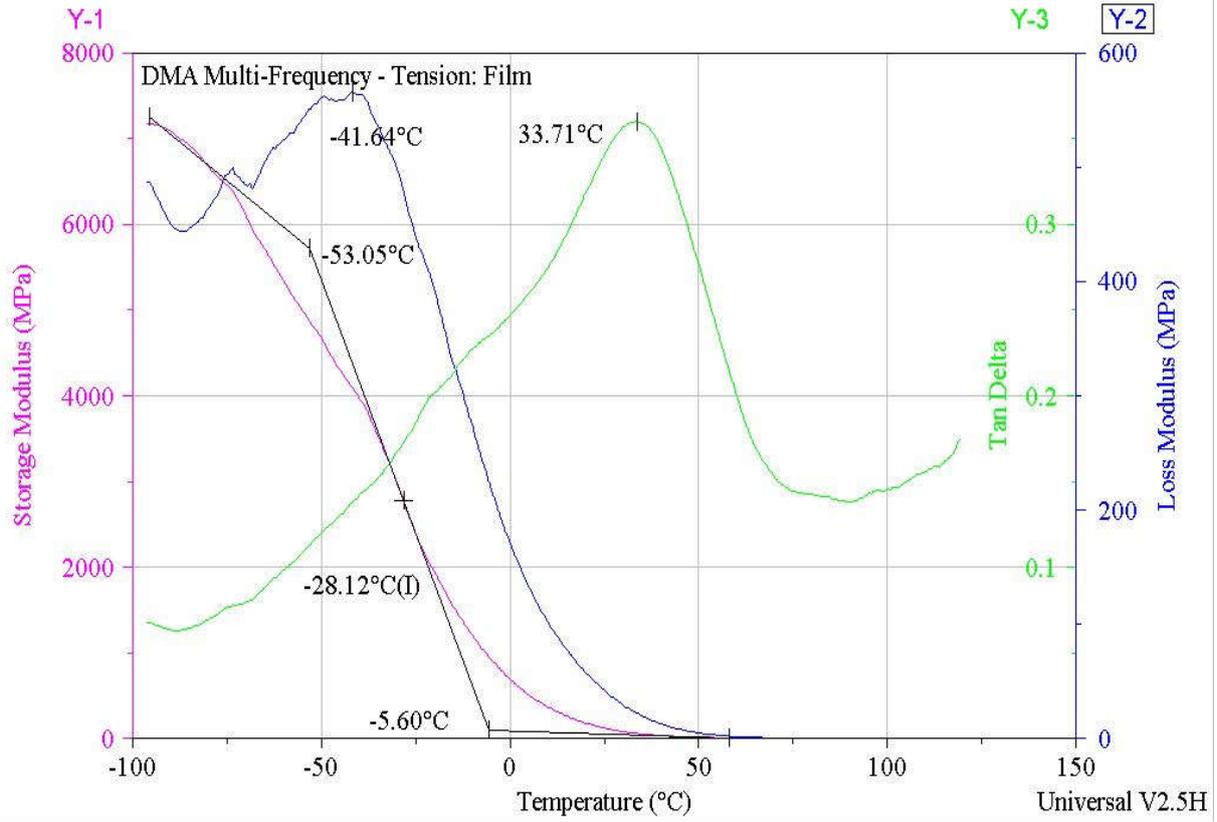
Sample: BM R3

DMA File: C:\TA\Data\DMA\Nicolas\mohamed\BM R3



Sample: BM R6

DMA File: C:\TA\Data\DMA\Nicolas\mohamed\BM R6



## ملخص:

يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية استعمال زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا كمركب حيوي جديد لمادة PVC لهذا تم القيام بتحضير هذا الخليط كمركب مكون من مادة متعدد الفينيل الكلور اضافة الى ثنائي أوكثيل الفطالات و زيت عباد الشمس المؤكسد، وذلك بمختلف تركيبات لهذين المركبين اضافة الى الوازن في درجة حرارة 170 °د، ثم تم القيام بتحليلها و قمنا بمتبع كمية HTE/DOP بدراسة الخصائص، كالتلون، والخصائص الميكانيكية باستعمال تجارب الجر و الصلابة، التحليل الديناميكي الميكانيكي، و وسائل التحليل الطيفي تحت الحمراء و فوق البنفسجية - المرئي والمسح التفاضلي الحراري، وقياس زاوية التماس و نهاية بقياس كمية المركب HTE/DOP (Plastifiant) الضائع. أثبتت النتائج انه كلما زادت كمية المركب HTE/DOP نقصت بعض الخصائص الميكانيكية وكذلك فعاليته على ضياع وتأخر ظهور خاصية اللون، وكذلك ارتفاع درجة العبور الزجاجي  $T_g$ .

## كلمات المفاتيح:

الهجرة، PVC، HTE، DOP، التلون، الخصائص الميكانيكية، التحليل الديناميكي الميكانيكي.

## Résumé

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

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

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du taux de HTE ajouté a un influence sur les propriétés mécaniques, retardant la coloration, aussi effet de sa migration fait limiter la migration du DOP à la surface, aussi il a un effet sur la température de transition vitreuse  $T_g$  (augmente).

## Mots clés :

Migration, PVC, DOP, HTE, coloration, propriétés mécaniques, DMA.

## Abstract:

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

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

The results obtained shown that the increase level of HTE added had influence on the mechanics properties, lat comer color, and his migration limits the migration of DEHP at the surface, and he had an effect on the changes of glass transition  $T_g$  (increase).

## Key words:

Migration, PVC, DEHP, ESO, Color, Mechanics Properties, DMA