

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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^{elle} : BOUHAREB BADRA

THEME

ÉTUDE DE L'UTILISATION DE L'HUILE DE TOURNESOL ÉPOXYDÉE COMME PLASTIFIANT DU PVC

Soutenu le : 20 / 09 / 2005 devant la commission d'examen :

Pr : N. HADDAOUI	Prof à l'université de Sétif	Président
Dr : A. MERZOUKI	M.C à l'université de Sétif	Examineur
Dr : B. BOUZERAF	M.C à l'université de Sétif	Examineur
Dr. M. T. BENANIBA	M.C à l'université de Sétif	Rapporteur

DEDICACES

Ce travail est dédié à :

- A la mémoire de mon père
- A ma chère mère
- A mes frères : Djemel, Hammoudi, A. Elmelek et Samir.
- A mes sœurs : Saliha, Samia et loubna.
- A ma belle sœur : Khalisa.
- Et à toutes mes amies

REMERCIEMENTS

Ce travail à été réalisé au laboratoire des Polymères et au laboratoire des Matériaux Multiphasiques, de l'Université de Sétif sous la direction du docteur *M. T. BENANIBA*.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma reconnaissance a *Dr. M. T. BENANIBA* d'avoir dirigé ce travail ainsi que pour les conseils éclairés qu'il m'a donnés tout au long de cette étude.

Je tiens également à remercier tout le personnel des laboratoires des unités :

- CALPLAST (Sétif) : M^r. *T. HARADA* et M^r. *M. BELHAWCHET*.
- SIPLAST (Sétif) : M^r. *B. GUESSOUM*.
- MAPROGAZ (El-Eulma) : M^r. *BOULANOIR*, M^{elle}. *F. TALHI* et M^{elle} *H. THABET*

n'oublier ai pas de remercier M^r. *Z. MELOUKI*, le directeur de l'institut de chimie de M'sila.

- un grande merci à tous les membres du laboratoire de génie des procédés, enseignants, techniciens, surtout M^r. *H. MEKIDECHE*

Je désire exprimer ma profonde gratitude au Professeur *N. HADDAOUI* qui m'a honoré de présider le jury et aux Docteur *A. MERZOUKI* et Docteur *B. BOUZERAFA* d'avoir accepté d'examiner ce travail.

- Merci à tous de prés ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

A.G = acide gras

C = carbone

Ca = stéarate de calcium.

DOP = phtalate de di (2- éthyle hexyl)

HCl = acide chlorhydrique

HSE = huile de soja époxydée

HT = huile de tournesol commercial

HTE = huile de tournesol époxydée

IRTF = infrarouge à transformée de Fourier

PVC = polychlorure de vinyle

UV = ultraviolet

Zn = stéarate de zinc

LISTE DES TABLEAUX

Pages

Tableau I – 1. Relation entre le poids moléculaires moyen et divers indices de viscosité.....	6
Tableau II – 1. Points de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone.....	19
Tableau II – 2. Points de fusion en fonction du nombre de double liaison.....	20
Tableau II – 3. Teneur des corps gras en acides gras (A . G) saturés et insaturés (en%).....	21
Tableau II – 4. Principaux critères chimiques de l'huile de tournesol	24
Tableau II – 5. Variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol....	24
Tableau II – 6. Composition chimique de l'huile de tournesol et de l'huile de soja.....	24
Tableau III – 1. Caractéristiques essentielles du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M).....	27
Tableau III – 2. Les différents produits chimiques utilisés.....	28
Tableau III – 3. Les différentes formulations réalisées dans lesquelles les additifs ont été maintenus constantes.....	33
Tableau III – 4. Longueurs d'ondes d'absorption des maximums (λ) et coefficients d'extinctions molaires (ϵ_n) pour les polyènes conjugués de rang n du type $H-(CH=CH)_n-H$	39
Tableau III – 5. Groupe caractéristique du PVC en infrarouge.....	40
Tableau IV – 1. Bandes caractéristiques des additifs présents dans le PVC.....	66
Tableau IV – 2. Tableau récapitulatif des températures initiales, température finales, vitesse de décomposition (J/g. °C), température évaporation du premier pics (1) et deuxième pics (2), et la température finales après évaporation (°C).....	74

LISTE DES FIGURES

Pages

Figure IV – 1. Influence du taux de l’HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration dynamique).....	42
Figure IV – 2. Influence du taux de l’HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration dynamique).....	42
Figure IV – 3. Influence de l’indice d’oxyrane de l’HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration dynamique).....	43
Figure IV – 4. Influence du taux de l’HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration statique).....	43
Figure IV – 5. Influence du taux de l’HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration statique).....	44
Figure IV – 6. Influence de l’indice d’oxyrane de l’HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration statique).....	44
Figure IV – 7. Influence du taux de l’HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur la contrainte à la rupture.....	47
Figure IV – 8. Influence du taux de l’HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur la contrainte à la rupture.....	47
Figure IV – 9. Influence de l’indice d’oxyrane de l’HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur la contrainte à la rupture.....	48
Figure IV – 10. Influence du taux de l’HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur l’allongement à la rupture.....	48
Figure IV – 11. Influence du taux de l’HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur l’allongement à la rupture.....	49
Figure IV – 12. Influence de l’indice d’oxyrane de l’HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur l’allongement à la rupture.....	49
Figure IV – 13. Influence du taux de l’HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur le module d’élasticité.....	50
Figure IV – 14. Influence du taux de l’HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le module d’élasticité.....	50
Figure VI – 15. Influence de l’indice d’oxyrane de l’HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le module d’élasticité.....	51
Figure IV – 16. Influence du taux de l’HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur	

l'énergie à la rupture.....	51
Figure IV – 17. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur l'énergie à la rupture.....	52
Figure IV – 18. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur l'énergie à la rupture.....	52
Figure IV – 19. Influence du taux de l'HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur la dureté (shore D).....	55
Figure IV – 20. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur la dureté (shore D).....	55
Figure IV – 21. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur la dureté (Shore D).....	56
Figure IV – 22. Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) (c) des formulations plastifiées avec le DOP sur la variation de la tension cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à T = 170°C	57
Figure IV – 23. Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur la variation de la tension de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à T = 180°C.....	58
Figure IV – 24. Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) (c) des formulations plastifiées avec le DOP sur la variation de la tension de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à T = 190°C.....	59
Figure IV – 25. Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) (c) des formulations plastifiées avec le DOP sur la variation de la viscosité apparente (μ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à T = 170°C.....	60
Figure IV – 26 . Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur la variation de la viscosité apparente (μ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à T = 180°C.....	61
Figure IV – 27 . Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur la variation de la viscosité apparente (μ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à T = 190°C.....	62
Figure IV– 28. Spectres IRTF des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de tournesol époxydée.....	65

Figure IV– 29. Spectres IRTF des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de soja époxydée.....	66
Figure IV– 30. Spectres IRTF des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de soja époxydée.....	67
Figure IV– 31. Spectres UV-Visible des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de tournesol époxydée.....	69
Figure IV– 32. Spectres UV-Visible des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de soja époxydée.....	69
Figure IV– 33. Spectres UV-Visible des formulations plastifiées avec différents indices d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée.....	70
Figure IV– 34. Thermogrammes des formulations rigides et plastifiées : 1- DOP, 2- HTE, 3- DOP-HTE (10g), 4- DOP-HTE (20g), 5- DOP-HTE (30g)	72
Figure IV– 35. Thermogrammes des formulations rigides et plastifiées : 1- DOP, 2- HTE, 3- DOP-HTE (0%), 4- DOP-HTE (2%), 5- DOP-HTE (4%)	73

LISTE DES SCHEMA

Pages

Schéma I – 1. Formule moléculaire du PVC	3
Schéma I - 2. Déshydrochloruration du PVC sous l'effet d'une source d'énergie	8
Schéma I – 3. Mode d'action des carboxylates métalliques sur la dégradation du PVC.....	10
Schéma I – 4. Mode d'action des métaux mixtes sur la dégradation du PVC	11
Schéma I – 5. Mode d'action des phosphites sur la dégradation du PVC	11
Schéma I - 6. Théorie de FRYE et HORST sur la stabilisation du PVC	12
Schéma I – 7. Illustration de l'action des molécules du polymère sur celles du plastifiant.....	14
Schéma II – 1. Schéma d'un triglycéride	15
Schéma II – 2. Schéma d'un cholestérol	21
Schéma II – 3. Composition en acide gras des principales huiles végétales	22
Schéma III – 1. Organigramme présentant la technique utilisée dans l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale	29
Schéma III – 2. Structure Chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation	30
Schéma III – 3. Montage expérimental d'époxydation de huile de tournesol commerciale...31	
Schéma III – 4. Organigramme de la partie expérimental	32
Schéma III – 5. Montage de la coloration par demi-sphère d'Al	34
Schéma III – 6. Les étapes de gonflement dans les polymères.....	40

SOMMAIRE

Pages

Liste des abréviations utilisées	ii
Liste des tableaux	iii
Liste des figures	iv
Liste des schémas	v
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : Généralité sur le polychlorure de vinyle (PVC) et ses additifs

I – 1 Historique	3
I – 2 Structure du PVC	3
I – 3 Processus de production du PVC	4
I – 4 Dégradation thermique du PVC	7
a – Thermolyse du PVC	7
b – Photolyse du PVC	8
I – 5 Mécanisme de dégradation thermique du PVC	8
I – 6 Stabilisation thermique du PVC	9
a – Stabilisants primaires	9
a – 1 Stabilisants à base de Plomb	9
a – 2 Stabilisants à base d'étain	10
a – 3 Stabilisants à base des métaux mixtes	10
a – 3 – 1 Stabilisants à base Baryum / Cardium	10
a – 3 – 2 Stabilisants à base Calcium / Zinc	10
b – Stabilisants secondaires	11
b – 1 Phosphites organiques	11
b – 2 Epoxydes	12
c – Mécanisme de stabilisation thermique du PVC	12
I – 7 Plastifiant du PVC	13
1 – Définition	13
2 – Mécanisme de plastification	13
a – Plastifiants externe	14
b – Plastifiants interne	15

CHAPITRE II : Corps gras et époxydation de huile de tournesol

II – 1 Corps gras	16
II – 1 – 1 Lipides	16
II – 1 – 2 Compositions et propriétés physico-chimie des lipides	17
a – Triglycérides	17
b – Constituants mineurs	18
b – 1 Acides gras libres	18
b – 2 Mono et di glycérides	21
b – 3 Phospholipides	21
b – 4 Tocophérols	21
b – 5 Stérols	21
b – 6 Colorants	22
b – 7 Vitamines	22
II – 1 – 3 Principaux critères chimiques des corps gras	22
II – 2 Huile de tournesol	23
II – 2 – 1 Caractéristiques de l’huile de tournesol	23
a – Caractéristiques physiques	23
b – Caractéristiques chimiques	24
II – 2 – 2 Epoxydation de huile de tournesol	25

CHAPITRE III : Méthodologie expérimentale

III – 1 Produits utilisés	27
a – Polymère	27
b – Additifs et solvants	28
III – 2 Epoxydation de l’huile de tournesol	30
a – Principe de la réaction	30
b – Montage expérimental	31
c – Composition des réactifs	31
d – Mode opératoire	31
e – Calcul de l’indice d’oxyrane	31
III – 3 Préparation des feuilles	33

III – 4	Caractérisation des formulations	34
III – 4 – 1	Propriétés thermiques (Analyse de la coloration)	34
a –	Sur mélangeur à deux cylindres	34
b –	Sur demi sphère d'Aluminium	34
–	Détermination du degré de coloration	34
III – 4 – 2	Propriétés mécaniques	35
a –	Essai de traction	35
b –	Dureté (Shore D)	35
III – 4 – 3	Propriétés rhéologiques en régime statique	35
III – 4 – 4	Propriétés spectroscopiques	37
a –	Analyse par spectroscopie UV-Visible	38
b –	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	39
III – 4 – 5	Analyse enthalpique différentielle (DSC)	40
<u>CHAPITRE IV</u> : Résultats et interprétation		
IV – 1	Propriétés thermiques (test de coloration).....	42
a –	Coloration dynamique.....	42
b –	Coloration statique	43
IV – 2	Propriétés mécaniques.....	47
IV – 2 – 1	Essai de traction	47
a –	Contrainte à la rupture	47
b –	Allongement à la rupture	48
c –	Module d'élasticité	49
d –	Energie à la rupture	51
IV – 2 – 2	Essai de dureté	55
IV – 3	Propriétés rhéologiques en régime statique	57
IV – 4	Caractérisation par spectroscopie	65
IV – 4 – 1	Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	65
IV – 4 – 2	UV-Visible	68
IV – 5	Analyse enthalpique différentielle (DSC)	72
Conclusion générale	75
Références bibliographiques.....		77
Annexe		

INTRODUCTION GENERALE

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère très présent dans notre vie quotidienne. Il couvre tous les secteurs de l'activité économique. C'est aussi l'un des plus utilisés ces dernières années, avec une consommation mondiale de plus de 20 millions de tonnes dans le monde ; ceci est dû à l'ensemble des propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié [1].

Cette diversité de propriétés est son aptitude à répondre favorablement à plusieurs exigences cumulées en font un matériau de choix pour les secteurs du bâtiment, de l'emballage, de l'électricité et de l'électronique, des transports et de la santé.

Afin d'obtenir l'éventail des propriétés nécessaires dans les produits finis, un certain nombre d'additifs sont mélangés au polymère. Selon l'application à laquelle est destiné le PVC, sa composition (résine + additifs) peut varier énormément en fonction des quantités d'additifs différents qui sont incorporés dans le polymère: stabilisants, lubrifiants, plastifiants, anti-UV, pigments ou retardateurs de flamme. L'utilisation de plastifiants (principalement des phtalates) dans des quantités assez élevées constitue une caractéristique spécifique de la fabrication du PVC par rapport aux autres types de matières plastiques. Les plastifiants sont nécessaires pour fabriquer des produits en PVC souple. Les stabilisants sont ajoutés au polymère afin d'empêcher la dégradation par la chaleur et la lumière [2,3].

Le présent travail porte sur l'étude d'utilisation de l'huile de tournesol époxydée comme plastifiant du PVC. L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale [4-6]. Il s'agit d'un additif (stabilisant thermique) obtenu à partir d'une matière première renouvelable qui est l'huile de tournesol. Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques, d'une façon générale et, plus particulièrement, à celle des emballages plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, des produits pharmaceutiques, cosmétiques,...

Ainsi, le présent travail a pour objectifs :

- 1- De connaître les performances de l'huile de tournesol époxydée comme plastifiant.
- 2- D'étudier son effet par comparaison à l'huile de soja époxydée

Pour cela des formulations à base de PVC plastie à l'huile de tournesol époxydée (HTE) ou à l'huile de soja époxydée (HSE) ou en combinaison avec de dioctyle phthalate (DOP). La quantité de l'HTE ou de l'HSE en présence de DOP varie de 10, 20 et 30 g.

L'évolution des propriétés mécaniques (allongement et contrainte à la rupture ainsi que la dureté) de chaque formulation a été suivie.

Les modifications structurales subies par le polymère dans différentes formulations ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier et UV-Visible.

Le présent mémoire est constitué de 04 chapitres suivant :

Les chapitres I et II, comportent respectivement des généralités sur le polychlorure de vinyle et ses additifs, corps gras et époxydation de l'huile de tournesol.

Le chapitre III décrit la méthodologie expérimentale adoptée.

Le chapitre IV comporte les résultats obtenus et leurs interprétations.

Chapitre 1

Généralités sur le Polychlorure de vinyle (PVC) et ses additifs

I – 1 Historique

En 1912, le chimiste russe, L. Ostromislensky [7], rapporta que la lumière catalysait la polymérisation des halogénures de vinyle pour donner naissance à des produits résineux. En 1913, les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste allemand Fklatte [3]. De 1927 à 1933, de nombreux brevets sur la polymérisation du chlorure de vinyle furent déposés par les sociétés (Carbide and Carbon Chemical Corp) et (Dupont & G. Farben). Vers des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre [2].

I – 2 Structure du PVC

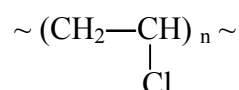


Schéma I – 1. Formule moléculaire du PVC

Le polychlorure de vinyle, généralement connue sous le nom de PVC, est un membre de la famille des polymères éthylène [8].

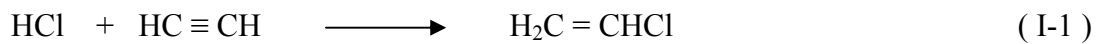
Le PVC compte parmi les matières plastiques les plus importantes de notre société moderne. Sa production est étroitement liée à la chimie du chlore. Grâce à la présence de chlore dans sa molécule, le PVC est compatible avec un large éventail de matériaux, ce qui rend extrêmement polyvalent [9]. C'est un polymère de commodité d'importance économique majeure puisque sa production mondiale annuelle atteint 26 millions de tonnes. Il est utilisée comme polymère thermoplastique, sous deux formes, l'une, rigide, correspond au polymère contenant qu'une faible proportion d'additifs, tandis que l'autre, souple, possède un teneur en plastifiant pouvant atteindre 50 % [10].

Le PVC est fait à partir des polymères d'hydrocarbure qui ont été chlorés. C'est une structure est presque identique à celui du polyéthylène, mais les atomes alternatifs de carbone dans l'ordre principale ont un des atomes d'hydrogène dans le polyéthylène remplacé par un atome de chlore dans la structure de PVC [11].

I – 3 Processus de production du PVC

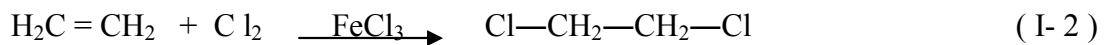
Un dérivé du pétrole brut, le PVC est constitué de 43% d'éthylène, et de 57% de chlore [9].

Le chlorure de vinyle monomère (VCM) est un gaz ($T_{\text{éb}} = - 14 \text{ }^\circ\text{C}$) qui peut être produit par addition de HCl sur l'acétylène.



Mais les méthodes les plus utilisées à l'heure actuelle sont :

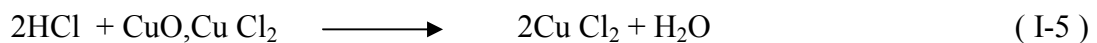
- la chloration directe de l'éthylène par addition électrophile catalysée par FeCl_3 .



Suivie d'une pyrolyse du 1,2-dichloroéthane.



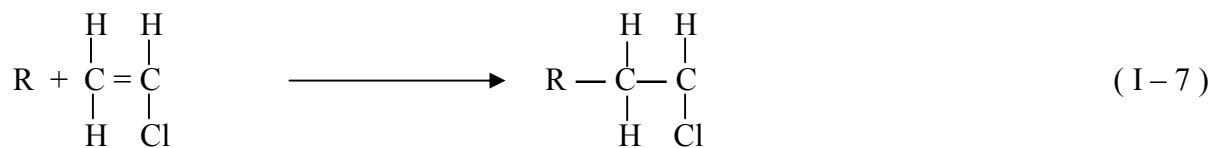
- l'oxychloration de l'éthylène, catalysée par CuCl_2



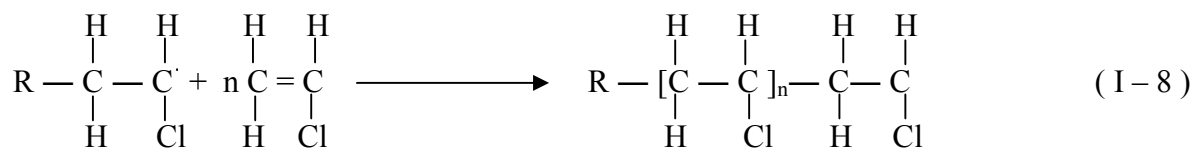
Seule la polymérisation radicalaire est utilisée pour polymériser le VCM, au moyen de toutes les principales techniques applicables à la polymérisation en chaîne : masses, solution, suspension, émulsion [10].

La polymérisation du chlorure de vinyle est une réaction en chaîne induite par des radicaux libres, formés soit par des photons (énergie lumineuse), soit par des électrons, soit par des catalyseurs radicalaires. Après formation d'un radical initial, les molécules monomères se fixent les unes sur les autres. L'activation de la double liaison du chlorure de vinyle permettra la liaison sur la chaîne de la macromolécule, et donc la poursuite de la réaction en chaîne, jusqu'à ce que celle-ci ne possède plus de fonction radicale libre. Cet arrêt de la réaction en chaîne peut se produire par la combinaison de chaînes, chacune avec un radical libre, ou par dismutation [12].

Réaction initiale

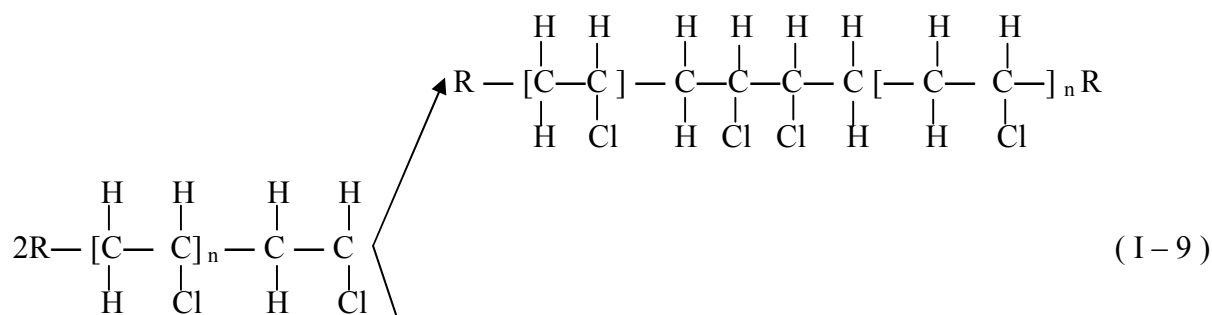


Propagation



Réaction de terminaison

Par combinaison



Par dismutation

Les procédés de polymérisation les plus importants sont :

1 – polymérisation en émulsion

Le chlorure de vinyle est maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Après séchage de l'émulsion, on obtient des grains de PVC de 15 à 200 µm de diamètre [13].

2 – polymérisation en suspension

La polymérisation du chlorure de vinyle dispersé en fines gouttelettes dans l'eau est activée par des amorceurs solubles dans le monomère. Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation, séchage [13].

3 – polymérisation en masse

Cette méthode permet d'éviter l'eau et les dispersants, la difficulté étant d'évacuer la chaleur de réaction. Le PVC ainsi fabriqué est exempt d'adjuvants et présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre [13].

Tous les procédés de polymérisation donnent des macromolécules de diverses longueurs de chaînes. C'est pourquoi on ne peut parler que d'un degré de polymérisation moyen (valeur K). Plus la valeur K est élevée, plus le poids moléculaire moyen l'est aussi, comme le montre dans le tableau (I – 1) [12].

Tableau I – 1 : Relation entre le poids moléculaire moyen et divers indices de viscosité .

Indice de viscosité ISO R / 174	Valeur K selon		Poids moléculaire Moyen (M)
	DIN 53426	ICI	
60	50	47	40.000
73	55	51	48.000
89	60	55	62.000
105	65	60	74.000
122	70	64	89.000
138	75	69	107.000
156	80	73	129.000

Dans la pratique, on emploie généralement :

- PVC d'une valeur K entre 50 et 60, surtout pour la transformation de PVC rigide en feuilles calandrées, en corps creux, et en articles moulés par injection.
- PVC d'une valeur K entre 60 et 68, pour la transformation par extrusion du PVC non plastifié.
- PVC d'une valeur K entre 70 et 80, pour la transformation du PVC plastifié [12].

I – 4 Dégradation thermique du PVC

La dégradation des polymères résulte d'un apport d'énergie (chimique, thermique, photochimique) à la macromolécule; lorsque cette énergie est concentrée sur une liaison et qu'elle est supérieure à l'énergie de liaison, la rupture est effective [10] .

On peut distinguer deux processus de dégradation du PVC : la dégradation par la chaleur (thermolyse), à la quelle le polymère est exposé pendant le traitement thermique; la dégradation par la lumière (photolyse), que l'on considère comme un phénomène de vieillissement [12].

a – Thermolyse du PVC

Il est bien connu que le PVC subit une dégradation profonde sous l'influence de la chaleur accompagnée d'une coloration parasite caractéristique. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés physiques du PVC faiblissent. Le polymère devient de plus en plus fendillé et cassant, et finit par se désagréger complètement [12].

La dégradation thermique conduit à une modification irréversible et à la destruction des liaisons chimiques du squelette macromoléculaire ou des chaînes latérales. Ce processus se produit, sous l'effet de températures élevées, le plus souvent de façon statistique. Les masses molaires moyennes diminuent et des produits de décomposition de faible masse molaire se forment. La décomposition initiale des chaînes peut être suivie de réactions de réticulations. Des coupures de chaînes d'origine purement thermique ou l'ouverture de doubles liaisons ne sont possibles que si l'énergie fournie est plus élevée que l'énergie de liaison [14].

b – Photolyse du PVC

Comme presque tous les polymères, le PVC est dégradé par la lumière, surtout par la partie spectrale de courtes longueurs d'ondes de la lumière solaire. Considérée subjectivement, la coloration parasite qui en résulte est à peine différente de celle provoquée par la chaleur [12].

I – 5 Mécanisme de dégradation thermique du PVC

Sous l'effet d'une source énergétique (mécanique, thermique ou lumineuse), le chlore labile va partir sous forme d'acide chlorhydrique (HCl) et laisser place à une double liaison située en alpha du chlore suivant. Ce chlore, maintenant en position allylique est particulièrement instable et va amener rapidement à l'élimination d'une autre molécule de l'HCl et à la formation d'une double liaison conjuguée. Il est ici important de préciser que ce dégagement de HCl va être responsable de la corrosion observée du matériel de transformation. Le phénomène va se poursuivre de façon auto accélérée amenant la formation de longs polyènes conjugués responsables de la forte coloration du PVC pendant sa dégradation et d'acide chlorhydrique [15].

Le mécanisme de déshydrochloruration a toujours été un sujet de controverse et si un mécanisme radicalaire a souvent été utilisé [16,17], il ne fait pas l'unanimité et d'autres mécanismes ionique [18,19] ou moléculaire [20,21] ont été proposés.

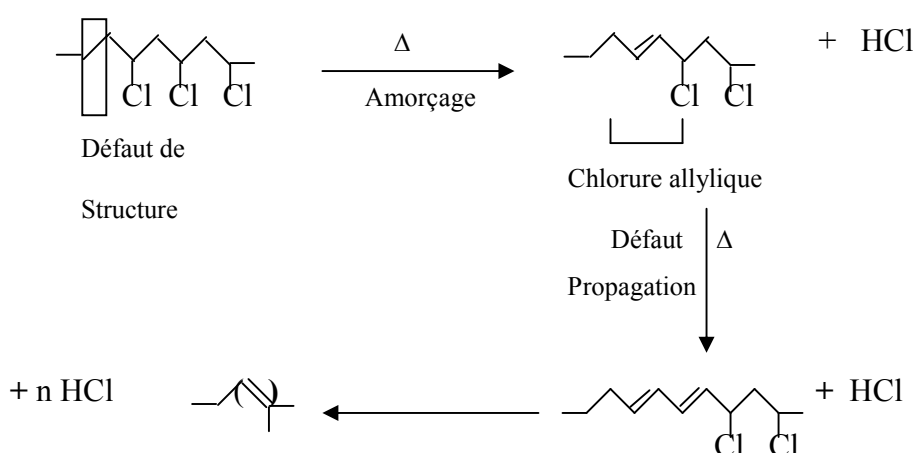


Schéma I - 2 . Déshydrochloruration du PVC sous l'effet d'une source d'énergie

I – 6 Stabilisation thermique du PVC

À cause de l'instabilité thermique du PVC, les stabilisants thermiques assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, par l'oxydation ou par le rayonnement solaire, par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les polymères, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants, et stabilisants à la lumière UV (ultraviolette) [22].

Donc, il est nécessaire de stabiliser la matière première avant sa transformation par addition de substances appelées stabilisants [4].

Les stabilisants sont des substances chimiques qui ont pour rôle de stopper ou, au moins, de limiter ou retarder les processus responsables de la dégradation d'un matériau. Les stabilisants sont des substances relativement onéreuses en généralement efficaces à des concentrations très faibles, parfois très inférieure à 1%. Le choix d'un stabilisant ou d'un système de stabilisants approprié, pour un polymère donné et un domaine d'application défini, reste le plus souvent empirique [14].

Il existe en principe deux sortes des stabilisants à savoir les stabilisants primaires et les stabilisants secondaires [11] :

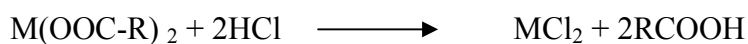
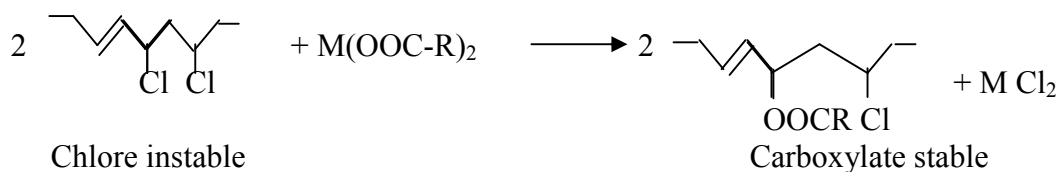
a – Stabilisants primaires

Ce sont des stabilisants à base de métaux lourds [23]. Dans la pratique, les carboxylates de métaux jouent un rôle considérable dans les mélanges qui agissent par synergie. Les combinaisons les plus souvent employées sont celles de Baryum/Cadmium, et de Calcium/Zinc [12].

a – 1 Stabilisants à base de plomb

Utilisé principalement pour la fabrication de tuyaux et profils rigides pour le bâtiment et d'isolants de câbles électrique [24]. Quelques avantages pour certaines modes de transformation, principalement la transparence, plus grande facilité de transformation en cas d'emploi de formules sans plastifiant [12].

Le Plomb bivalent a un effet complexant très marqué qui lui permet de substituer très efficacement le chlore labile. Les systèmes les plus courants sont surbasés, ce qui leur permet de neutraliser rapidement l'HCl libre qui se dégage [15].



Où: M : Métal

R : C₁₇H₃₅

Schéma I – 3. Mode d'action des carboxylates métalliques sur la dégradation du PVC

a – 2 Stabilisants à base d'étain

Pour la production d'emballages et d'objets nécessitant une bonne tenue aux intempéries [24]. L'efficacité des stabilisants à base de dialkyl-étain s'étend en principe à tous les types de PVC. Cette propriété, ainsi que l'excellente transparence, et la haute stabilité à la lumière des produits finis, déterminent leur emploi [12].

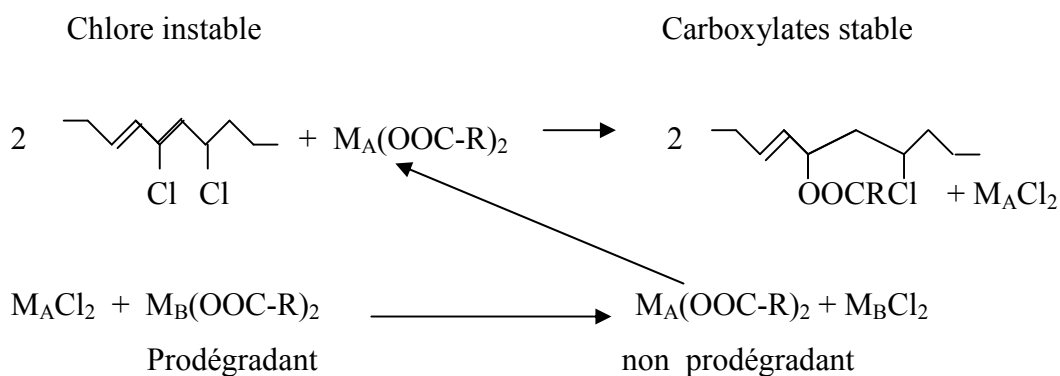
a – 3 Stabilisants à base des métaux mixtes (savons métalliques)

1 - Stabilisants à base de Baryum/Cadmium :

Ils présentent une très bonne résistance chimique aux températures élevées et confèrent au PVC une excellente stabilité dans le temps [24]. Les dérivés au Baryum ont un effet stabilisant de longue durée, mais provoquent une mauvaise couleur initiale et un jaunissement qui s'accroît lentement. Avec les dérivés au Cadmium par contre, on observe une absence de coloration de courte durée, suivie d'un brusque virage vers des teintes sombres. Mais si on combine des dérivés au Baryum avec des dérivés au Cadmium, on obtient un pouvoir thermo-stabilisant supérieur à la somme des pouvoirs des composants : c'est la synergie [12].

2 - Stabilisants à base de Calcium /Zinc :

Les stéarates de Calcium/Zinc sont autorisés dans presque tous les pays pour la fabrication (avec ou sans addition de plastifiant) d'emballages pour denrées alimentaires, et pour celle d'articles médicaux [12].



Où : M_A et M_B : Métaux

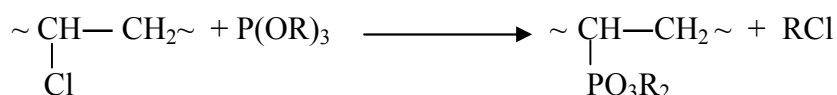
Schéma I – 4. Mode d'action des métaux mixtes sur la dégradation du PVC

b – Stabilisants secondaires (organiques ou co-stabilisants)

Malgré les réactions d'échange des chlorures de cadmium et de zinc avec ceux de baryum ou de calcium, leur action dégradante provoque un noircissement prématuré. Les stabilisants organiques sont donc principalement utilisés en complément des stabilisants des systèmes mixtes qui ne peuvent pas atteindre seuls les performances des sels de plomb ou des mercaptoétains [25]. Cette classe comprend les phosphites organiques, les époxydes, les dérivés de l'urée [26, 27].

b – 1 Phosphites organiques

Sont de très importants co-stabilisants, surtout pour les carboxylates de métaux [5]. Ils sont utilisés à hauteur de 15 à 50 % en masse du système stabilisant [8]. L'effet stabilisant des phosphites dépend de l'habilité des phosphites à réagir avec HCl pour neutraliser les ions métalliques probablement par chélation [28].

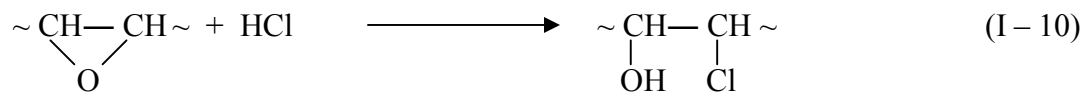


R : alkyl , phényl ou alkyl phényl .

Schéma I – 5 . Mode d'action des phosphites sur la dégradation du PVC

b – 2 Epoxydes

Comme (co-stabilisant), les esters d'acides gras époxydés ont acquis un grand intérêt technique, surtout les dérivés époxydés qui proviennent d'ester d'acides gras insaturés, naturels ou synthétiques [12]. On les retrouve en plus larges quantités (10 à 15 % en masse) en combinaison avec les phthalates pour des applications de PVC plastifié (films) ou plastisol [16]. Les époxydes sont généralement utilisés en combinaison avec les stabilisants primaires dans la matrice polymère et peuvent réagir en tant qu'accepteurs de l'acide chlorhydrique selon la réaction suivante [4] :

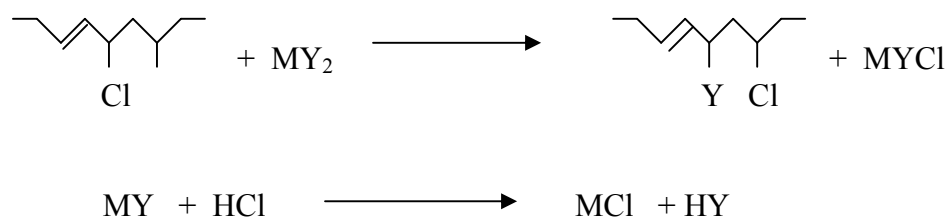


C – Mécanisme de stabilisation thermique du PVC

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction auto catalytique). Le rôle de la stabilisation thermique est :

- 1 – la capture de l'acide chlorhydrique libéré par le polymère, ce qui a pour effet de diminuer son action catalytique sur la dégradation thermique [24] .
- 2 – substituer les atomes de chlore allyliques [4] .

La grande majorité des stabilisants du marché répond à un mécanisme d'action introduit dans les années 1950 par FRYE et HORST et confirmé plus tard par des techniques d'analyses plus modernes [15].



M : Métal

Y : Carboxylates

Schéma I - 6 . Théorie de FRYE et HORST sur la stabilisation du PVC

I – 7 Plastifiant du PVC

Le phénomène de plastification est le résultat de l'addition à un polymère d'un diluant appelé plastifiant [10].

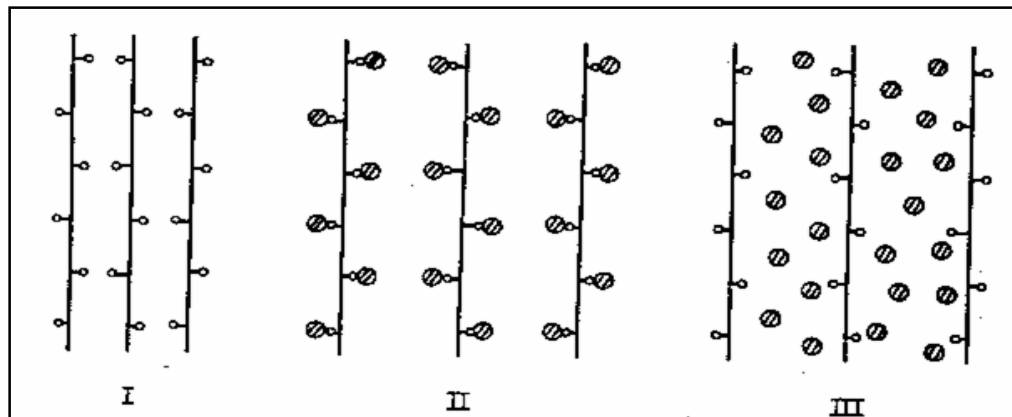
1 – Définition

Par définition les plastifiants sont des substances ajoutées aux formulations des polymères en vue de faciliter la mise en forme et de réduire la fragilité du produit fini [29]. 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 phtalates (93%), et d'autres plastifiants, en particulier; les adipates, les trimellates, les organophosphates, et l'huile de soja 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) [30]. La qualité de base d'un plastifiant efficace est sa compatibilité avec la résine de PVC et les autres additifs. Pour qu'il y ait une bonne adéquation entre polymère et plastifiant, il faut que leurs paramètres de solubilités respectifs soient assez proches [12]. L'emploi de plastifiants est nécessaire 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 [31]. Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère [24]. Ce diluant apporte du volume libre au système et, comme tout solvant, permet le remplacement d'une partie des interactions polymère - polymère par des interactions polymère-diluant; ces deux phénomènes aboutissent à l'abaissement de T_g (température au-delà de laquelle, les interactions inter-chaînes n'empêchent plus la mobilité des chaînes; elle correspond au passage de l'état rigide à l'état plastique) [31].

2 – Mécanisme de plastification

Suivant le mode d'action des plastifiants, on distingue deux mécanismes de plastification, le premier, encore appelé plastification interne, induit une modification de la structure chimique à l'intérieure 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 [31]:



I : Polymère en l'absence de plastifiant.

II: Combinaison moléculaire des chaînes du polymère avec le plastifiant.

III : Insertion du plastifiant entre les molécules du polymère.

Schéma I – 7. Illustration de l'action des molécules du polymère sur celles du plastifiant

1 – Plastifiant 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 [14].

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 [12, 14].

D'après G . CHAMPETIER [26], 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 [32].

2 – Plastifiant interne

En dehors de la plastification externe par addition de plastifiants, il est encore possible de réaliser une plastification interne en greffant sur les chaînes des substituants latéraux volumineux, ou en effectuant des copolymérisations qui gênent l'arrangement régulier des macromolécules et ne permettent pas aux interactions de se développer au maximum [32].

Chapitre II

*Corps gras et époxydation
de l'huile de tournesol*

II – 1 Corps gras

Il sont également appelées corps gras ou matière grasse. Il appartiennent à un ensemble complexe de composés organiques naturels, lipides.

II – 1 – 1 Lipides

Les lipides se distinguent par l'insolubilité dans l'eau, une densité inférieure à un. Les corps gras peuvent se présenter sous deux formes : huiles liquides et graisses solides. On différencie généralement les huiles des autres graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C, tandis que les graisses sont plus ou moins solides à cette température. Les huiles et les graisses sont solubles dans de nombreux solvants organiques. En règle générale, la solubilité des huiles est plus grande que celle des graisses [33].

Les corps gras sont un des constituants de notre ration alimentaire quotidienne. On en parle souvent comme s'ils étaient tous semblables et équivalents. En fait, ils sont différents selon leur origine, leur consistance, leur composition, et leur rôle dans l'organisme.

Les corps gras peuvent avoir deux origines bien distinctes :

- Une origine animale

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

La composition en acides gras, constituants fondamentaux des corps gras, varie selon les animaux (mammifères ou poissons...) et selon leur mode de vie (domestique ou sauvage)

- Une origine végétale

Il s'agit des huiles et des margarines [34].

II – 1 – 2 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 :
 - Les acides gras libres,
 - Les mono et diglycérides,
 - Les phospholipides,
 - Les tocophérols,
 - Les stérols
 - Des colorants naturels,
 - Des vitamines [34] .

a – Triglycérides

Un triglycéride est composé d'une molécule de glycérol (c'est une molécule qui présente trois fonctions alcool) estérifiée (ou combinée) à trois molécules d'acides gras semblables ou différentes [34].

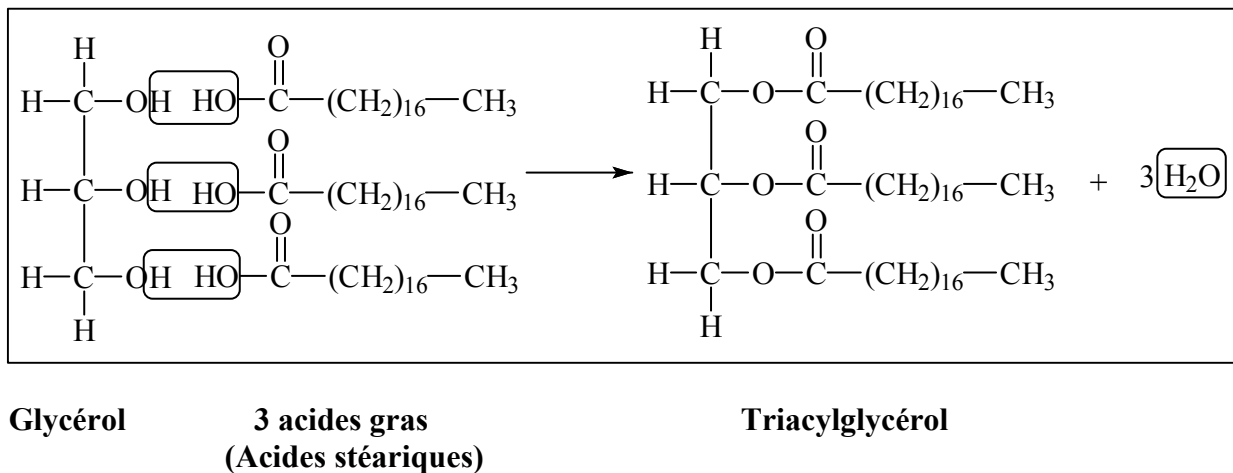


Schéma II – 1. Schéma d'un triglycéride

b – Constituants mineurs

Il existe environ 20 acides gras différents dans la nature. Par le jeu de leurs nombreuses combinaisons possibles sur les trois branches (positions) du glycérol, on obtient beaucoup de triglycérides différents, d'où la variété de composition des corps gras naturels. La nature des acides gras et leur position sur le glycérol sont spécifiques d'une espèce végétale ou d'une espèce animale [34].

b – 1 Acides gras libres

Sont composés d'atomes de carbone (C), d'hydrogène (H), et d'oxygène (O). Les atomes de carbone sont disposés en ligne et forment le squelette de la molécule également appelé chaîne carbonée. Les atomes d'hydrogène saturent les liaisons disponibles sur chaque carbone. Les atomes d'oxygène sont fixés en bout de chaîne et confèrent le caractère acide.

Trois paramètres différencient les acides gras :

- *La longueur de la chaîne* : C'est à dire le nombre d'atomes de carbone. Ce nombre varie généralement entre 4 et 24. Les acides gras les plus courants en possèdent 16 ou 18.

- *Leur degré de saturation* : C'est à dire le type de liaison entre les atomes. Ceci permet de différencier deux grandes classes d'acides gras :

↳ Les acides gras saturés : Lorsque chaque atome de carbone est lié avec 4 atomes voisins, la chaîne carbonée est dite saturée (le carbone est tétravalent).

↳ Les acides gras insaturés : Il arrive que des atomes de carbone présentent entre eux une double liaison, la chaîne est alors insaturée.

- *Leur point de fusion* : en fonction de leur composition en acides gras, les corps gras ont une texture différente pour une même température, ainsi au réfrigérateur.

Les acides gras diffèrent par leur nombre de doubles liaisons [34].

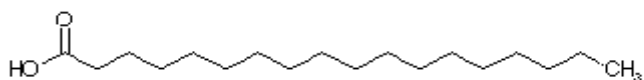
- **Les acides gras saturés** : Ils ne possèdent aucune double liaison.



Acide laurique (12 :0)



Acide palmitique (16:0)

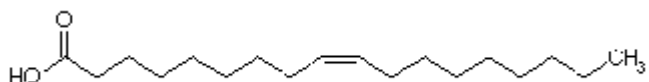


Acide stéarique (18:0)

Tableau II – 1. Points de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone.

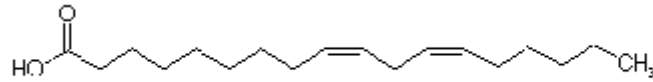
Désignation	Nombres d'atomes de carbone	Nombre de doubles liaisons	Point de fusion (°C)
Acide Butyrique	4	0	-7,6
Acide Stéarique	18	0	69,5

- Le point de fusion augmente avec le nombre d'atomes de carbone [34].
- **Les acides gras insaturés** : Ils possèdent une ou plusieurs double liaisons.
 - soit une seule : ce sont les acides gras monoinsaturés

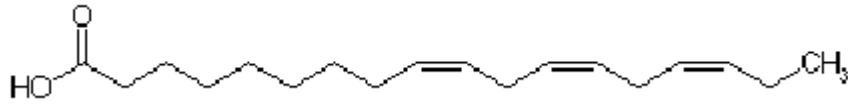


Acide oléique (18:1 Δ 9)

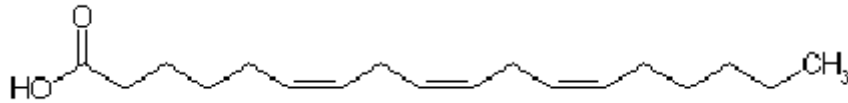
- soit plusieurs: ce sont les acides gras polyinsaturés



Acide linoléique (18:2 Δ 9,12)



Acide alpha-linolénique (18:3 Δ 9, 12,15)



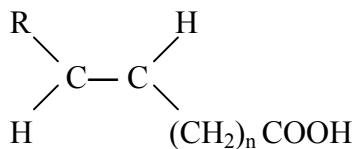
Acide gamma-linolénique (18:3 Δ 6, 9,12)

Tableau II – 2. Points de fusion en fonction du nombre de double liaison.

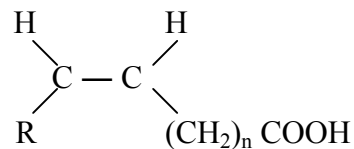
Désignation	Nombres d'atomes de carbone	Nombre de doubles liaisons	Point de fusion (°C)
Acide Oléique	18	1	13,4
Acide Linoléique	18	2	-5
Acide Linolénique	18	3	-11

- Le point de fusion diminue avec le nombre de doubles liaisons.

Les acides gras insaturés peuvent aussi être classés selon la structure de la double liaison : les acides gras (cis) et les acides gras (trans) [34] .



Acide gras (trans)



Acide gras (cis)

Aliment	A .G. saturés	A.G.monoinsaturés	A.G.polyinsaturés	
			linoléique	linoléinique
Huile d'olive	15	68	17	0,5
Huile de soja	15	22	56	7
Huile de tournesol	11	22	67	<0,1

b – 2 Mono et diglycérides

Le glycérol est dans ce cas combiné avec un ou deux acides gras. Avec leur(s) fonction(s) alcool(s) libre(s), ils présentent une certaine hydrophilie (affinité avec l'eau), d'où leur emploi comme émulsifiant en margarinerie [34] .

b – 3 Phospholipides

Les phospholipides sont des glycérides qui possèdent un pôle hydrophile et un pôle lipophile (affinité avec les lipides) d'où leurs rôles :

- d'émulsifiant en industrie agroalimentaire,
- de constituant des membranes cellulaires,
- et de transporteur d'acides gras dans l'organisme [34] .

b – 4 Tocophérols

On reconnaît depuis longtemps aux tocophérols, dont la vitamine E, un rôle d'antioxydant naturel, particulièrement vis-à-vis des acides gras poly insaturés [34] .

b – 5 Stérols

Il s'agit de molécules complexes à plusieurs cycles avec une fonction alcool, dont le principal représentant est le cholestérol [34] .

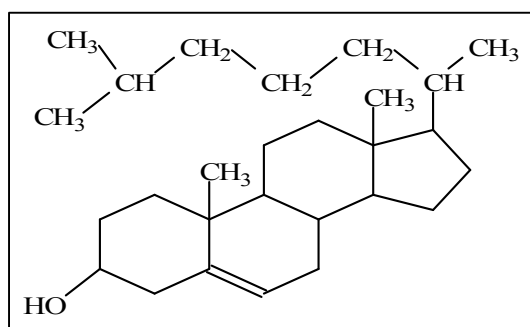


Schéma II – 2. Schéma d'un Cholestérol

b - 6 Colorants

L'huile de palmier entre dans la composition de certaines margarines et permet de leur donner leur coloration, en plus du β carotène introduit systématiquement lors de la fabrication [34].

b – 7 Vitamines

Les corps gras renferment également les vitamines A, D, E et K [34].

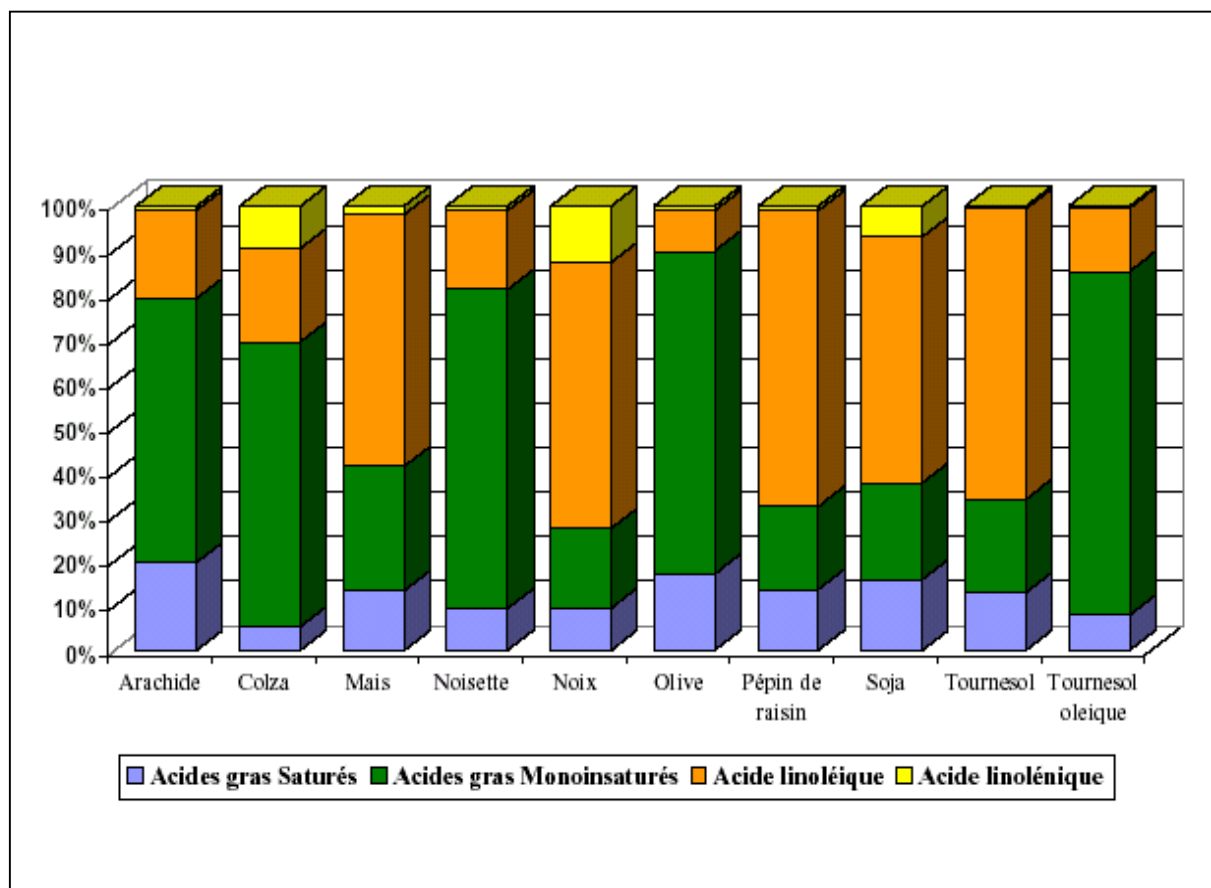


Schéma II – 3. Composition en acide gras des principales huiles végétales

II – 1 – 3 Principaux critères chimiques des corps gras

Indice d'iode :

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100g de corps gras. C'est une addition pure et simple d'iode sur les doubles (ou triples) liaisons, et qui caractérise l'insaturation du corps gras [35].

Indice d'acide :

C'est le nombre de mg de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1g de corps gras [35].

Indice d'oxyrane :

C'est le nombre de grammes d'oxygène sous forme d'oxyrane fixé par 100g d'huile époxydée [35].

Indice de peroxyde :

Il en existe plusieurs expressions suivant la nature des peroxydes, disons qu'il donne la quantité d'oxygène actif capable de libérer l'iode des iodures [35].

Indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport des vitesses de la lumière dans le vide et dans la substance en question, cet indice qui est désigné par (n) est déterminé à l'aide d'un réfractomètre par rapport à la raie (D) du sodium [35] .

Indice de saponification :

C'est le nombre de mg de potasse (KOH) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés d'un gramme de corps gras [35].

Insaponifiable :

C'est la matière qui n'est pas décomposée par le potasse (KOH) et qui reste soluble dans les solvants habituels [35].

II – 2 Huile de tournesol**II – 2 – 1 Caractéristiques de l'huile de tournesol****a – Caractéristiques physiques**

Densité à 20° C = 0,925

Viscosité (CST) à 20°C = 55 - 61

Point de fusion = - 16° / 18° [36].

b – Caractéristiques chimiques

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

Tableau II – 4. 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 – 5. 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

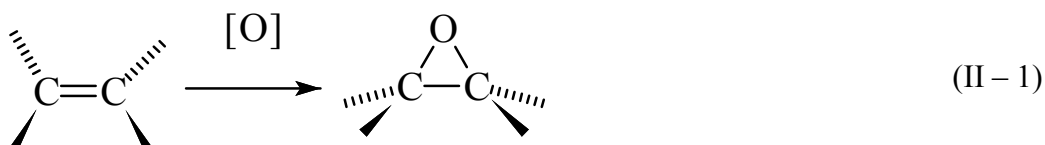
Tableau II – 6. Composition chimique de l'huile de tournesol et de l'huile de soja.

Acide gras (%)	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄	⁷ Δ C ₁₈	⁹ Δ C ₁₈	^{3,6,9} Δ C ₁₈
Instauration	0	0	0	0	0	0	1	2	3
Huile de tournesol	0	6,5	3,8	0,6	0,8	0,1	28,0	59,5	0,3
Huile de soja	0,1	10,5	3,9	0,7	0,4	0,1	22,0	54,0	9,0

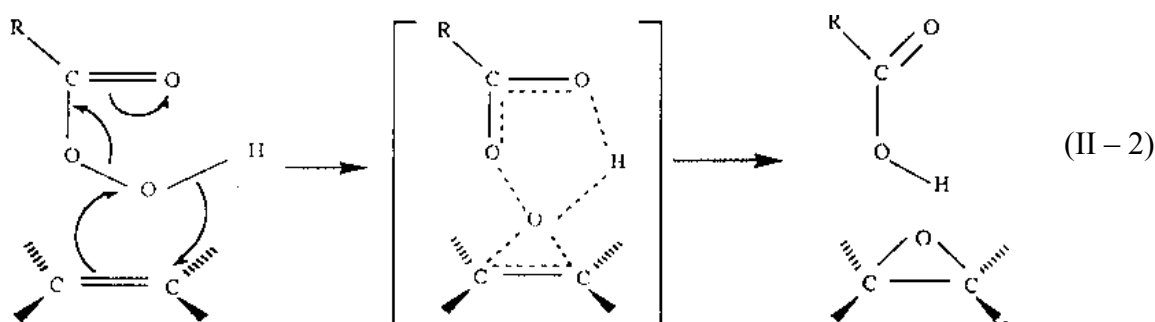
II – 2 – 2 Epoxydation de l'huile de tournesol

La réaction d'époxydation est une réaction importante en synthèse organique car les époxydes sont des intermédiaires qui peuvent être convertis en toute une variété de produit. Ils présentent un large intérêt industriel qui couvre depuis la pétrochimie de base jusqu'à la chimie fine. L'époxydation est une des plus importantes réactions d'addition sur les doubles liaisons des acides gras insaturés [4].

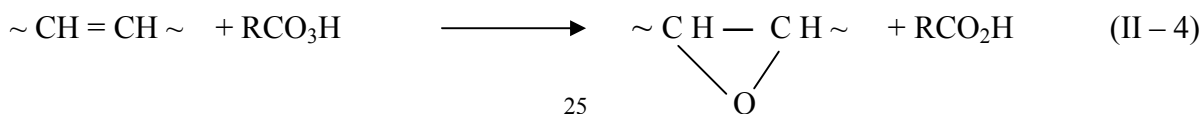
L'époxydation est l'addition d'un oxygène à partir d'un peracide sur la double liaison.



Plusieurs méthodes permettent cette réaction: utilisation d'oxygène moléculaire, l'eau oxygénée, d'hydroperoxydes [38], ou de péricide [39]. La méthode la plus courante utilise des peracides comme dans la réaction suivante :



L'époxydation par les peracides est connue depuis plus de 80 ans et est très utilisée. La vitesse d'époxydation par les peracides n'est pas très sensible à l'encombrement stérique, mais elle l'est aux changements électroniques, augmenter la densité électronique de l'alcène ou diminuer celle des peracides augmente la vitesse de réaction [4].

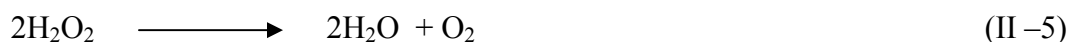


a – Agent d'époxydation

L'eau oxygénée (H_2O_2) est le principal agent chimique utilisé dans les opérations commerciales d'époxydation, c'est un oxydant doux qui a l'habilité de se transformer à une forme active pour l'utilisation effective dans les réactions organiques.

Il existe cinq catégories de réactions impliquant l'eau oxygénée et son utilisation en chimie organique.

- Décomposition



- addition moléculaire



- Substitution



- Réduction :



- Oxydation



H_2O_2 intervient dans ces réactions soit par ionisation, soit par dissociation en radicaux libres, dans la plupart des cas, le mécanisme est extrêmement complexe et dépend du type de catalyseur ainsi que des conditions de réaction [4].

Chapitre III

Méthodologie expérimentale

III – 1 Produits utilisés

a – Polymère

Le polymère utilisé dans cette étude est 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 III-1 [40]:

Tableau III – 1. Caractéristiques essentielles du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M).

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

b – Additifs et solvants

Tableau III –2. Les différents produits chimiques utilisés

Produit	Nature	Formules chimiques	Aspect	Producteur
Stabilisant thermique	Stéarate de Ca	$\text{Ca}(\text{OCRO})_2$, R: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	Poudre blanche	BASF
Stabilisant thermique	Stéarate de Zn	$\text{Zn}(\text{OCRO})_2$, 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	Phtalate 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-1
Huile de tournesol Commerciale	Huile de tournesol Commerciale (100 % tournesol)	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{OCO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_2-\text{OCO}-\text{CH} \\ \\ \text{R}_3-\text{OCO}-\text{CH}_2 \\ \text{Triglycéride} \end{array}$	Liquide huileux	CEVITAL Bejaia - Algérie
Stabilisant thermique	Huile de tournesol Epoxydée (0,1,2,3,4,5 et 5,6%)	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ $\text{R}_1: \text{CH}_3(\text{CH}_2)_m$ $\text{R}_2: (\text{CH}_2)_n \text{CO}_2\text{CH}_3$	Liquide Jaune claire	Université de Sétif (Laboratoire)
Stabilisant thermique	Huile de soja époxydée (6 %)	$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ $\text{R}_1: \text{CH}_3(\text{CH}_2)_m$ $\text{R}_2: (\text{CH}_2)_n \text{CO}_2$	Liquide Jaune claire	BASF
Agent d'époxydation	Eau oxygénée	H_2O_2	Liquide	PROLABO
Solvant	Acide formique	HCOOH	Liquide	PROLABO
Solvant	Acide acétique	CH_3COOH	Liquide	PROLABO

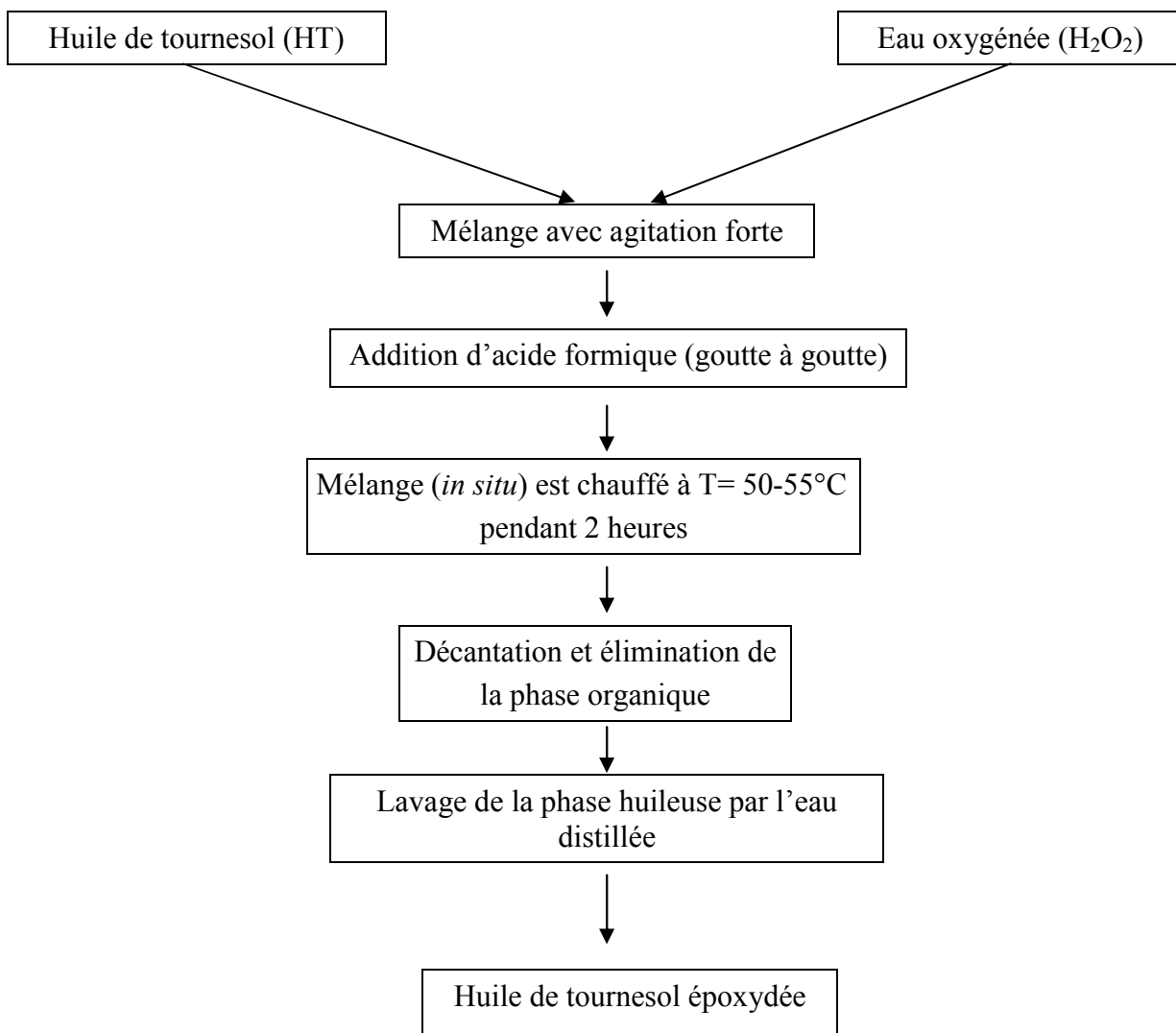
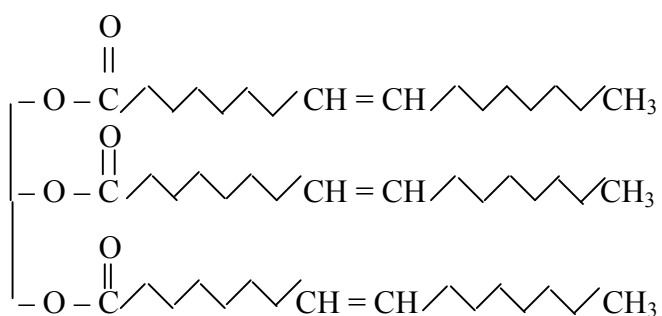
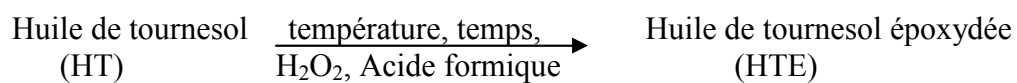


Schéma III – 1. Organigramme présentant la technique utilisée dans l' époxydation de l'huile de tournesol commerciale

III – 2 Epoxydation de l'huile de tournesol

a – Principe de la réaction



Epoxydation

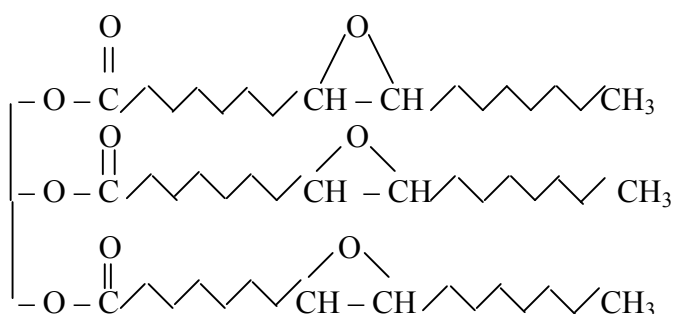
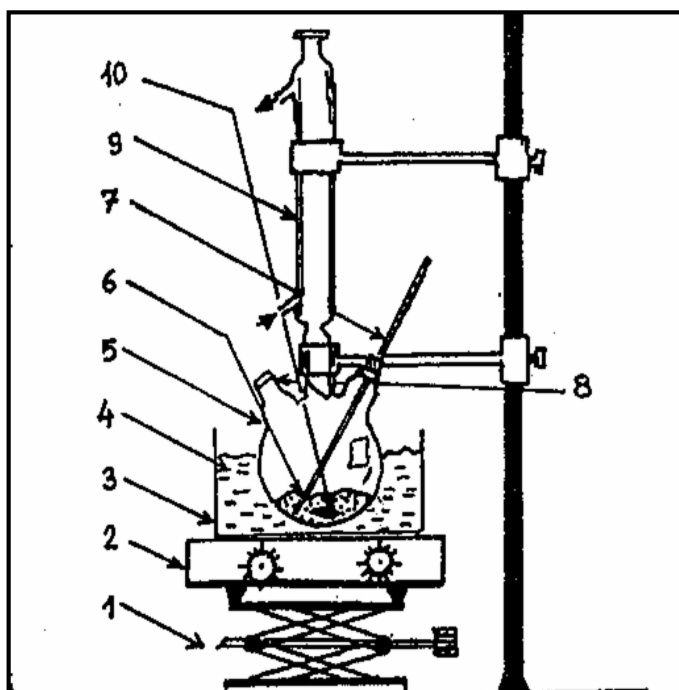


Schéma III-2. Structure chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation

b – Montage expérimental



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

Schéma III – 3. Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale

c – Composition des réactifs

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

d – 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 – 55°C) pendant 2 heures.

Après décantation de la solution et élimination de la phase aqueuse puis lavage de la phase huileuse par l'eau distillée à plusieurs fois.

e – Calcul de l'indice d'oxyrane

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

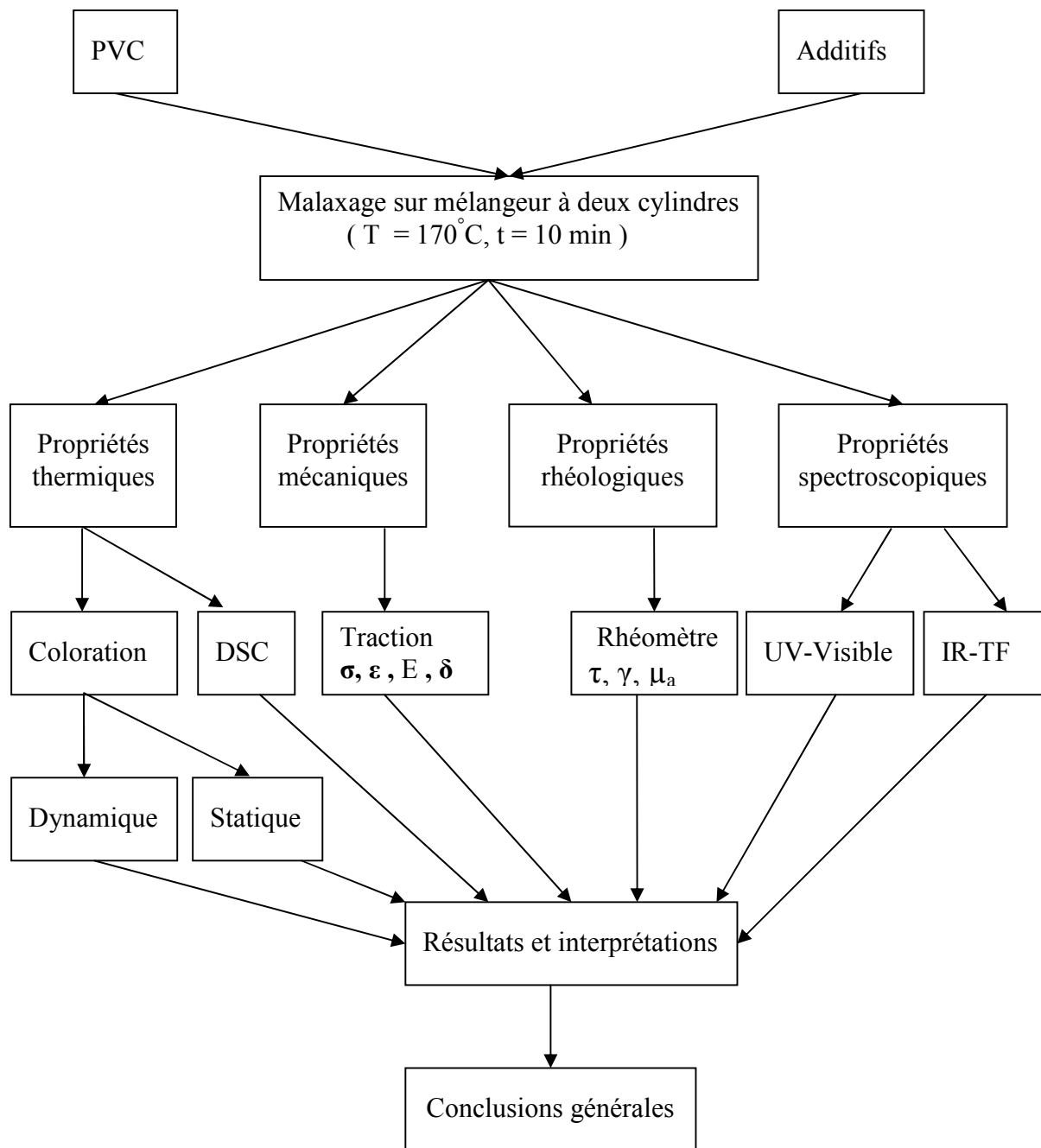


Schéma III – 4. Organigramme de la partie expérimentale.

III – 3 Préparation des feuilles

Les formulations (polymère + additifs) ont été préparés par malaxage sur mélangeur à deux cylindres à l'aide d'un appareil de type (RODOLFO COMERIO, BUSTO.ARSIZIO). Ces formulations sont traitées à 170°C. L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée (HTE) est de : 0, 1, 2, 3, 4, 5 et 5,61 %. Les feuilles de (0,5 ± 0,05) mm d'épaisseur sont prélevées après 10 minutes. La composition des formulations à base de PVC, stéarate de Ca/Zn, DOP seul ou en présence de HTE (à différent indice d'oxyrane) ou en présence de HSE (6 %) est affichée dans le tableau III-3.

Tableau III - 3. Les différentes formulations réalisées dans lesquelles les additifs ont été maintenus constantes.

Composition de la formulation en (grammes)						
Code de la formulation	PVC	Acide stéarique	Stéarate Ca/Zn	DOP	HTE	HSE
DOP	100	1	1 / 1	30	-	-
HTE (5, 6 %)	100	1	1 / 1	-	10	-
HSE (6%)	100	1	1 / 1	-	-	10
DOP-HTE (10g)	100	1	1 / 1	30	10	-
DOP-HTE (20g)	100	1	1 / 1	30	20	-
DOP-HTE (30g)	100	1	1 / 1	30	30	-
DOP-HSE (10g)	100	1	1 / 1	30	-	10
DOP-HSE (10g)	100	1	1 / 1	30	-	20
DOP-HSE (20g)	100	1	1 / 1	30	-	30
DOP-HSE (30g)	100	1	1 / 1	30	20	-
DOP-HTE (0%)	100	1	1 / 1	30	20	-
DOP-HTE (1%)	100	1	1 / 1	30	20	-
DOP-HTE (2%)	100	1	1 / 1	30	20	-
DOP-HTE (3%)	100	1	1 / 1	30	20	-
DOP-HTE (4%)	100	1	1 / 1	30	20	-
DOP-HTE (5%)	100	1	1 / 1	30	20	-

III – 4 Caractérisation des formulations

III – 4 – 1 Propriétés Thermiques (Analyse de la Coloration)

1 - 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.

2 – Sur demi-sphère d'Aluminium (Coloration Statique)

Les échantillons circulaires de même diamètre que les demi-sphères d'aluminium, sont découpés et déposés sur les demi-sphères d'Al. Ces derniers sont introduits dans les tubes à essai, ensuite les tubes sont plongés dans un bain de chauffage à $T= 170^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ (voir schéma III-5). On procède au retrait des échantillons à 5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,55 et 60 minutes.

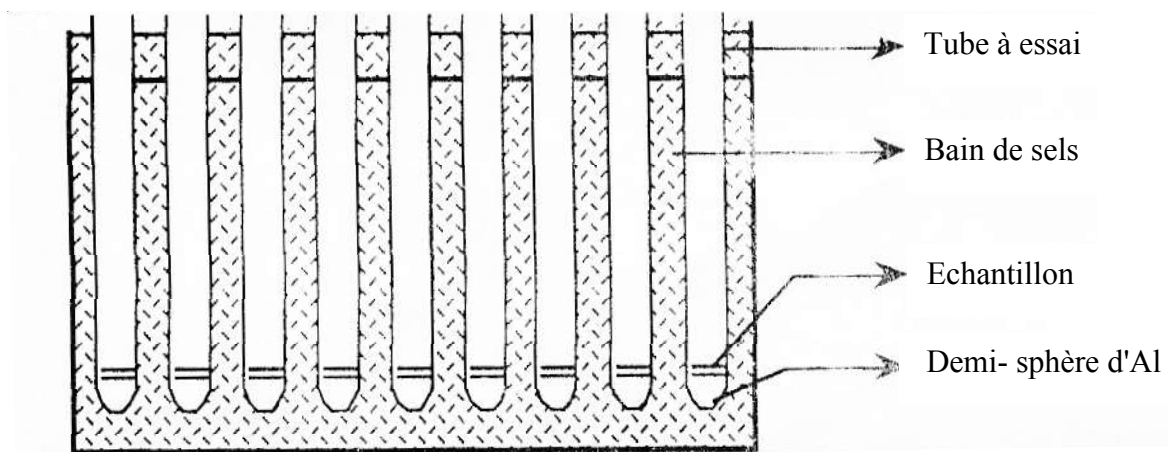


Schéma III – 5. Montage de la coloration par demi-sphère d'Al

– Déterminations du degré de coloration

La détermination du degré de coloration a été effectuée à l'aide de l'échelle de couleurs (SYNMERO) qui été développée par OCKAY et Coll. [41].

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 – 4 – 2 Propriétés mécaniques

a - Essai de traction

L'essai a pour but la détermination des caractéristiques en traction des matières plastiques sous la forme d'éprouvettes normalisées soumises à l'essai dans des conditions bien définies. L'essai a été effectué sur une machine de traction de type (ZWICK modèle Material Prüfung 1445) à température ambiante et à la vitesse de déplacement de 10 mm/min. Un minimum de quatre échantillons ont été testés pour chaque formulation.

Les éprouvettes destinées à l'essai de traction ont été coupées avec une presse manuelle (ASTM D638: type IV: 96) selon la norme (NF ISO 527) (voir annexe).

Les propriétés en traction (contrainte, déformation, module de Young et énergie à la rupture) sont évaluées à partir des courbes (contrainte – déformation), (voir annexe).

b – Dureté (Shore D)

La dureté est définie par la résistance d'une pièce à la pénétration d'un cône pointu (Shore D). La dureté (Shore D) a été effectuée à l'aide d'un duromètre du type (DLGP 7416) selon la norme (NF T 51-109). L'éprouvette peut avoir une forme quelconque (carré, rectangle, disques) à condition que ses dimensions soient suffisantes pour faire au moins cinq mesures en des emplacements différents distants entre eux d'au moins 6 mm et distants des bords de l'éprouvette d'au moins 12 mm. L'éprouvette peut être composée d'un empilement de feuilles plus minces afin d'obtenir l'épaisseur requise (3 cm). Les mesures sont effectuées dans les conditions normales de température et de pression, la charge appliquée est de 5 Kg

III – 4 – 3 Propriétés rhéologiques en régime statique

Placées au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) pour les amorphes ou au-dessus de la température de fusion (T_f) pour les semi-cristallins, les polymères se trouvent à l'état fondu et vont donc être capables de s'écouler. La rhéologie est la science qui permet de relier l'écoulement macroscopique de la matière sous l'effet d'une contrainte, aux caractéristiques moléculaires [10].

L'étude rhéologique a été réalisée au moyen d'un rhéomètre à capillaire de type (CONTROLAB) modèle (102 COP 10). L'étude rhéologique des différentes formulations a été effectuée dans les conditions suivantes :

- Aux différentes températures (170, 180 et 190°C)
- Avec une filière :
 - Diamètre de la filière : $D_f = 1,8 \text{ mm}$
 - Longueur de la filière : $L_f = 40 \text{ mm}$
- Diamètre du piston : $D_p = 20 \text{ mm}$
- La vitesse linéaire du piston est de :
 - 10 à 20 mm/min pour les formulations semi-rigides (faible quantité de plastifiant).
 - 10 à 40 mm/min pour les formulations plastifiées.

Les caractéristiques rhéologiques des différentes formulations sont obtenues par l'expression suivante :

* Le comportement pseudo-plastique des polymères à l'état fondu est donné par la loi de puissance.

$$\tau = K \gamma^n \quad (\text{III} - 1)$$

Avec :

τ : Tension de cisaillement (Pa);

γ : Vitesse de cisaillement (sec^{-1});

n : Indice d'écoulement;

K : Constante

* La vitesse de cisaillement apparente à la paroi (γ) est mesurée par la relation :

$$\gamma (\text{sec}^{-1}) = 8 V_p \frac{D_p^2}{D_c^3} \quad (\text{III} - 2)$$

où :

D_p : Diamètre du piston (mm) ;

D_c : Diamètre de la filière (mm) ;

V_p : Vitesse de descente du piston (mm/min).

* et la tension de cisaillement apparente à la paroi (τ) par la relation :

$$\tau \text{ (Pa)} = \frac{1}{4} \frac{\Delta P \cdot D_c}{L_c} \quad (\text{III} - 3)$$

où :

ΔP : Pression appliquée (Pa) ;

L_c : Longueur de la filière (mm)

- La viscosité apparent (μ_a) est donnée par la relation :

$$\mu_a \text{ (Pa} \cdot \text{Sec}^{-1}) = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{III} - 4)$$

* L'indice d'écoulement (n) est calculé par l'expression :

$$n = \frac{\delta (\text{Log } \tau)}{\delta (\text{Log } \gamma)} \quad (\text{III} - 5)$$

III – 4 – 4 Propriétés spectroscopiques

Avant de faire les études spectroscopiques on élimine tous les additifs incorporés dans la matrice PVC (lubrifiant, plastifiant, stabilisants) par purification.

Purification des échantillons

L'échantillon est découpé en petits morceaux de quelques mm. Une prise d'essai de 0,4 g est dissoute dans 10 ml de THF, puis précipitée par l'addition d'un non-solvant du PVC (méthanol). La phase liquide contient les plastifiants et autres additifs. Le précipité formé est filtré, séché et broyé.

a – Analyse par spectroscopie UV-Visible

Méthode d'analyse beaucoup moins sensible que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie d'absorption UV-Visible n'est pourtant pas utilisée comme une méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infrarouge, 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 abordées sur un plan qualitatif (identification des chromophores) ou purement quantitatif (mesure du jaunissement) [42].

L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par application de la loi de Beer Lambert.

La dégradation thermique ou photochimique du PVC conduit par élimination d'HCl, à la formation de polyènes conjugués. Cette réaction est à l'origine du développement d'une coloration très marquée, qui résulte de la superposition des absorptions des polyènes. L'augmentation de la longueur de conjugaison se traduit par un effet bathochrome (déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et une hyperchromie (augmentation des coefficients d'absorption molaire) marquée.

L'expression suivante a été utilisée pour le calcul à une bande du nombre de séquences polyéniques de rang n [43,44].

$$N = (A_n \cdot 62.5) / (\epsilon_n \cdot C \cdot l) \quad (\text{III} - 6)$$

N : Nombre de séquences polyéniques de rang n / unité monomère;

A_n : Absorbance de la solution examinée à la longueur d'onde correspondant à la séquence polyénique de rang n ;

ε_n : Coefficient d'absorption molaire correspondant (l . mole⁻¹ .cm⁻¹) ;

C : Concentration de la solution examinée (g / l) ;

l : Longueur de la cellule de mesure (1 cm).

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont celles données dans la littérature et elles correspondent au maximum principal d'absorption de chaque séquence polyénique de rang n. Des solutions de PVC purifié ont été préparées dans le THF et analysées à l'aide d'un appareil spectrophotométrie UV-visible de type (UV - Spectrophotomètre 300).

Tableau III – 6. Longueurs d'onde d'absorption des maximums (λ) et coefficients d'extinction molaires (ϵ_n) pour les polyènes conjugués de rang n du type $H-(CH=CH)_n-H$

Nombre de doubles liaisons conjuguées (n)	Longueur d'onde d'absorption maximale λ (nm)	Coefficient d'extinction molaire $\epsilon_n \cdot 10^{-3}$ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
3	268	34.6
4	304	73.0
5	334	121.0
6	364	138.0
7	390	174.0
8	410	203.5
9	428	233.0
10	447	261.0
11	471	290.0

b – Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

La spectrophotométrie infrarouge est une technique de routine d'identification des polymères. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier. Les possibilités offertes par la spectroscopie infrarouge permettent ainsi d'obtenir des informations détaillées sur :

- La structure chimique des macromolécules et la composition du polymère :

Identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés....

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines. Cette méthode repose sur le phénomène d'absorption qui est lié aux fréquences de vibrations et de rotation des groupements fonctionnels et qui est régi par la loi de Beer Lambert [45] .

$$D.O = A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon . C . l \quad (\text{III} - 7)$$

D.O : densité optique ;

A : absorbance ;

I_0 et I : intensité des radiations incidente et transmise ;

ϵ : coefficient spécifique d'absorption molaire (L.cm⁻¹.mol⁻¹) ;

C : concentration de l'espèce absorbante (mol / l) ; l : trajet optique (cm).

L'étude spectroscopique infrarouge à transformation de fourrier des différentes formulations qui ont été purifiées et préparées sous forme des pastilles en présence du KBr ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type (FTIR Spectromètre 1000 de marque PERKIN ELMER). Les huiles époxydées (tournesol, soja), l'huile de tournesol brute (commerciale), et aussi les différents additifs de transformation (acide stéarique, stéarate de Calcium et Zinc, et di (2-éthylehexyl) phtalate) ont été analysées par la spectroscopie IR.

Tableau III – 7. Groupe caractéristique du PVC en infrarouge.

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Mode de vibration et attribution
500-800	Elongation des C-Cl
970	Déformation des CH_2
970-1100	Allongement des C-Cl
1200-1260	Déformation des C-H
1335-2850	Déformation des CH_2
1436	Vibration des CH_2
2850-2970	Elongation des CH_2
2970	Elongation des CH

III - 5. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle DSC

L'analyse enthalpique différentielle à balayage est la technique la plus courante pour la caractérisation des polymères. Le principe de cette technique repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser.

L'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour étudier les différentes formulations à l'aide d'un appareil de type DSC 60 système. Pour cela, une quantité de 4,4 mg environ a été prélevée de chaque formulation non purifié à analyser et mise dans un creuset. Chaque échantillon est chauffé à 28°C pendant 5 minutes puis à 480°C avec une vitesse de chauffage constante de 10°C/minute et enfin refroidissement à 28°C avec une vitesse de 30°C/min. Le gaz vecteur est l'azote (40 ml/min).

Pour les applications classiques de cette technique, on peut citer:

- 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 ;
- 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.

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 du thermogramme et les pics exothermiques vers le haut [46].

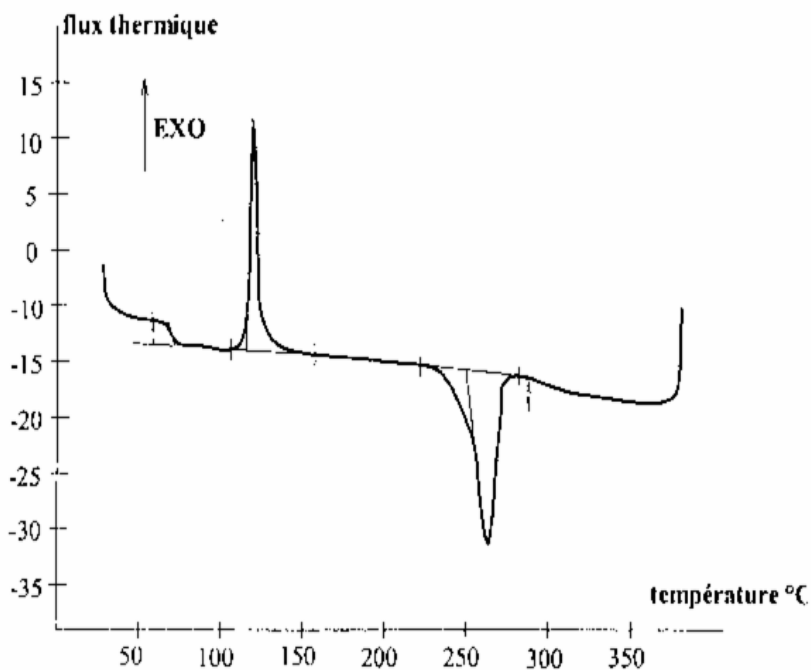


Figure III – 6. Représentation des pics endothermique et exothermique.

Chapitre IV

Résultats et interprétation

IV – 1 Propriétés thermiques (test de coloration)

a - Coloration dynamique

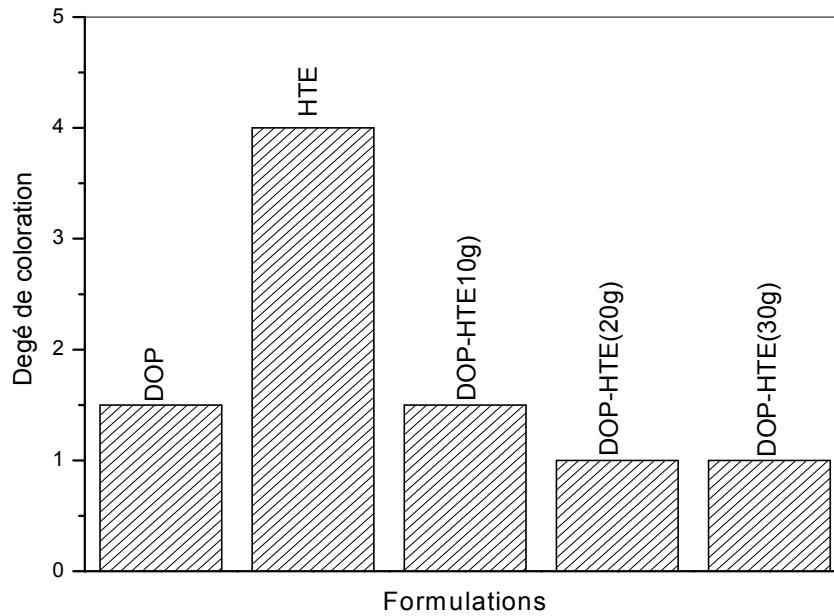


Figure IV – 1. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration dynamique).

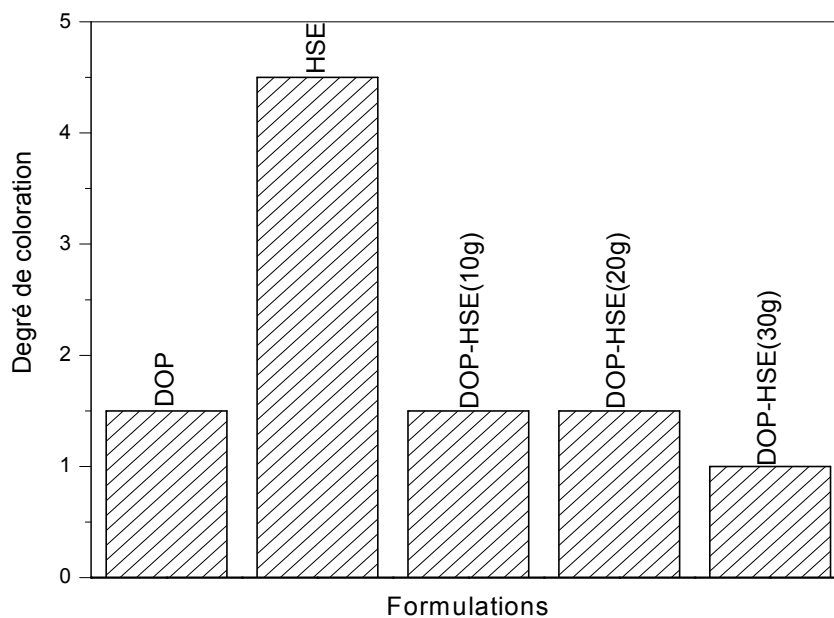


Figure IV – 2. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration dynamique).

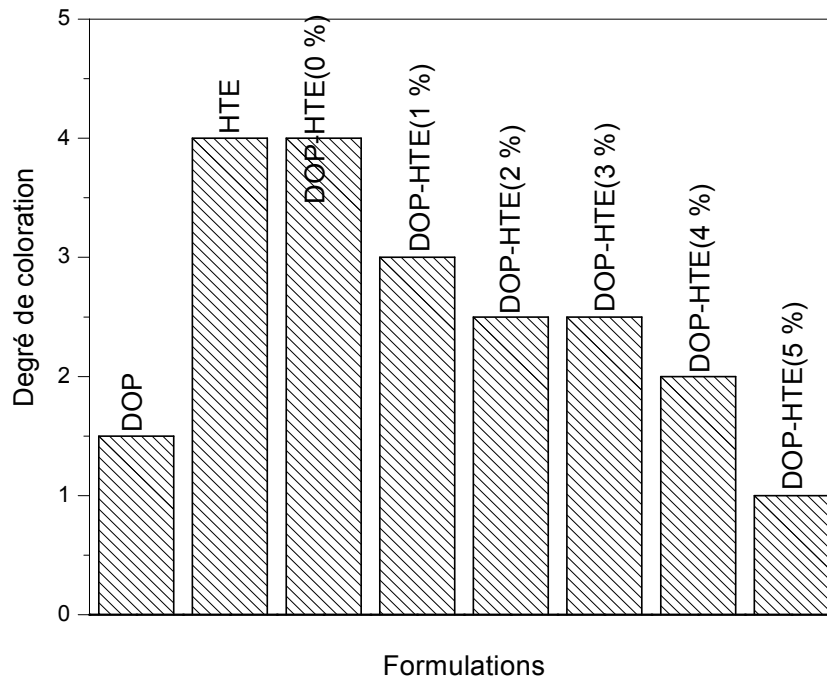


Figure IV – 3. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration dynamique).

b - Coloration statique

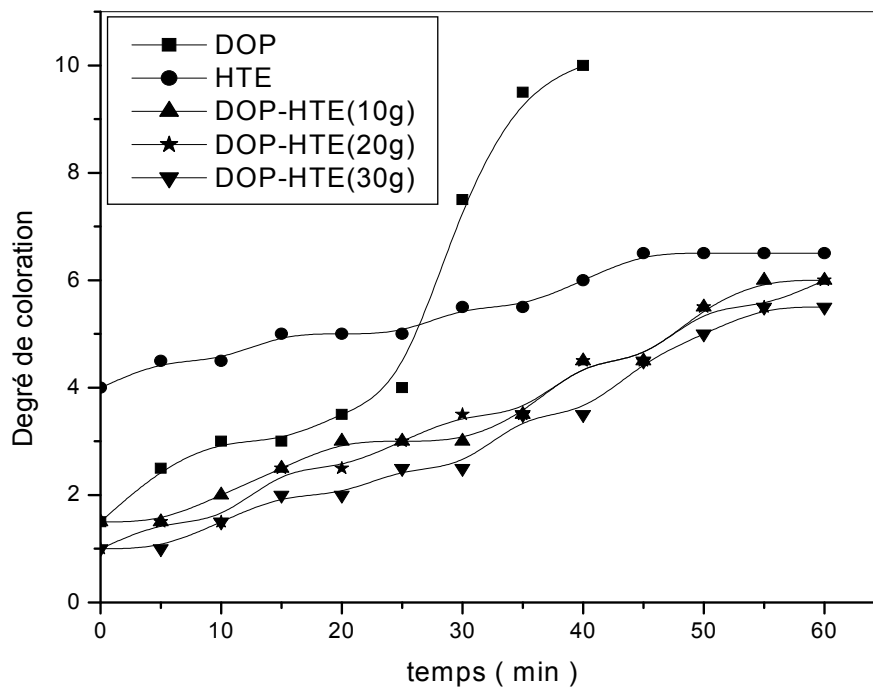


Figure IV – 4. Influence du taux de l'HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration statique).

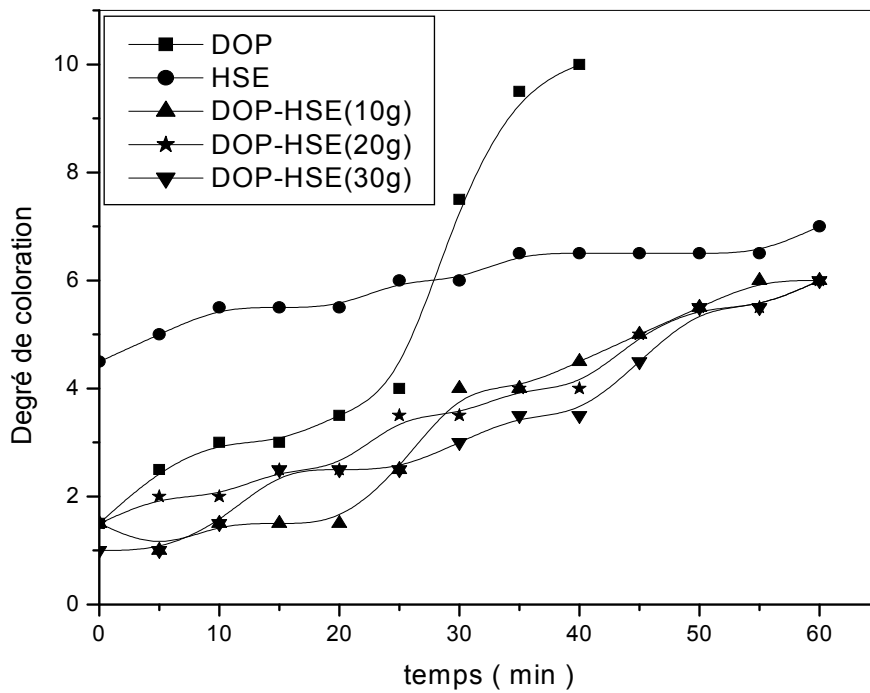


Figure IV – 5. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration statique).

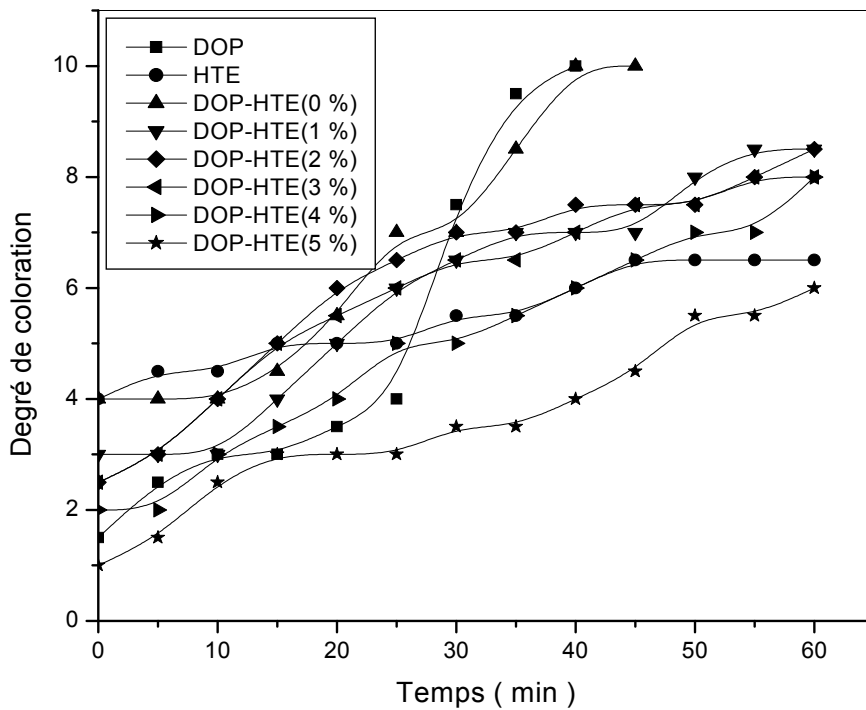
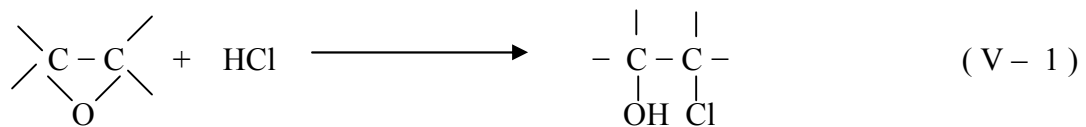


Figure IV– 6. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le degré de coloration (coloration statique).

Les figures IV –1, IV –2 et IV –3 illustrent l’influence du taux de l’huile de tournesol époxydée (HTE), de l’huile de soja époxydée (HSE), et de l’indice d’oxyrane de l’HTE des formulations plastifiées avec le di-(éthyle hexyle) phatalate (DOP) et stabilisées par les stéarates de Calcium et de Zinc (Ca/Zn) sur le degré de coloration (coloration dynamique). Les feuilles sont traitées sur le mélangeur à deux cylindres à T = 170°C pendant 10 minutes. Les figures montrent clairement que l’addition de l’HTE ou L’HSE aux formulations à base de PVC retarde l’apparition de la coloration.

- L’augmentation de la quantité de l’HTE ou de l’HSE dans les formulations correspondantes provoque une diminution du degré de coloration, ce qui explique l’effet associée de l’HTE ou de l’HSE comme co-plastifiant avec le DOP sur la stabilité de la couleur.

- Le degré de coloration des feuilles plastifiées aux différents indices d’oxyrane diminue avec l’augmentation de l’indice d’oxyrane de l’HTE. Ce résultat peut être expliqué par la réaction entre le groupement époxyde et l’acide chlorhydrique (HCl) libéré selon la réaction suivante :



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 [47].

La variation du degré de coloration en fonction du temps est représentée sur les figures IV – 4, IV – 5 et IV – 6. Les formulations sont traitées sur mélangeur à deux cylindres à T = 170°C pendant 10 minutes ensuite placées sur les demi- sphères d’Al à T = 170°C. Nous avons utilisé aussi l’échelle de couleur (SYNMEMO) qui permet de suivre la coloration statique des feuilles pendant différents temps.

- La formulation plastifiée avec le DOP montre une faible stabilité de couleur, due à l’effet stabilisant de stéarate de Ca/Zn, puis un changement très rapide du degré de coloration. Ceci peut être expliqué par la consommation de ces stabilisants au cours de l’HTE de 0 à 5 % provoque une retardation progressive de l’apparition du temps.

- Un changement très faible du degré de coloration de la formulation à base de HTE ou HSE est observé. Les résultats indiquent que l'effet stabilisant de l'HTE ou l'HSE seul pour retarder la coloration du polymère est meilleur par rapport au DOP.
- Une bonne stabilité de la couleur en fonction du temps a été observé lorsque la quantité de l'HTE ou l'HSE augmente de 10 à 30g. Plus la quantité de l'HTE ou l'HSE augmente, plus la flexibilité du polymère croit.
- L'effet de l'indice d'oxyrane sur le degré de coloration des feuilles plastifiées avec le DOP est comparable à celui de la coloration dynamique. Il bien claire, que l'augmentation de l'indice d'oxyrane de la couleur [4].

IV – 2 Propriétés mécaniques

IV – 2 – 1 Essai de traction

Les résultats obtenus des courbes contrainte - allongement à la rupture des formulations sont présentés à titre d'exemple en (annexe II).

a – Contrainte à la rupture

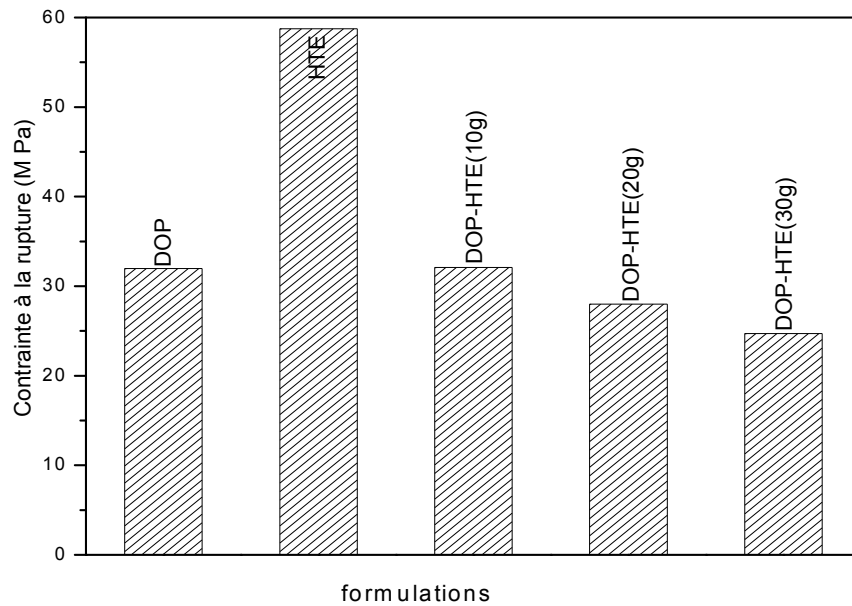


Figure IV – 7. Influence du taux de l'HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur la contrainte à la rupture.

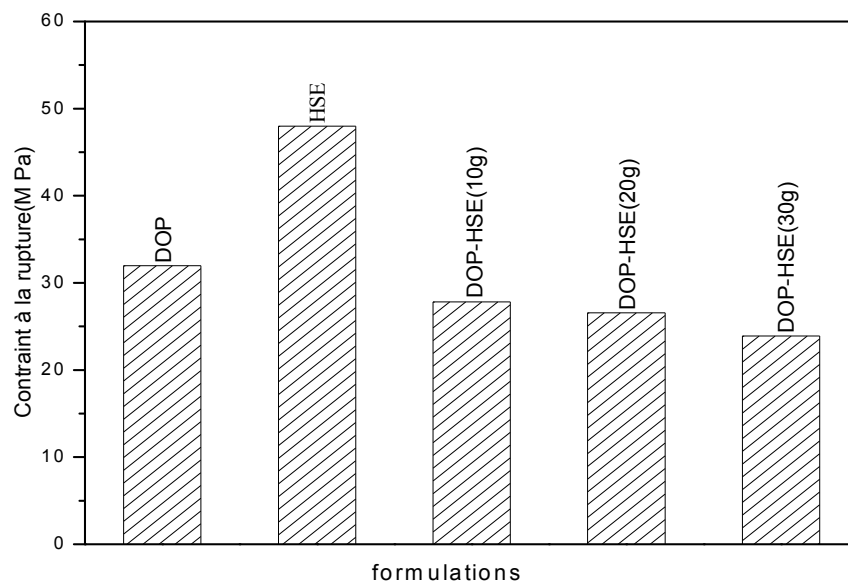


Figure IV – 8. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur la contrainte à la rupture.

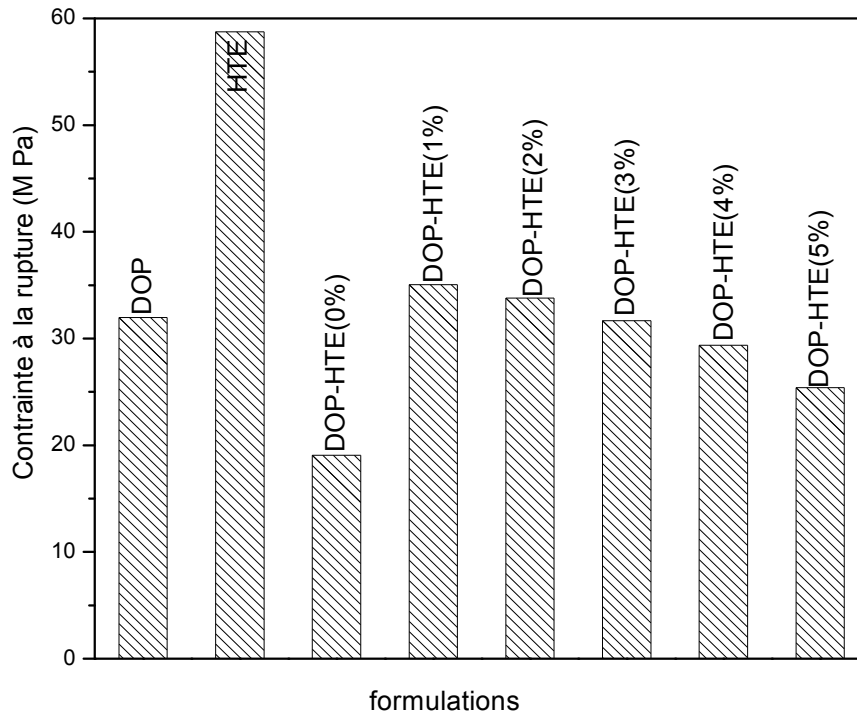


Figure IV – 9. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur la contrainte à la rupture .

b – Allongement à la rupture

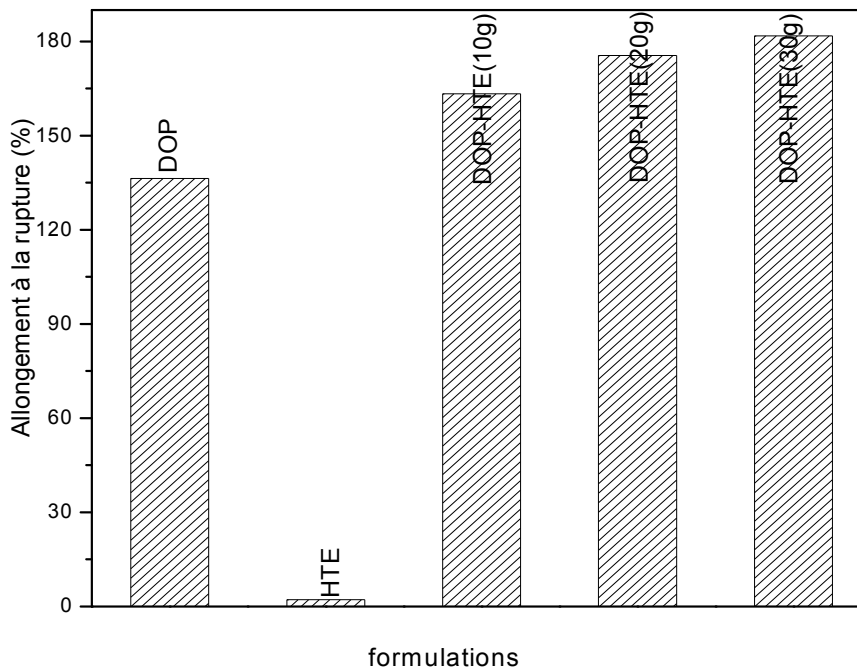


Figure IV – 10. Influence du taux de l'HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur l'allongement à la rupture.

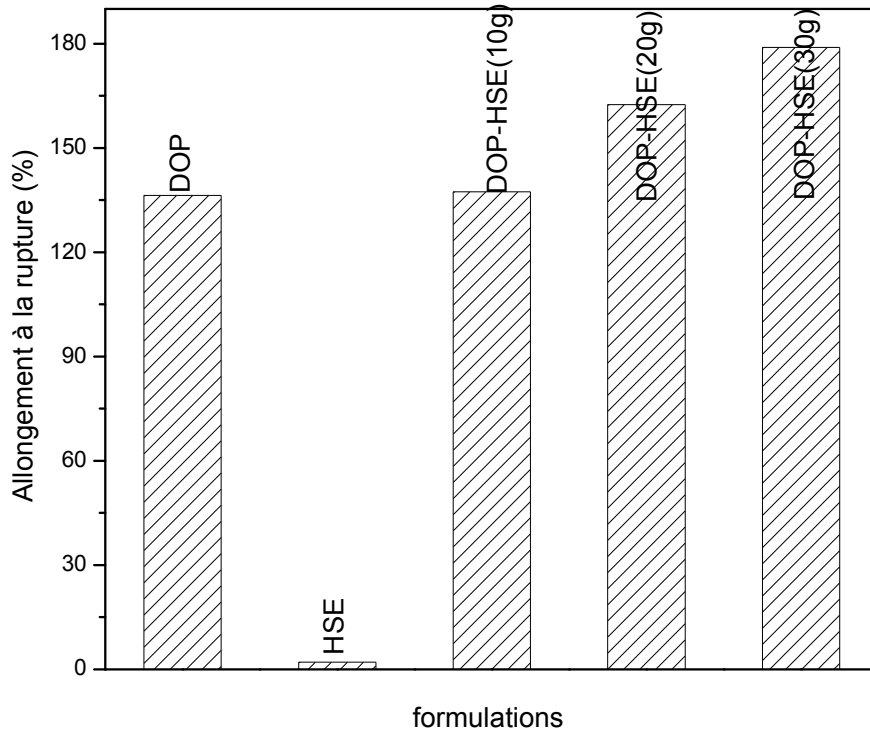


Figure IV – 11. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur l'allongement à la rupture.

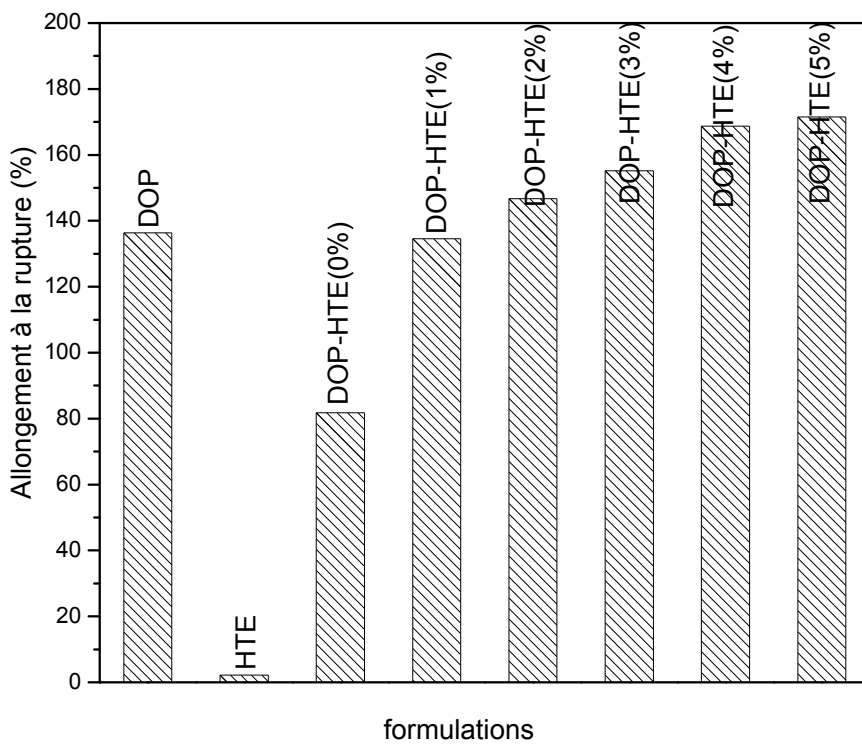


Figure IV – 12. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur l'allongement à la rupture.

c – Module d'élasticité (module de Young) :

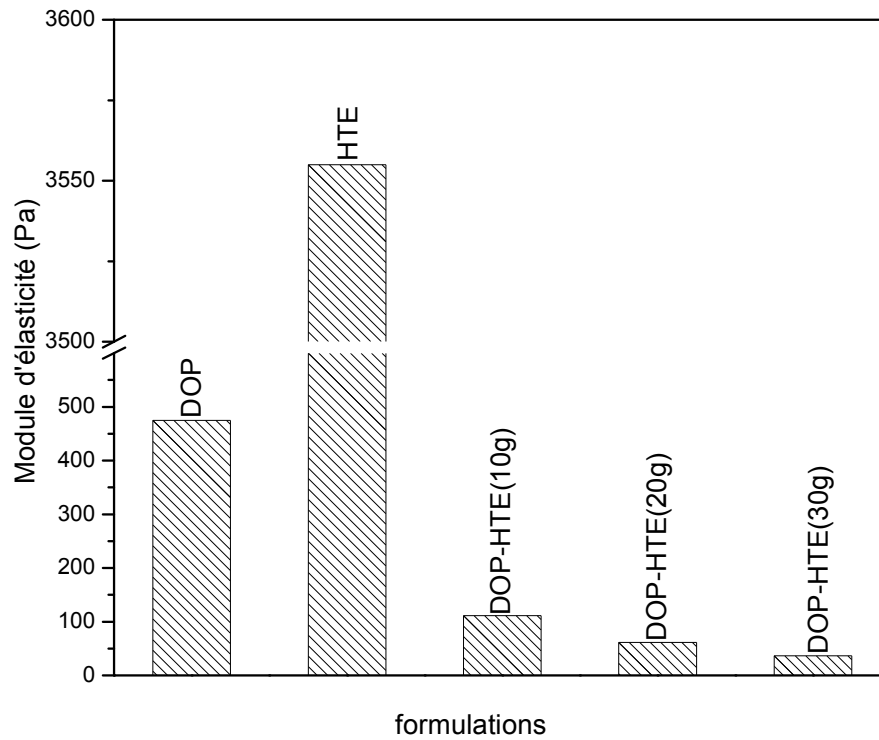


Figure IV – 13. Influence du taux de l'HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur le module d'élasticité.

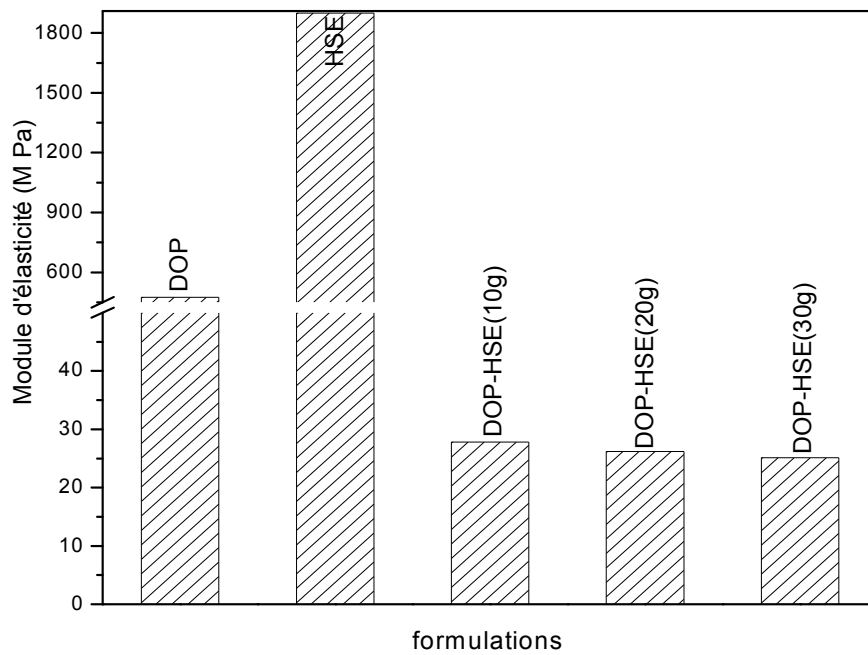


Figure IV – 14. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le module d'élasticité.

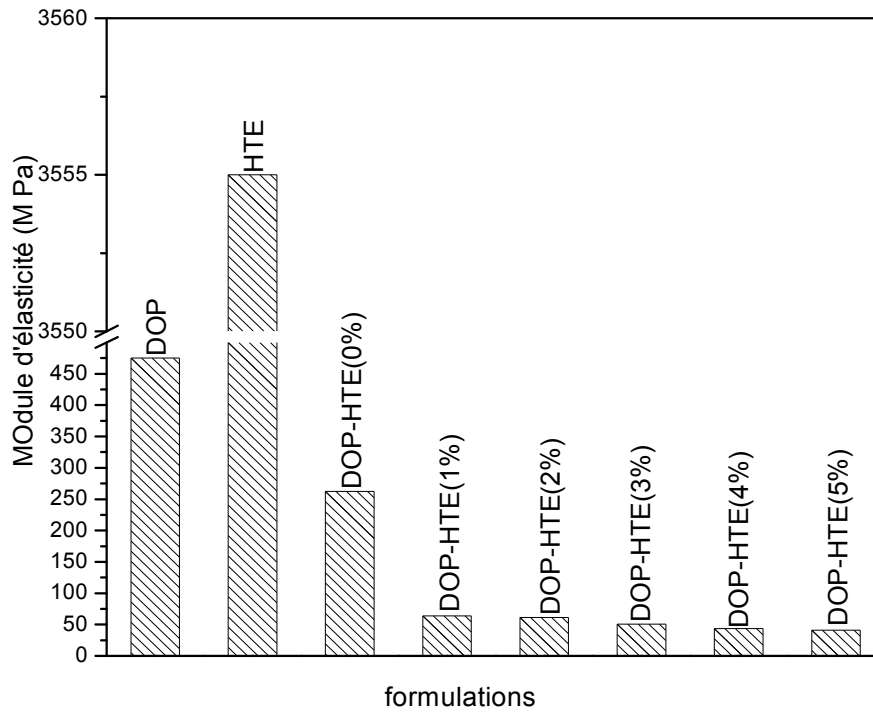


Figure VI – 15. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le module d'élasticité.

e – Energie à la rupture.

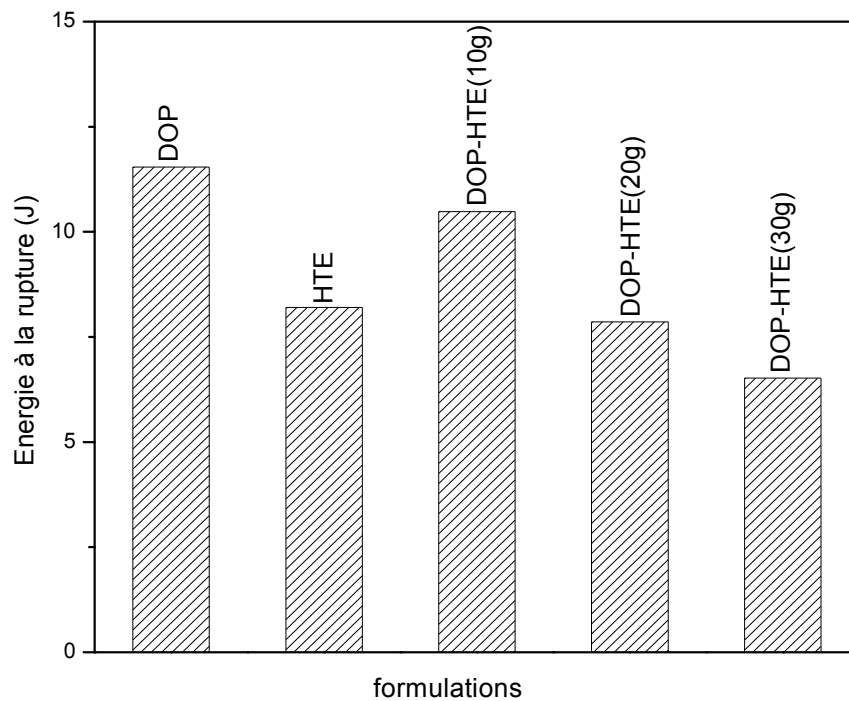


Figure IV – 16. Influence du taux de l'HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur l'énergie à la rupture.

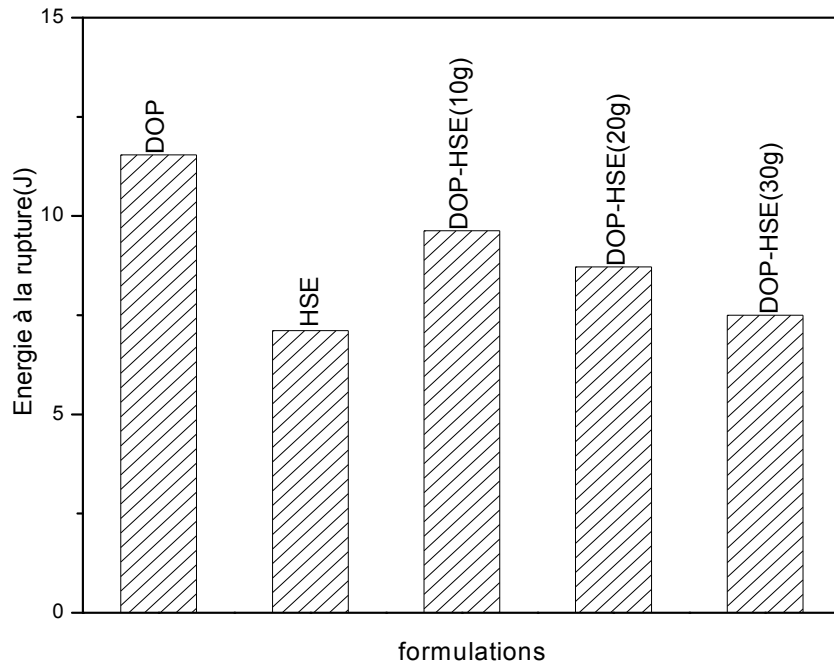


Figure IV – 17. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur l'énergie à la rupture.

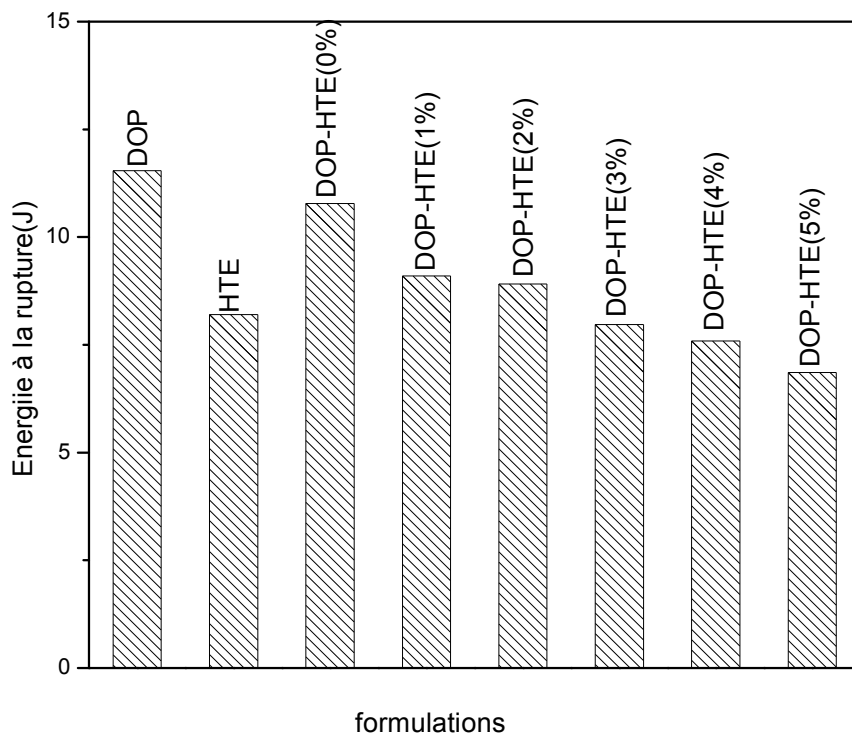


Figure IV – 18. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur l'énergie à la rupture.

Les figures IV-7, IV-8 et IV-9 représentent l'influence du taux de l'HTE, de l'HSE ou l'indice d'oxyrane de l'HTE sur la contrainte à la rupture. Sur ces figures nous constatons que :

- La contrainte à la rupture des formulations plastifiées avec l'HTE ou l'HSE seule est supérieure à celle plastifiée avec le DOP. Cependant leurs combinaisons montrent des valeurs inférieures, ce qui peut être expliqué par la compatibilité et aussi par l'efficacité de l'utilisation des deux composants dans les formulations à base de PVC et en présence des stéarates de Ca/Zn.
- La contrainte à la rupture diminue avec l'augmentation du taux de plastifiant [48, 49], et aussi avec l'augmentation de l'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée. Cette diminution montre que lorsque le plastifiant ou le co-plastifiant diffuse dans la matrice du PVC, il donne une certaine flexibilité aux chaînes, et par conséquent il minimise les interactions interchaînes.

Les figures IV-10, IV-11 et IV-12 représentent respectivement l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du taux de l'HTE, de l'HSE et de l'indice d'oxyrane de l'HTE.

- L'allongement à la rupture augmente avec l'augmentation de la quantité du plastifiant [49, 50], et aussi avec l'augmentation de l'indice d'oxyrane de l'HTE. Cette augmentation à la rupture peut être expliquée par le fait que les molécules du plastifiant s'insèrent entre les chaînes du polymère et réduisent les interactions interchaînes qui se traduisent par des allongements à la rupture plus importantes.
- Un très faible allongement à la rupture est observé dans les deux formulations plastifiées avec l'HTE et l'HSE. Ceci donne une idée sur la nature de ces deux formulations (semi rigide).

La variation du module d'élasticité (module de Young) en fonction de la composition des différentes formulations est illustrée sur les figures IV-13, IV-14 et IV-15. Le module d'élasticité est une mesure de la dureté ou de la rigidité du polymère. Il est calculé dans la région initiale de la courbe contrainte allongement.

Une diminution du module de Young avec l'augmentation du taux de l'HTE, de l'HSE ou de l'indice d'oxyrane de l'HTE. Ceci est dû au passage du polymère d'un comportement semi rigide à un autre qui est flexible [50].

Les figures IV-16, IV-17 et IV - 18 illustrent l'influence du taux de l'HTE, de l'HSE ou l'indice d'oxyrane de l'HTE sur l'énergie élastique absorbée dans le système courbe (contrainte-allongement). L'énergie absorbée diminue avec l'ajout de l'HTE ou l'HSE de 10 à 20 et à 30 g. Quand l'énergie absorbée est élevée c'est dû à la formation d'un réseau solide qui conduit à cet effet. Ceci suggère que le réseau solide est produit par l'interaction entre les chaînes de PVC. Quand le plastifiant est ajouté le phénomène de dilution est produit d'où diminution d'énergie. L'augmentation de l'indice d'oxyrane de l'HTE diminue l'énergie élastique absorbée car l'oxyrane joue le rôle d'un stabilisant thermique dans ces formulations d'où amélioration des propriétés mécaniques.

IV – 2 – 2 Essai de dureté (Shore D)

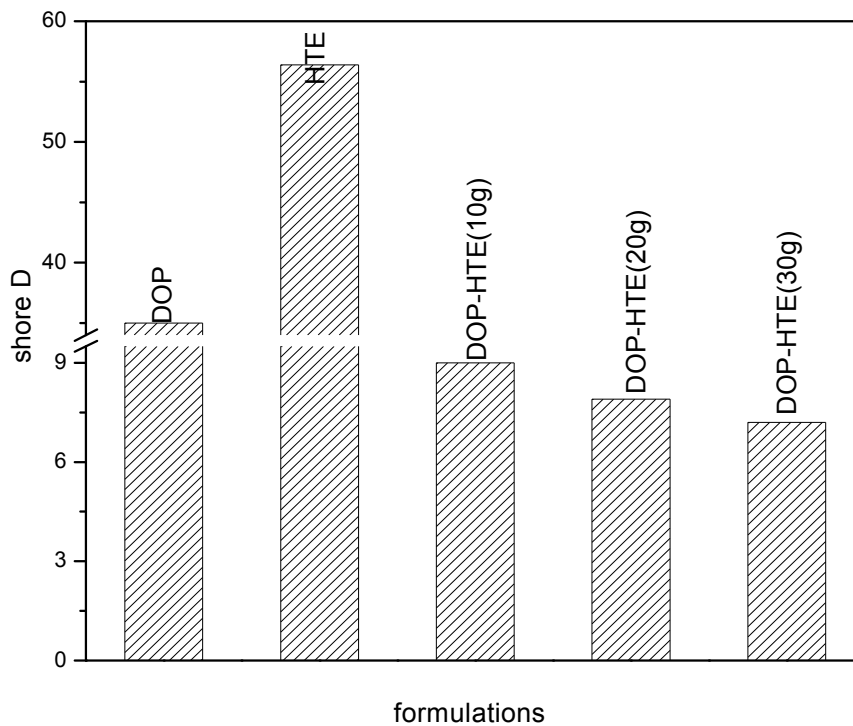


Figure IV – 19. Influence du taux de l'HTE des formulations plastifiées avec le DOP sur la dureté (shore D).

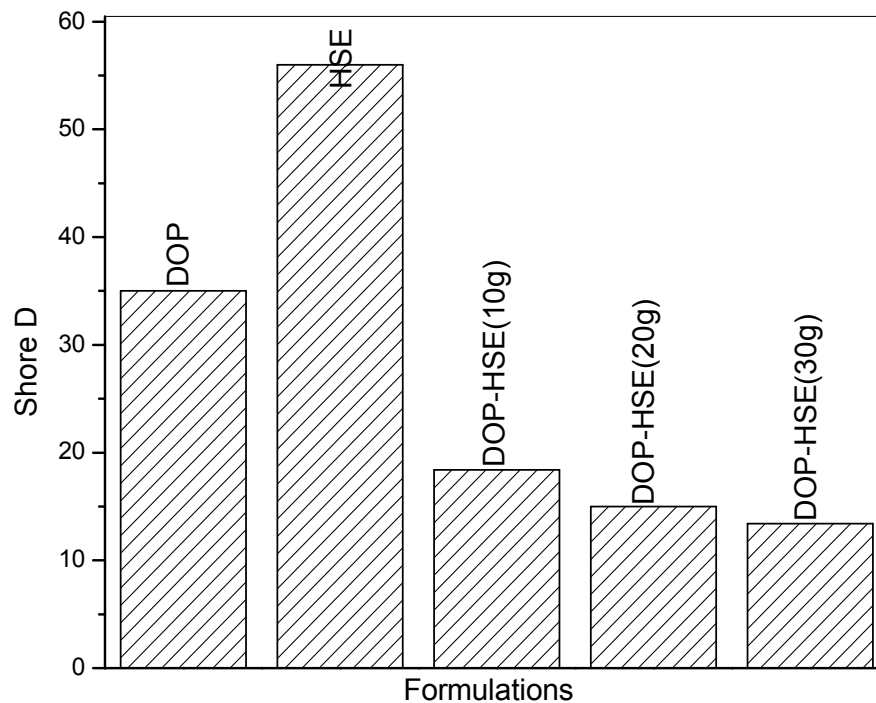


Figure IV – 19. Influence du taux de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur la dureté (shore D).

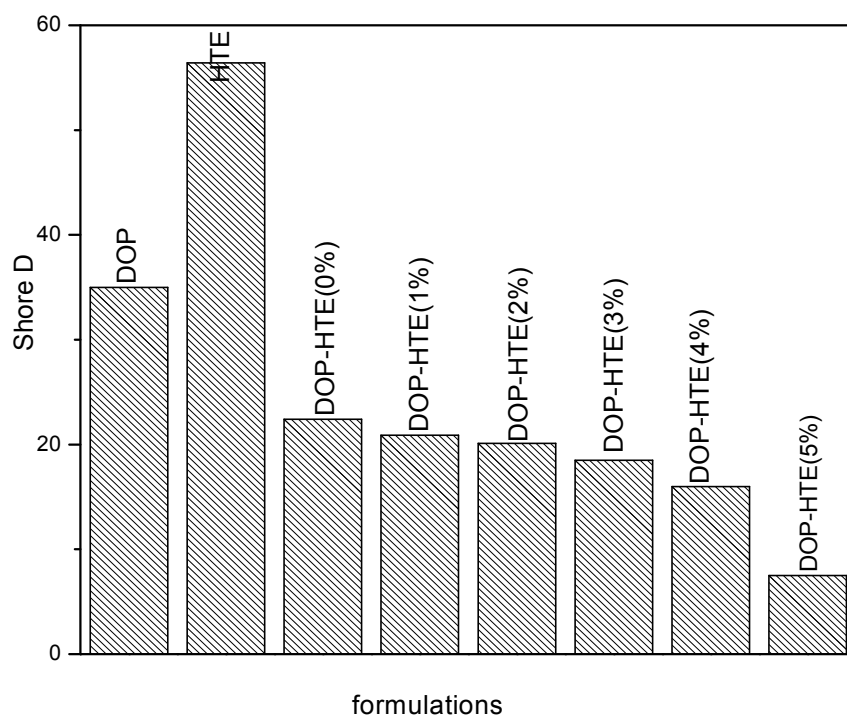


Figure IV – 21. Influence de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur la dureté (Shore D).

D'après les résultats obtenus (figures IV-19, IV-20 et IV- 21), nous constatons que la dureté diminue avec l'augmentation du taux de plastifiant [50] et aussi avec l'augmentation de l'indice d'oxyrane de l'HTE. Plus la dureté diminue, plus les échantillons deviennent flexibles (ou moins rigides).

IV – 3 Propriétés rhéologiques en régime statique

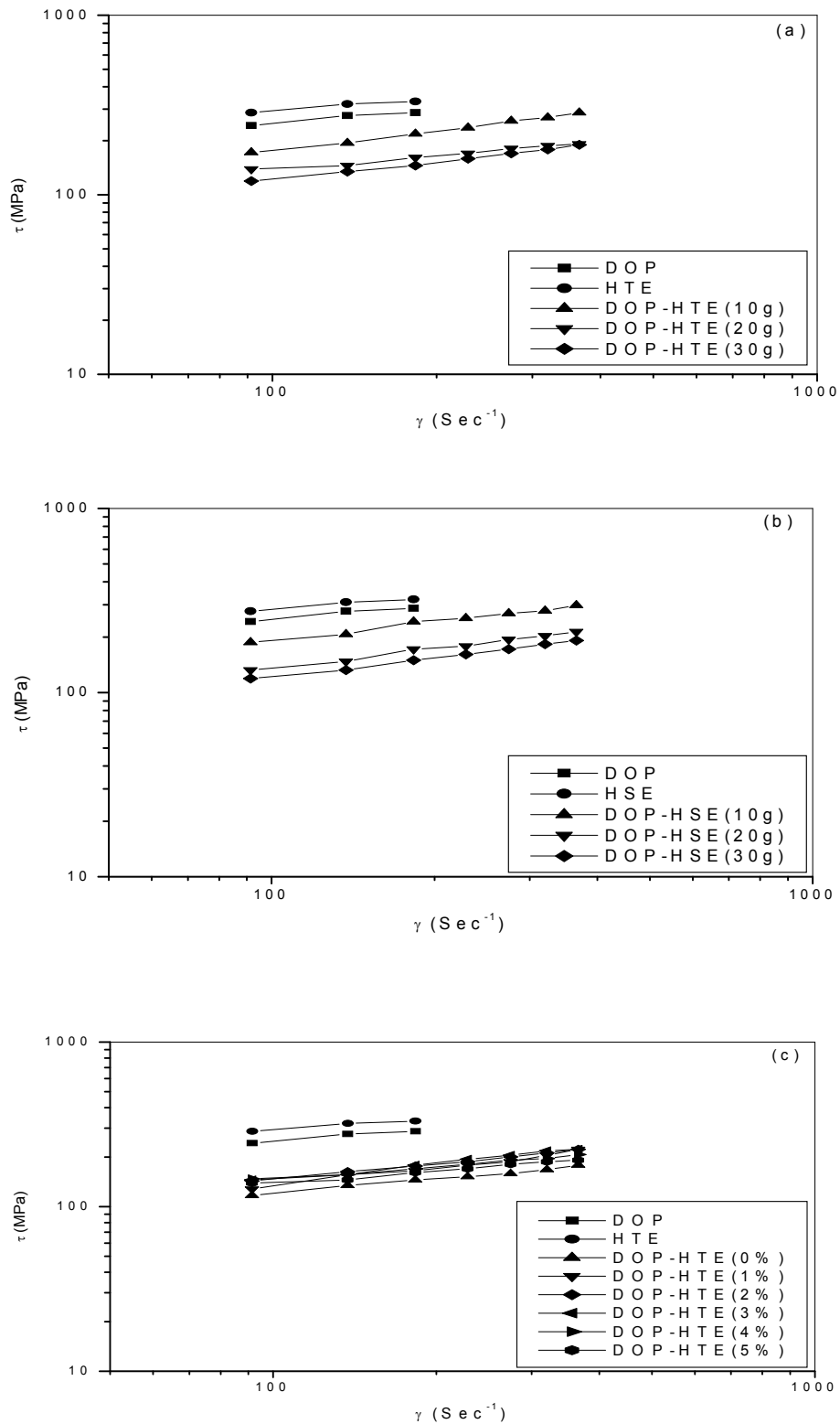


Figure IV - 22 . Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur La variation de la tension cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à $T = 170^{\circ}\text{C}$.

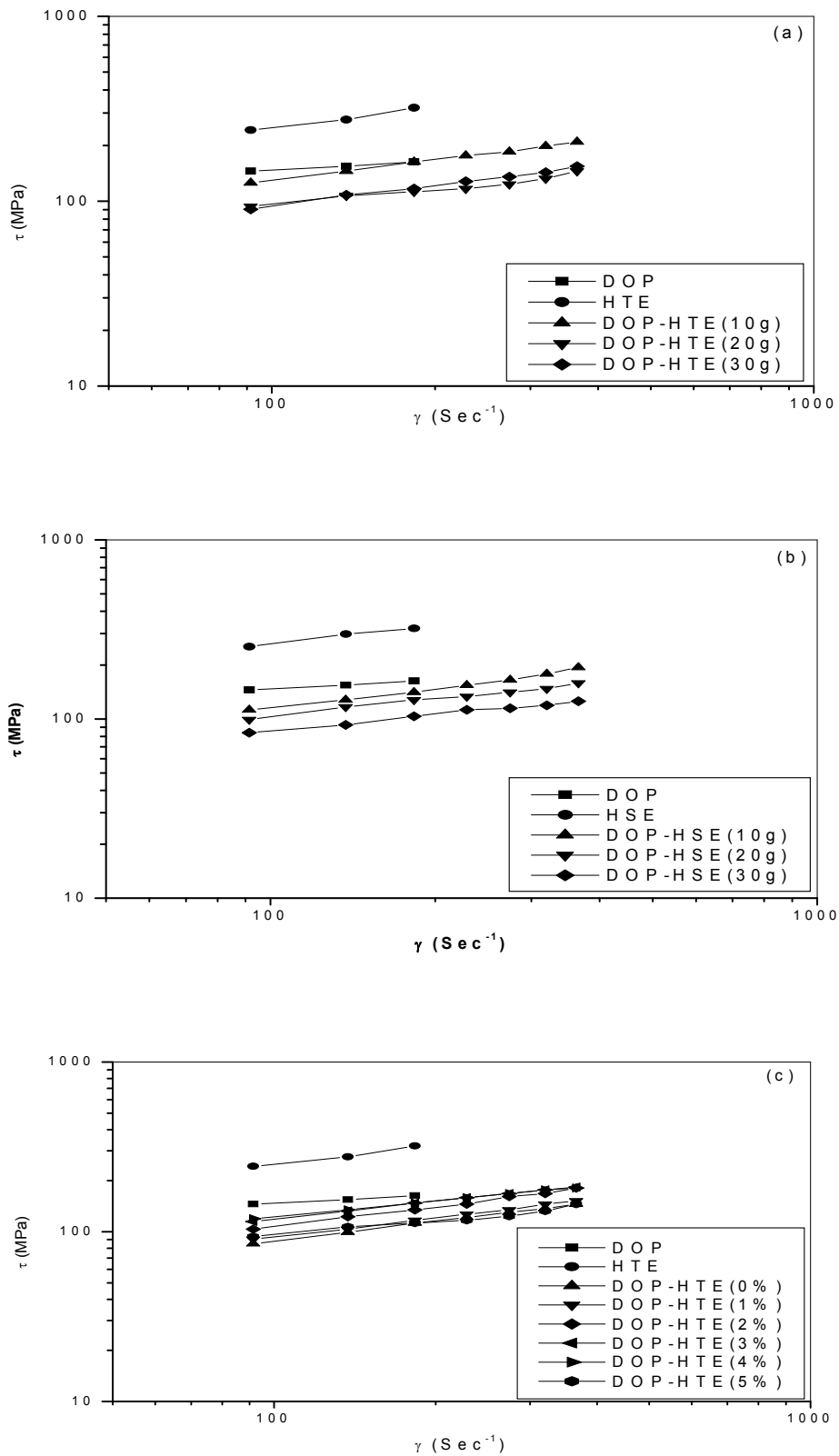


Figure IV – 23. Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE(20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur La variation de la tension de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à $T = 180^{\circ}\text{C}$.

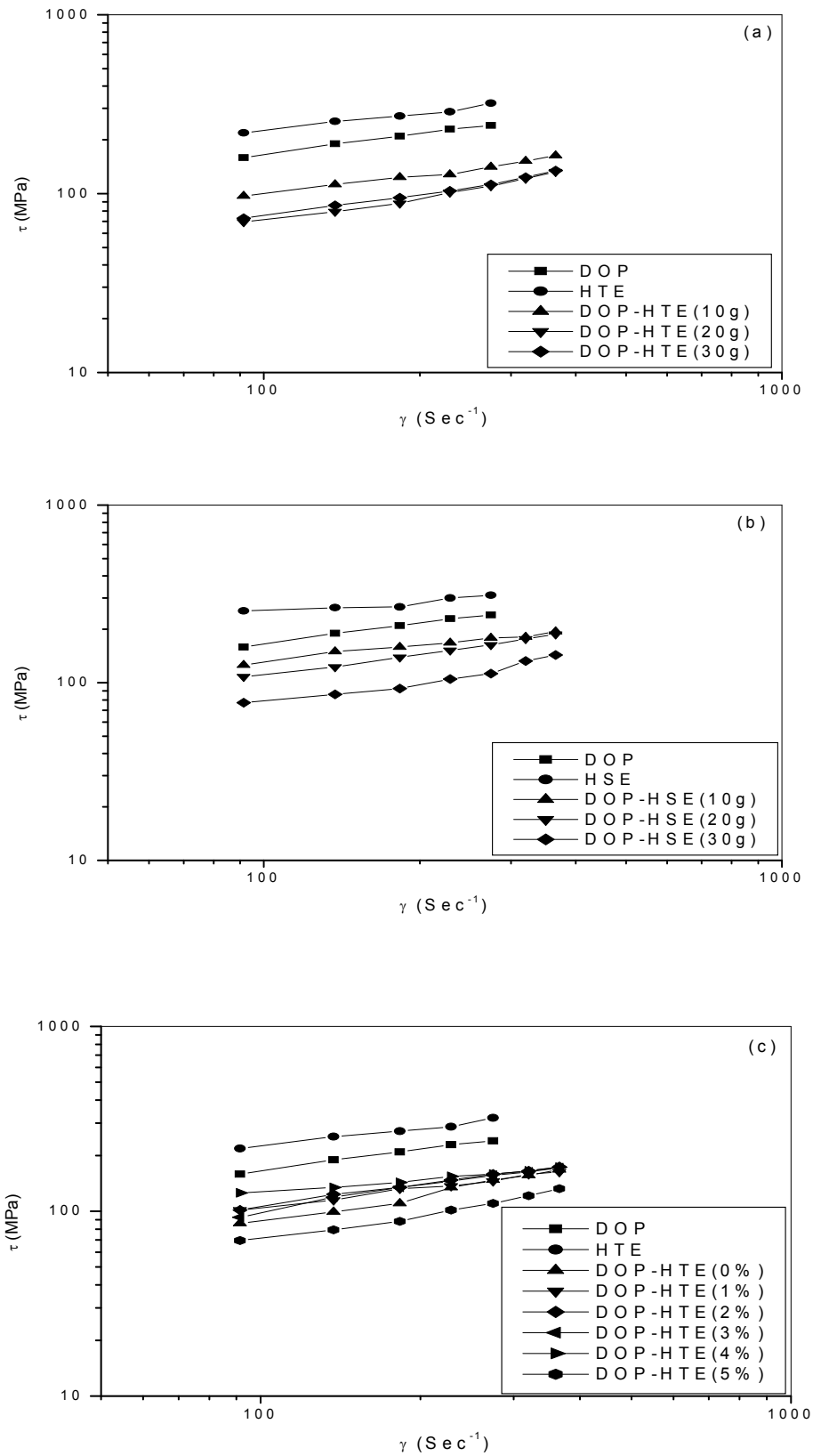


Figure IV – 24 . Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE(20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur La variation de la tension de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à $T = 190^{\circ}C$.

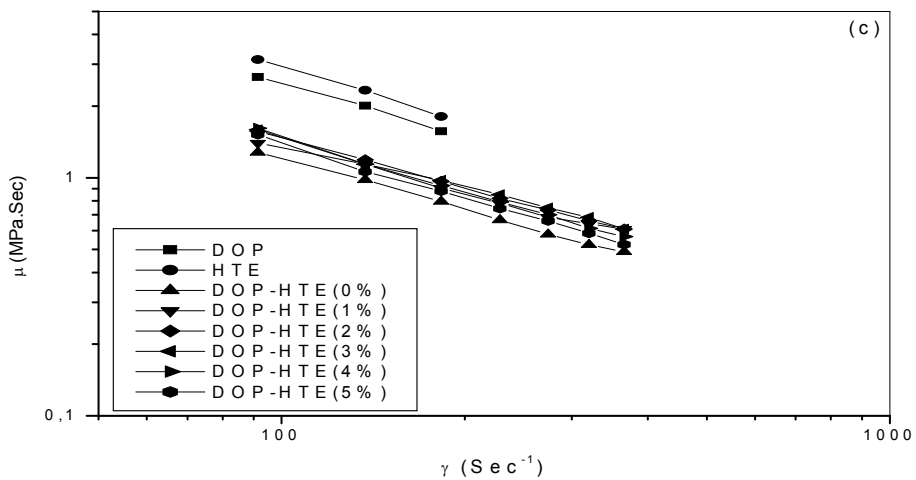
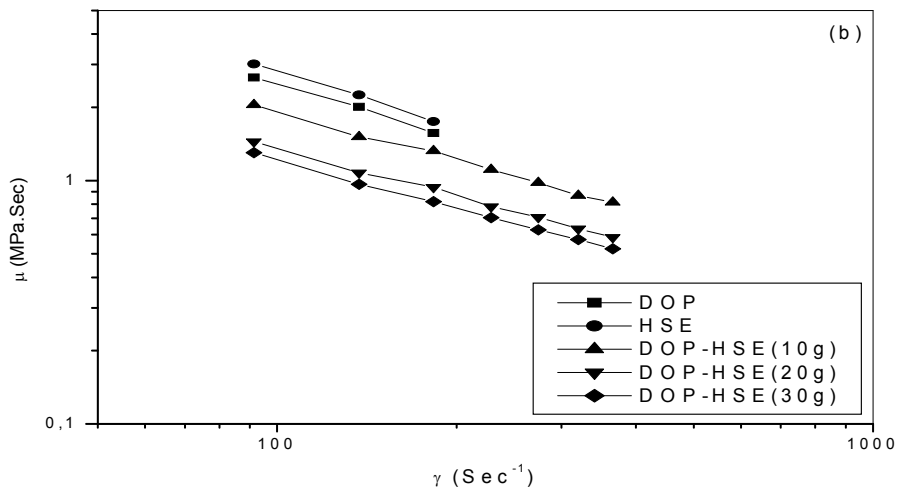
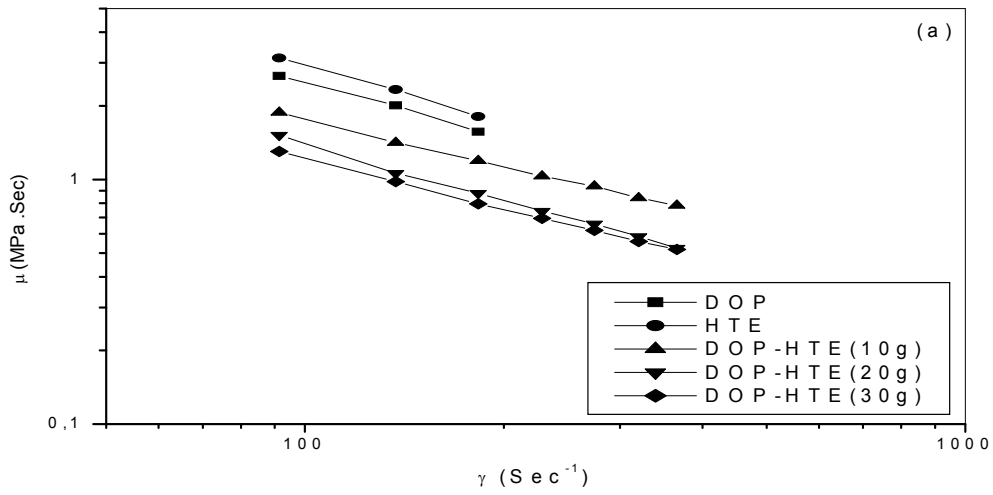


Figure IV – 25 . Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE(20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur La variation de la viscosité apparente (μ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à $T = 170^{\circ}C$.

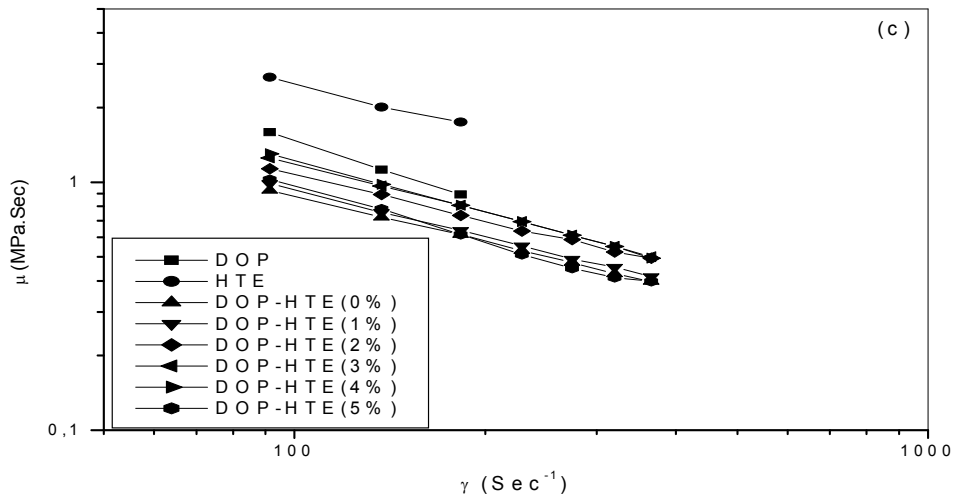
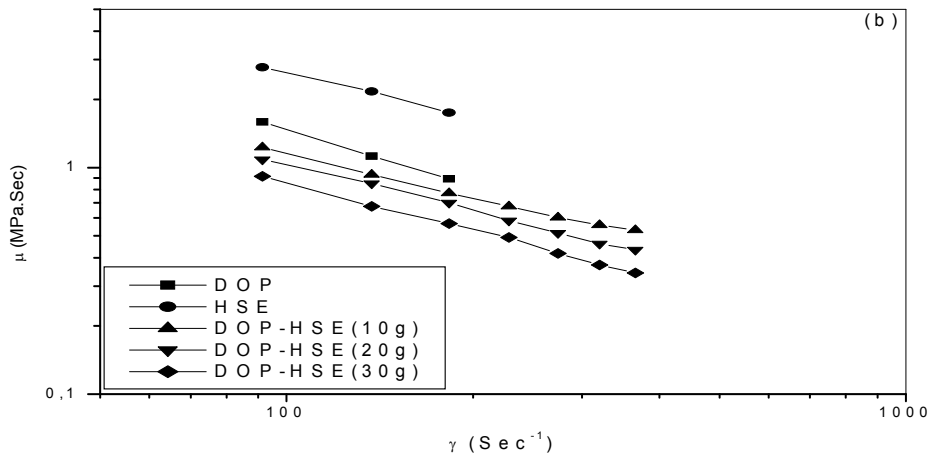
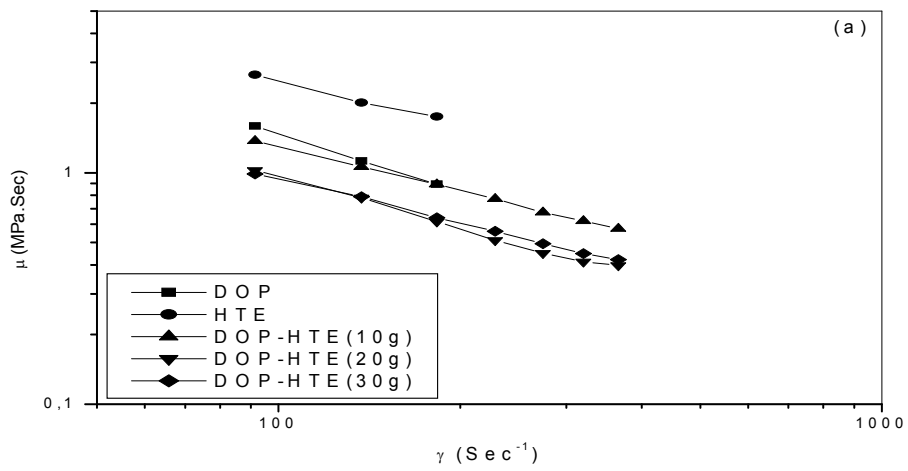


Figure VI – 26. Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE(20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur La variation de la viscosité apparente (μ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à $T = 180^{\circ}\text{C}$.

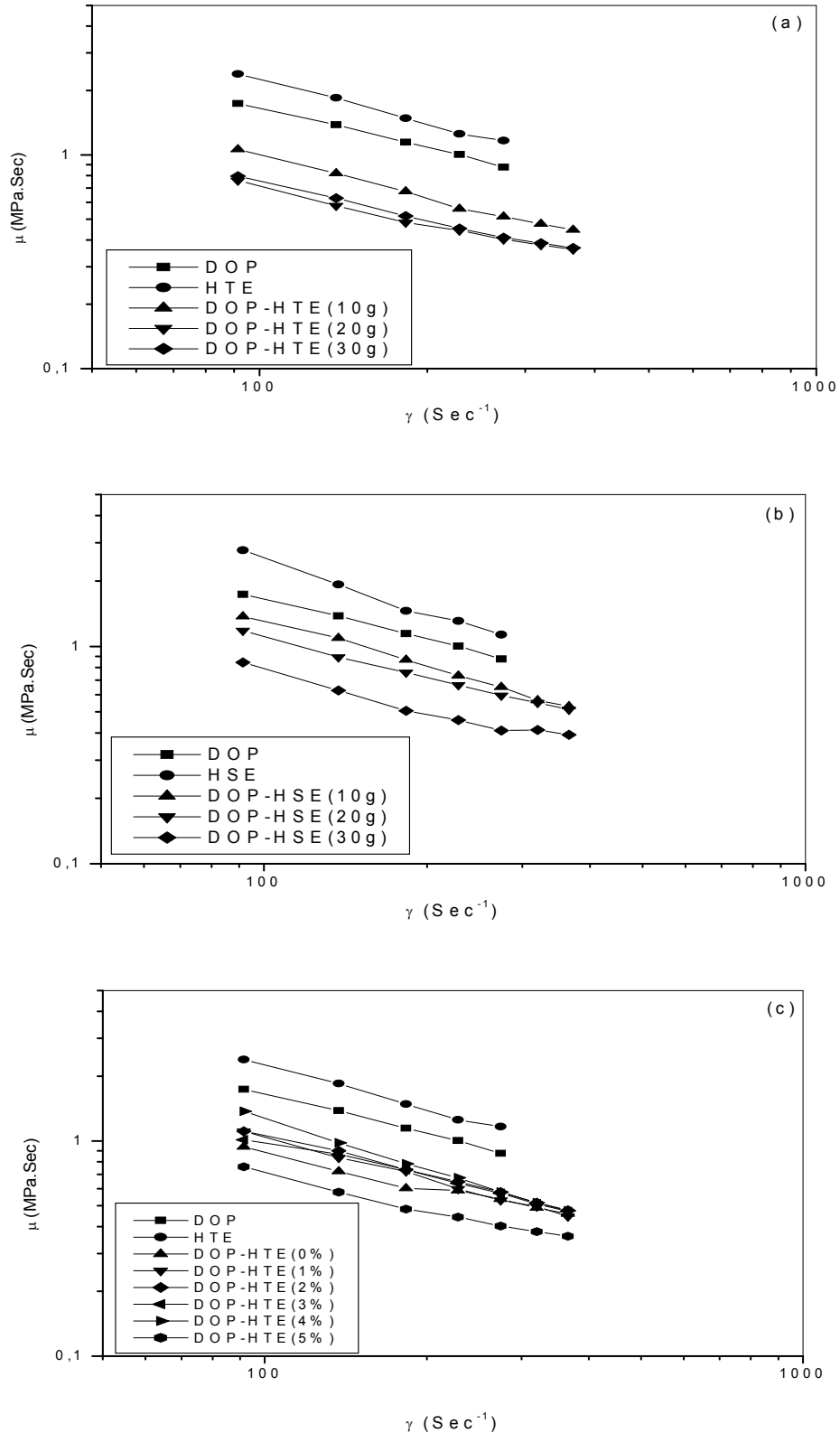


Figure IV – 27. Influence du taux de l'HTE (a), l'HSE (b), et l'indice d'oxyrane de l'HTE(20g)(c) des formulations plastifiées avec le DOP sur La variation de la viscosité apparente (μ) en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à $T = 190^{\circ}\text{C}$.

L'écoulement d'un polymère à l'état fondu se produit lorsque les chaînes macromoléculaires glissent les une sur les autres. La facilité de ce mouvement dépend de la mobilité des chaînes polymériques, des forces intermoléculaires et des enchevêtrements assurant la cohésion du matériau.

A partir de l'ensemble des résultats expérimentales obtenus (figures VI-22, 23, 24, 25, 26 et 27) par le rhéomètre à capillaire des différentes formulations réalisées en régime statique, ont permis d'élucider la variation du comportement rhéologique en fonction du taux du plastifiant, et en fonction de la température (170°C, 180°C, 190°C). Les constatations générales sont les suivantes :

- En augmentant la vitesse de cisaillement, la tension de cisaillement augmente modérément et la viscosité apparente diminue. Cette remarque est valable pour toutes les formulations et à différentes températures ce qui confirme le type d'écoulement pseudo-plastique.

Influence du plastifiant

L'examen de l'addition de l'HTE ou de l'HSE aux formulations à base de DOP en rhéomètre statique nous a conduit à souligner que :

- L'étude des courbes d'écoulement montre que l'addition du plastifiant ne modifie pas la nature pseudoplastique du mélange.
- La viscosité apparente diminue en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement, plus la quantité du plastifiant augmente plus l'écoulement du polymère devient plus facile.

Influence de la température

- La variation de la température de 170°C à 190°C pour une même quantité du plastifiant est très claire et remarquable surtout pour les formulations semi rigides (HTE, HSE ou DOP seul). Cette variation réduit la contrainte de cisaillement et aussi la viscosité.

- A vitesse de cisaillement constante, la viscosité diminue avec l'augmentation de la température, ce même comportement est observé avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

Ainsi ces courbes d'écoulement à diverses températures présentent une convergence au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente.

- Utilisation des températures (170°C, 180°C et 190°C) provoque une dégradation des formulations avec différents indices d'oxyrane de l'HTE (figures IV-22-27 (c)). La consommation du stabilisant par réaction de l'oxyrane avec l'HCl, provoque une formation d'un réseau réticulé. La densité de ce réseau augmente avec l'augmentation de l'indice d'oxyrane, ce qui a pour effet une augmentation de la contrainte et de la viscosité.

Les variations de la viscosité ne présentent aucun changement pour une quelconque proportion, mais des diminutions progressives. Ceci vient en effet confirmer les résultats observés dans la caractérisation mécanique ou l'étude réalisée exclusivement à l'état solide. Ainsi on peut signaler l'analogie existant entre l'état solide et l'état fondu.

IV – 4 Caractérisation par spectroscopie

IV – 4 – 1 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence des produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que présente le spectre de l'échantillon à identifier [42]. Les figures IV-23, 24 et 25 représentent la superposition des spectres IRTF de 500 à 4000 cm^{-1} des formulations purifiées.

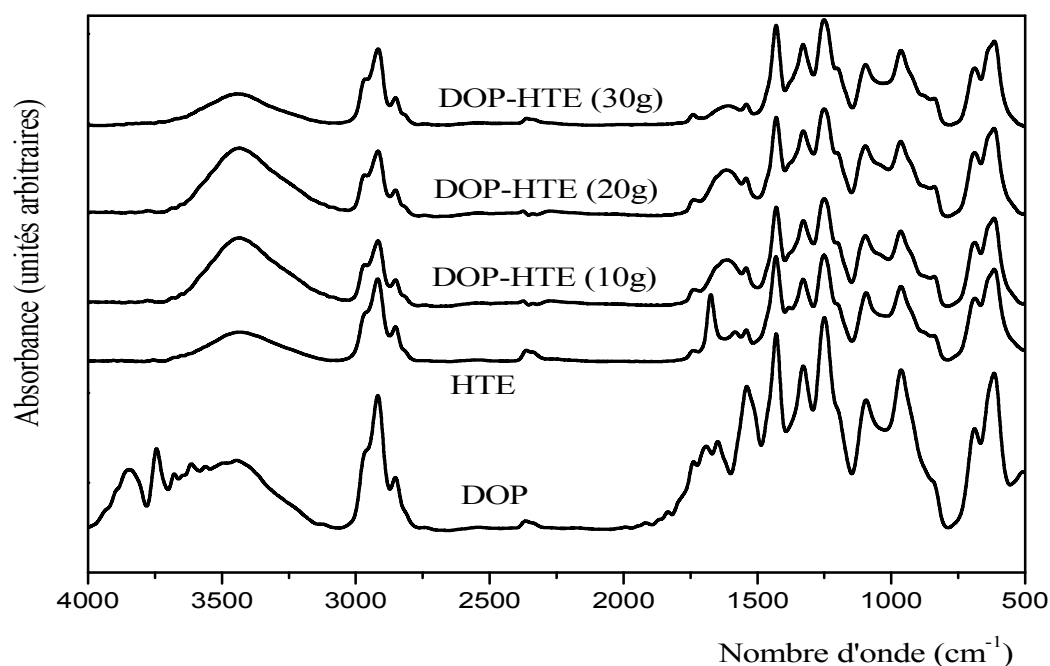


Figure IV– 28. Spectres IRTF des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de tournesol époxydée.

Le tableau IV – 1 regroupe les différentes bandes détectées dans les formulations considérées et leurs attributions conformément à la caractérisation préliminaires des produits utilisés.

Tableau IV-1. Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique	additifs
1725	C = O (ester)	DOP
1601	C = O insaturé	Stéarate de Zn
1581	C = O (ester)	Stéarate de Ca
1541	COO (ester)	Stéarate de Zn
1467	CH ₂	HTE, stéarate de Zn
1340	CH (méthyle, méthylène)	HTE, stéarate de Zn

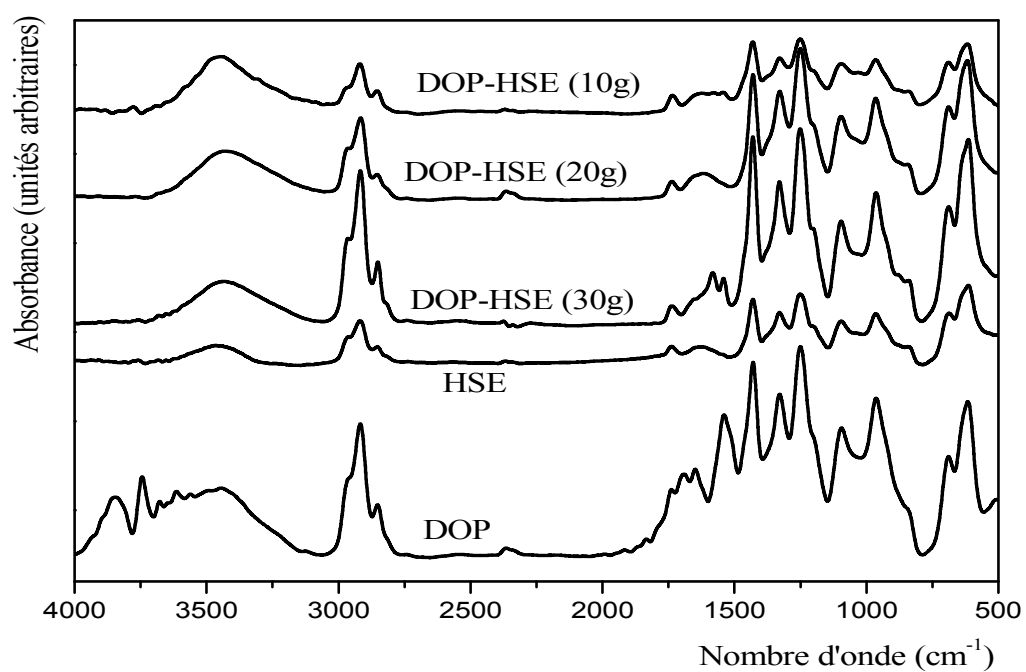


Figure IV-29. Spectres IRTF des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de soja époxydée.

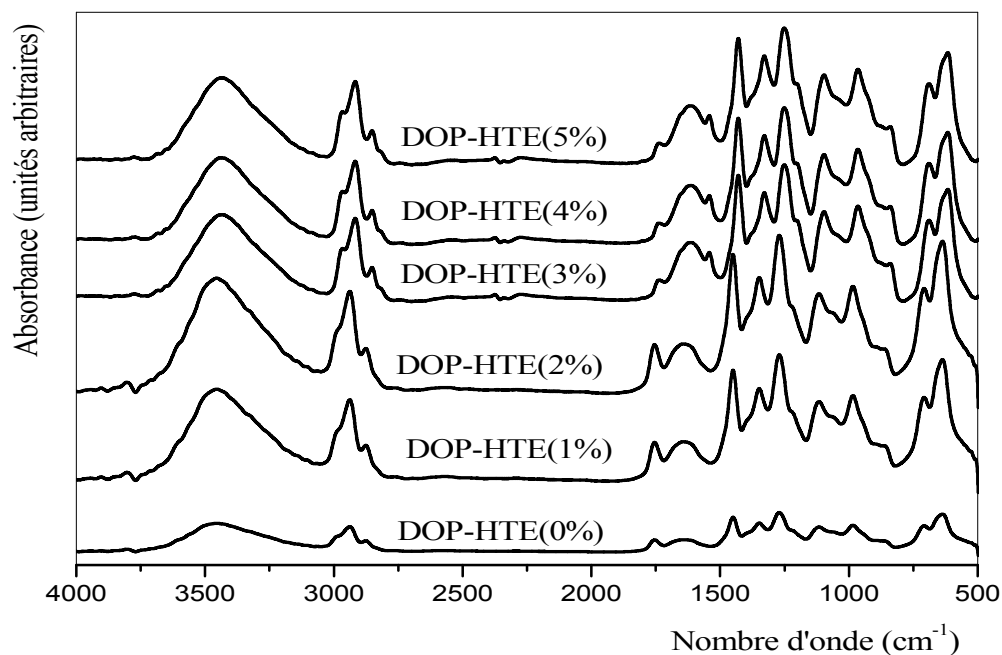


Figure IV– 30. Spectres IRTF des formulations plastifiées avec différents indices d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée.

L'interprétation des spectres IRTF des formulations rigides et plastifiées a été faite en comparaison avec le spectre du PVC seul (spectre témoin) (voir annexe).

L'étude des spectres des additifs (DOP, HTE, HSE, Ca, Zn et l'acide stéarique) (voir annexe IV) a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des spectres des échantillons de PVC purifié et les comparer. D'après les figures précédentes on peut noter :

- Apparition des mêmes bandes d'absorption sur les spectres des deux formulations semi rigides (HTE ou HSE), ceci est évident puisque pour chaque formulation on a utilisé la même quantité de plastifiant et les mêmes additifs.
- Tous les spectres ont même allure. la différence existe au niveau de l'intensité des pics, est liée à la différence de concentration en HTE ou en HSE entre les trois formulations. Plus la quantité de plastifiant augmente (de 10 à 30g), plus les spectres deviennent plus intenses.

- Les bandes situées entre $770\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ sont dues à l'élongation des liaisons C-Cl.
- Une bande à 1433 cm^{-1} correspond au groupement CH_2 du PVC. Elle est prise comme bande de référence conformément à la littérature [51].
- Apparition des bandes à 1540 et 1580 cm^{-1} sont dues à des résidus de stéarates de Zn et de Ca respectivement et qui n'ont pas été éliminés lors du processus de purification.
- La région $3640\text{-}3140\text{ cm}^{-1}$ représente l'absorption des groupements O-H.

IV – 4 – 2 UV-Visible

Les mêmes formulations caractérisées par IRTF ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible. Les figures IV–26, IV–27, et IV–28 illustrent l'évolution des spectres de 225 à 600 nm des formulations rigides et plastifiées. Elles 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. Ces séquences polyéniques sont classées en [53, 54] :

- Séquences longues de rang ($n = 9, 10, \dots$)
- Séquences moyennes de rang ($n = 6 - 8$)
- Séquences courts de rang ($n \leq 5$).

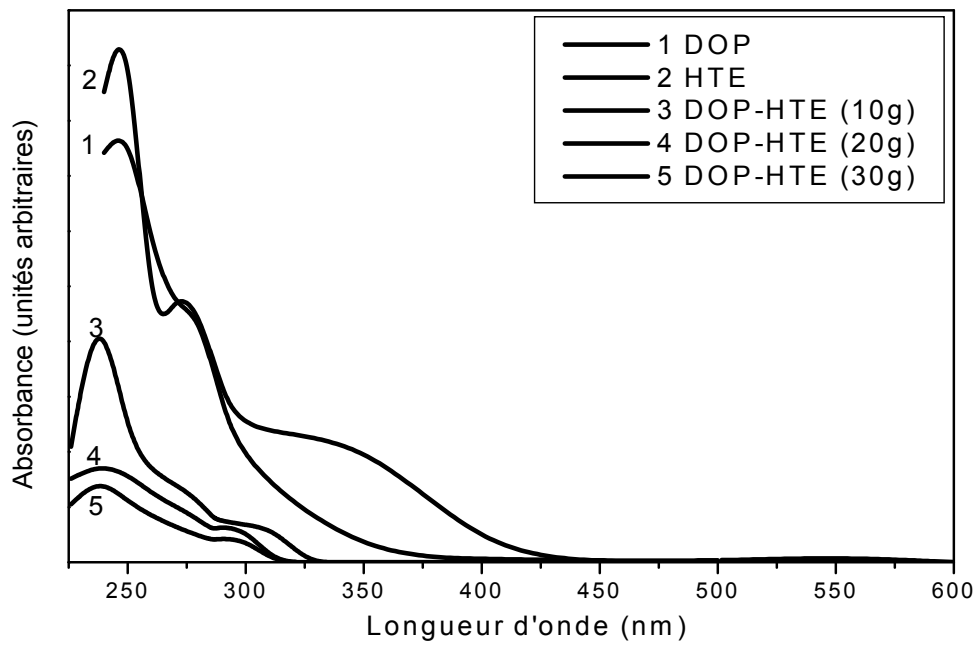


Figure IV– 31. Spectres UV-Visible des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de tournesol époxydée.

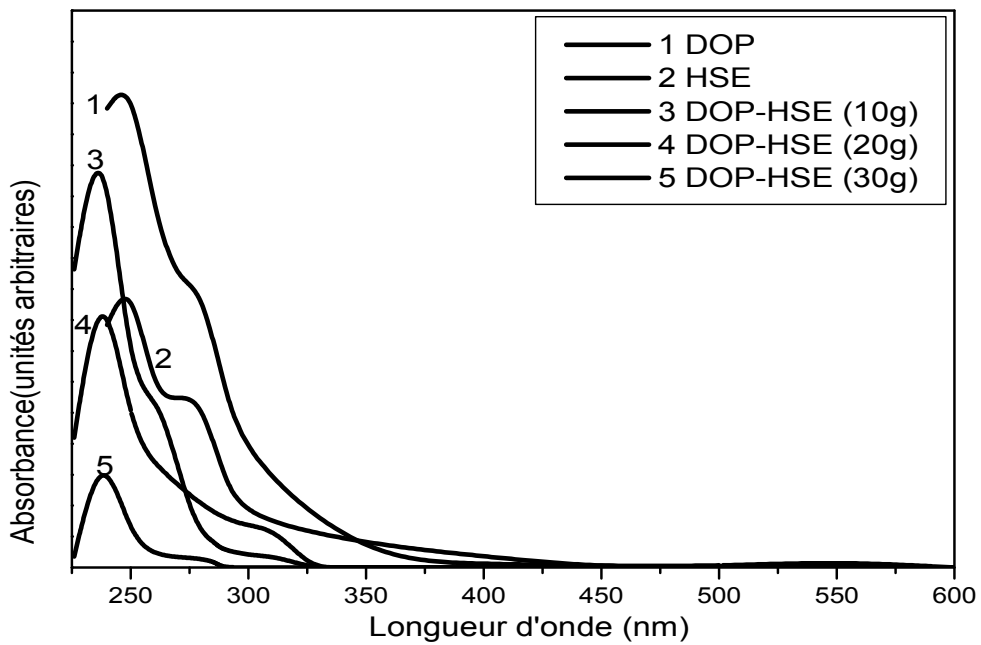


Figure IV– 32. Spectres UV-Visible des formulations rigides et plastifiées avec différents taux de l'huile de soja époxydée.

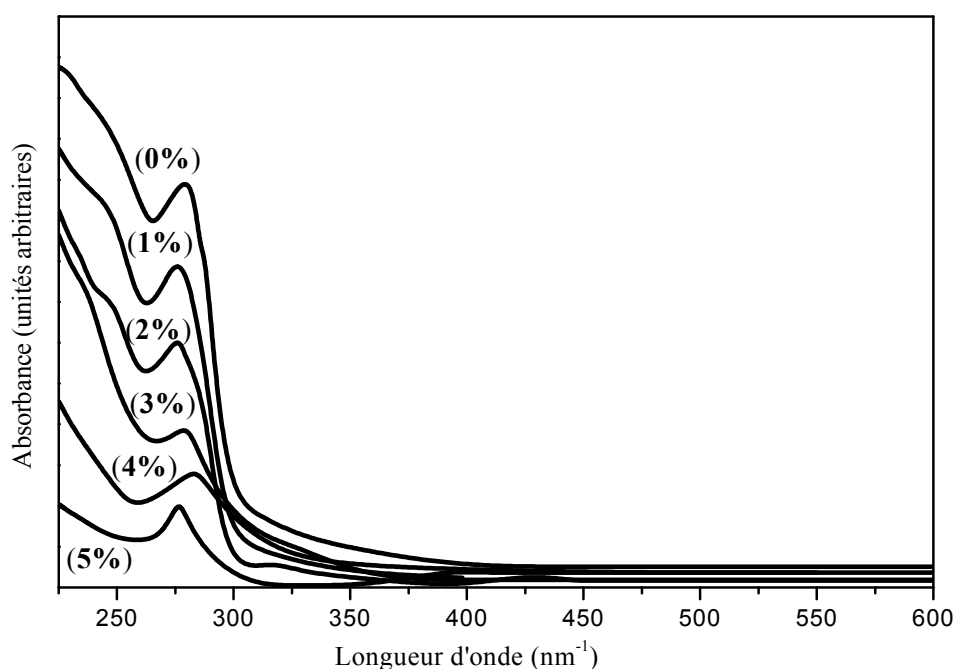


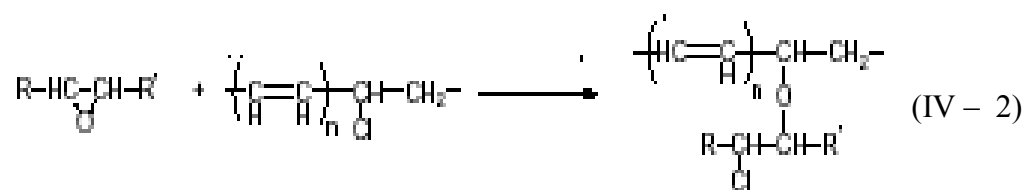
Figure IV– 33. Spectres UV-Visibles des formulations plastifiées avec différents indices d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée.

L'analyse de tous les spectres obtenus permet d'observer que tous les maximums d'absorption se situent entre 225 et 300 nm. La comparaison de ces résultats par rap aux données de la littérature [X] relative à la distribution des polyènes dans un PVC dégradé permet de conclure que les polyènes formés lors de la dégradation thermique des formulations considérées sont essentiellement des polyènes courts absorbant dans l'UV de rang $n \leq 5$, c'est-à-dire n comportant n doubles liaisons conjuguées.

Sur les spectres on peut aussi noter :

- Aux différentes longueurs d'ondes les formulations semi-rigides (DOP, HTE ou HSE seul) présentent des spectres d'absorptions supérieurs aux autres formulations. Ceci est lié à la formation des séquences polyéniques aux différentes classes, qui dépend de la dégradation du polymère au cours du traitement thermique.

- Aux mêmes longueurs d'onde les spectres des trois formulations plastifiées aux différentes quantités (10, 20, et 30g) en HTE ou en HSE présentent des maximums d'absorption inférieurs à celles des formulations semi-rigides. L'absorbance diminue avec l'augmentation de la quantité de plastifiant. Ainsi, il ressort de cette étude que l'HTE ou l'HSE exerce un effet stabilisant sur le PVC lors de la dégradation thermique des formulations plastifiées. Cet effet est lié à la limitation du départ d'HCl en chaîne, d'où l'obtention de polyènes courts.
- L'augmentation de l'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée de 0 à 5 % permet de minimiser la formation des séquences polyéniques. Ceci est dû à la substitution du groupement instable (chlore allylique) du PVC par un groupement plus stable (époxydes) qui empêche l'apparition de la couleur. Ces résultats aussi ont été expliqués par le rôle de l'oxyrane en bloquant la formation des séquences polygéniques. La réaction de l'ouverture du cycle oxyrane avec le chlore labile conduit à la formation d'un éther d'après la réaction suivante [55] :



IV – 5 – Analyse enthalpique différentielle

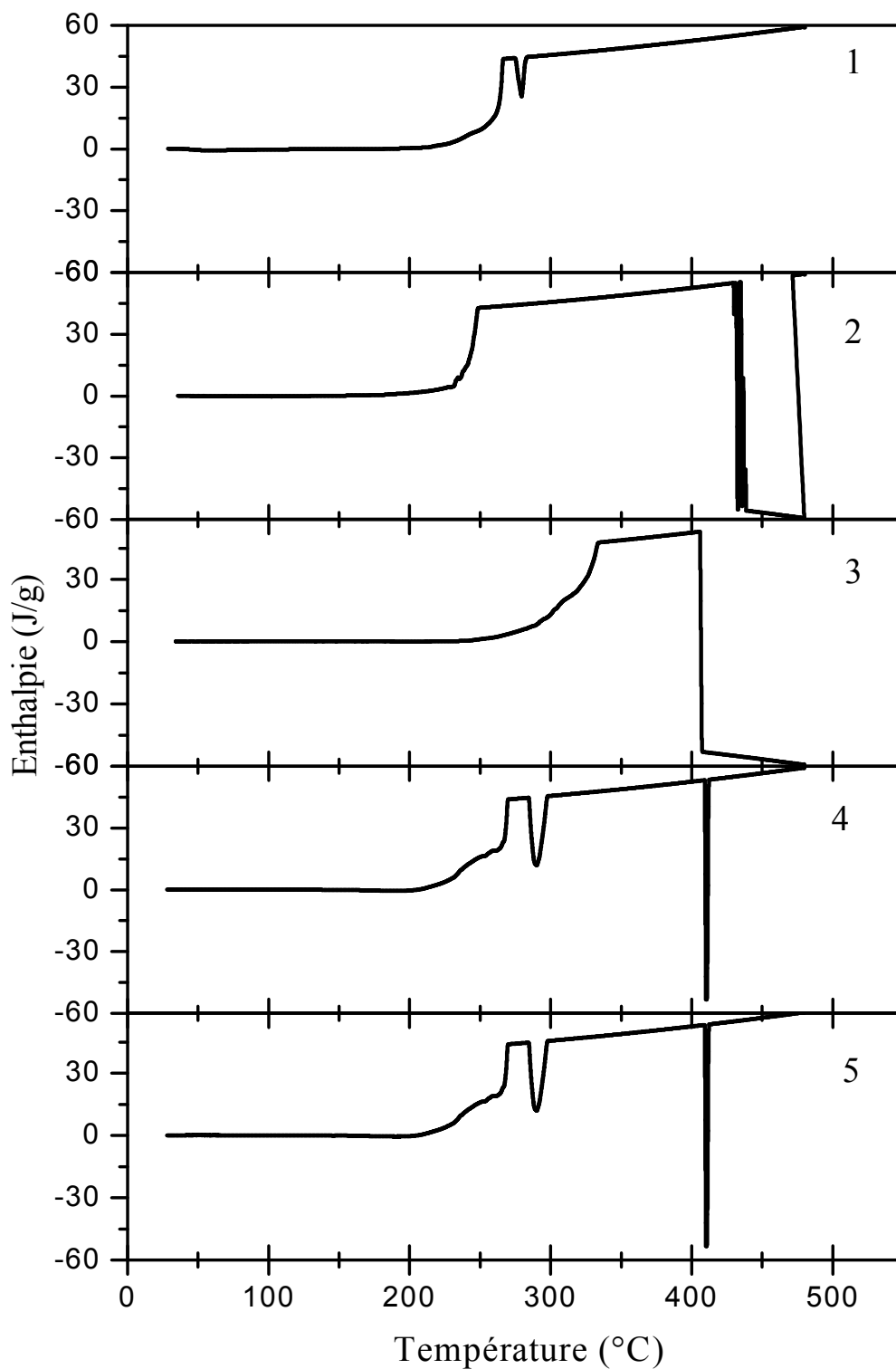


Figure IV – 34. Thermogrammes des formulations rigides et plastifiées :
1- DOP, 2-HTE, 3-DOP-HTE(10g), 4-DOP-HTE(20g), 5-DOP-HTE(30g).

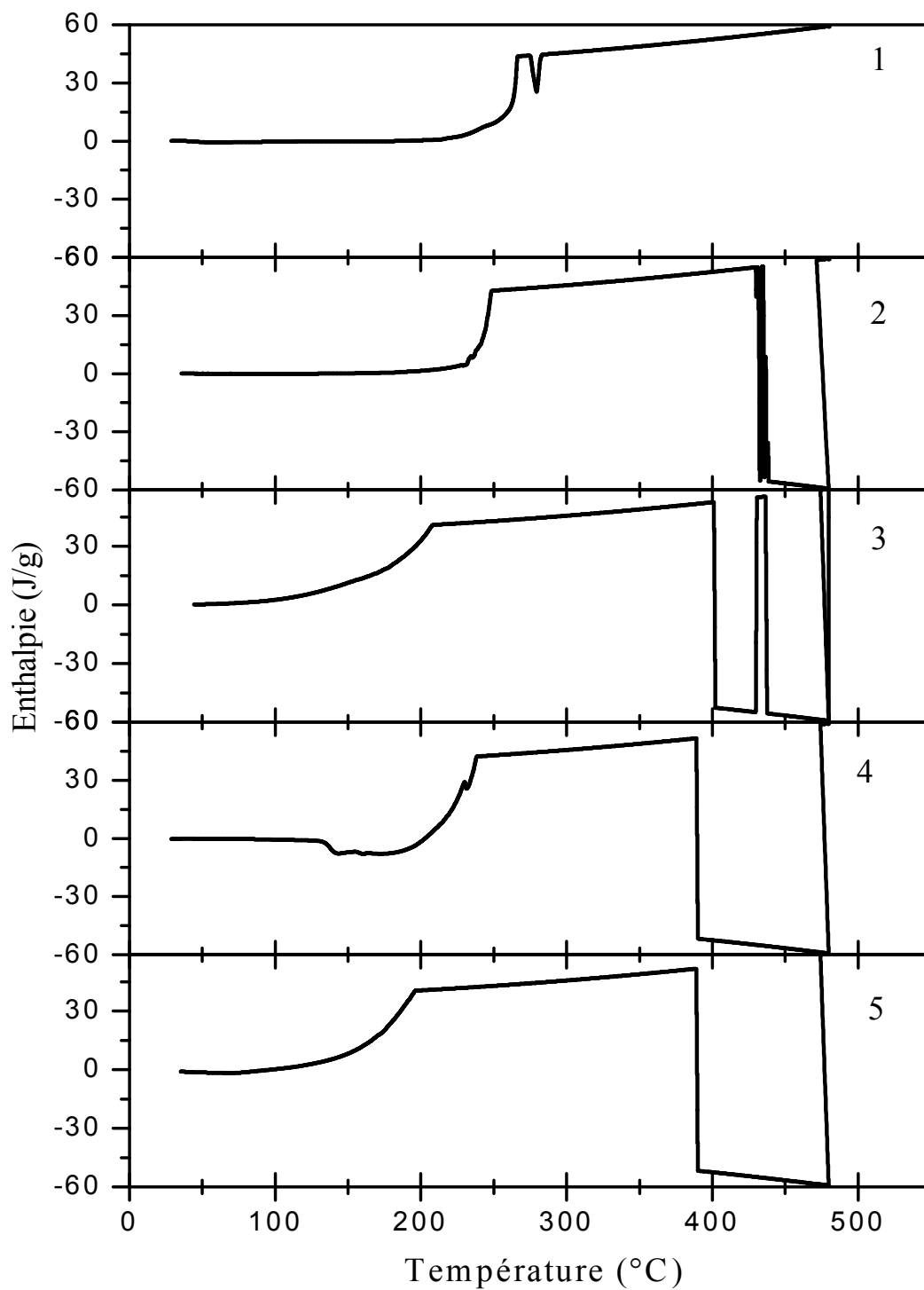


Figure IV – 35. Thermogrammes des formulations rigides et plastifiées :
 1- DOP, 2-HTE, 3-DOP-HTE(0%), 4-DOP-HTE(2%), 5-DOP-HTE(4%).

A partir des thermogrammes de DSC des formulations analysées, nous représentons le tableau suivant.

Tableau IV- 2. Tableau récapitulatif des températures initiales, températures finales, vitesse de décomposition (J/g.°C), température évaporation du premier (1) et deuxième pic (2), et la température finale après évaporation (°C).

	DOP	HTE	DOP-HTE(10g)	DOP-HTE(20g)	DOP-HTE(30g)	DOP-HTE(0%)	DOP-HTE(2%)	DOP-HTE(4%)
Tinitiale de décomp.	184,2	189,0	236,0	159,5	157,3	64,4	64,0	72,2
Tfinale de décomp.	274,7	249,2	334,7	270,2	269,7	208,5	238,8	196,7
Vitesse de Décomp.	0,48	0,62	0,45	0,39	0,38	0,28	0,25	0,22
Tévap. 1	279,4	432,0	-	290,0	290,8	-	231,0	-
2	-	-	408,1	411,3	410,8	458,3	430,0	432,0
T après évap.	283,5	472,6	-	-	-	475,0	474,0	474,5

A partir des thermogrammes de l'enthalpie différentielle la détection des températures de transition vitreuse est impossible. La température d'évaporation de DOP et de l'huile de tournesol époxydée respectivement est de 279,4 °C et 232,6 °C. La combinaison de ces deux additifs dans la formulation à base de PVC diminue la vitesse de décomposition par rapport aux formulations rigides. L'ajout de la quantité de l'HTE de 10 à 30 g dans les formulations plastifiées provoque une diminution de la vitesse de décomposition. Cet effet est dû à la réaction de l'oxyrane avec le chlore du PVC.

L'allure générale des thermogrammes des formulations plastifiées avec 20 et 30 g d'HTE est semblable à celle de DOP seul. Il est à noter que la température d'évaporation du premier pic est déplacée de 279,4°C pour le DOP à 290,8°C pour DOP-HTE (30g).

L'augmentation de l'indice d'oxyrane de l'HTE de 2 à 4% retarde l'apparition de la température initiale de décomposition de 64,0°C à 72,2°C et diminue la vitesse de décomposition de 0,25 à 0,22.

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de cette étude, l'utilisation de l'huile de tournesol époxydée comme plastifiant du PVC a été étudié. Il a porté sur deux type de formulations de PVC, l'une semi-rigide contenant une faible quantité de plastifiant (en HTE ou en HSE) l'autre plastifiée contenant 40 à 60 % de plastifiant (DOP en combinaison avec l'HTE ou l'HSE). La caractérisation des échantillons permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- * L'analyse de la coloration dynamique et statique a permis de montrer que les effets stabilisants de l'huile de tournesol époxydée sur le PVC en combinaison avec le DOP aux différentes quantités retarde de l'apparition de la coloration.
- * L'augmentation de l'indice d'oxyrane de huile de tournesol époxydée de 0 à 5 % provoque une retardation progressive de l'apparition de la couleur. Ceci est du à la capture de l'HCl par l'HTE en réduisant son effet catalytique sur la dégradation thermique du polymère.
- * Dans les essais mécaniques l'HTE en présence DOP provoque une diminution de la contrainte à la rupture qui se traduit par une augmentation de l'allongement à la rupture. Cette dernière augment avec l'augmentation de la quantité de HTE et aussi avec l'augmentation de ses indices d'oxyrane. Ces résultats peut être expliquée par le fait que les molécules du plastifiant s'insérant entre les chaînes du polymère et réduisent les interactions interchaînes. L'effet de l'HTE est meilleur par rapport à l'HSE.
La dureté shore des formulations plastifiées présente des valeurs inférieures par rapport aux formulations rigides.
- * L'étude rhéologique en régime statique a permis de montrer que la contrainte de cisaillement diminue avec l'augmentation du taux de l'HTE ou de l'HSE.

- * La viscosité apparente diminue avec l'augmentation du taux de plastifiant et de la température. Plus la quantité du plastifiant augmente plus l'écoulement du polymère devient plus facile du à son effet de dilution.
- * En augmentant la vitesse de cisaillement, la contrainte de cisaillement augmente modérément et la viscosité apparente diminue. Ce qui confirme le type d'écoulement pseudoplastique.
- * La dégradation chimique, à été suivie par l'analyse spectroscopie UV-Visible qui a montré que les systèmes utilisés favorisent la formation des polyènes courts de rang $n \leq 5$.
- * L'augmentation de l'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée permet de minimiser la formation des séquences polyéniques. Ceci est du à la substitution du groupement instable (chlore allylique) du PVC par un groupement plus stable (éther) qui empêche l'apparition de la couleur.
- Dans l'analyse enthalpique différentielle l'HTE a permis de retarder la température de décomposition du mélange.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] D. Ausseur, Polychlorure de vinyle, Technique de l'ingénieur, AM 3325, p 1-13, Paris, (2002).
- [2] Nouveau dictionnaire des matières plastiques-Métalméccanica plast -S.P.A Milan (1997).
- [3] J. Bost, Les matières premières tome I, Chimie et applications, Techniques et documentation, Lavoisier, Paris, (1985).
- [4] M. T. Benaniba, Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation du polychlorure de vinyle, Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas, Sétif, (2003).
- [5] M. T. Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, G. Gelbard, Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC, polym. Degrad. & Stab. 74, 501, (2001).
- [6] M. T. Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, G. Gelbard, Stabilisation of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates, Polym.Degrad. & stab. 82,245, (2003).
- [7] D. C. Miles, J. H. Briston, Technologie des polymères, Dunod, Paris, (1986).
- [8] D. Reiner, Polychlorure de vinyle, [en ligne].Disponible sur <<http://www.mbhs.edu/course/Rande/matxi/pd2/rein.>> (2000).
- [9] Quelle est l'importance des matières plastiques [en ligne]. Disponible sur < <http://www.autovinyle.com> > juillet (2003).
- [10] M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris, (2002).
- [11] Qu'est –ce que le PVC [en ligne]. Disponible sur <<http://www.PVCinfo.be/home.asp?>>.
- [12] Ciba. GEIGY, Manuel des additifs du PVC, Heidelberg, Paris, (1971).
- [13] J. P. Trotiginon, J. Verdu, A. Piperaud, Matières plastiques : structure – propriétés, mise en œuvre, normalisation, Nathan, Paris, (1996).
- [14] G. W. Ehrestein, F.Montagne, Matériaux polymères; structure, propriétés et applications, Hermes Science Publications, Paris, (2000).
- [15] S. Girois, Stabilisation du PVC, Technique de l'ingénieur, AM3232, p 17-20, Paris, (2002).
- [16] W.C, Geddes, Rubber Chem. Tech., 40, 177, (1967).
- [17] E. J, Arlman, J. Polym. Sci., 11, 543, (1954).
- [18] D. Braun, Pure and Appl. Chem., 26, 173, (1971).
- [19] A. Guyot, A. Michel, T.V. Hoang, Poly. Add.,26,155, Ed J. E. Kresta, Plenum Press,(1984).
- [20] M. Asahina, M. Onozuka, J. Polym. Sci., A2, 3505 (1964).
- [21] H. Zuoyun, H. Xingzhou, S. Gang, Polym. Degr. & Stab., 24, 127 (1989).
- [22] R. Bacaloglu, MH. Fisch, J. Sander, In: Zweifel H, Editor. Plastics additives handbook, 5th ed. Cincinanti:Hanser Gardner; chapter 3, (2001).

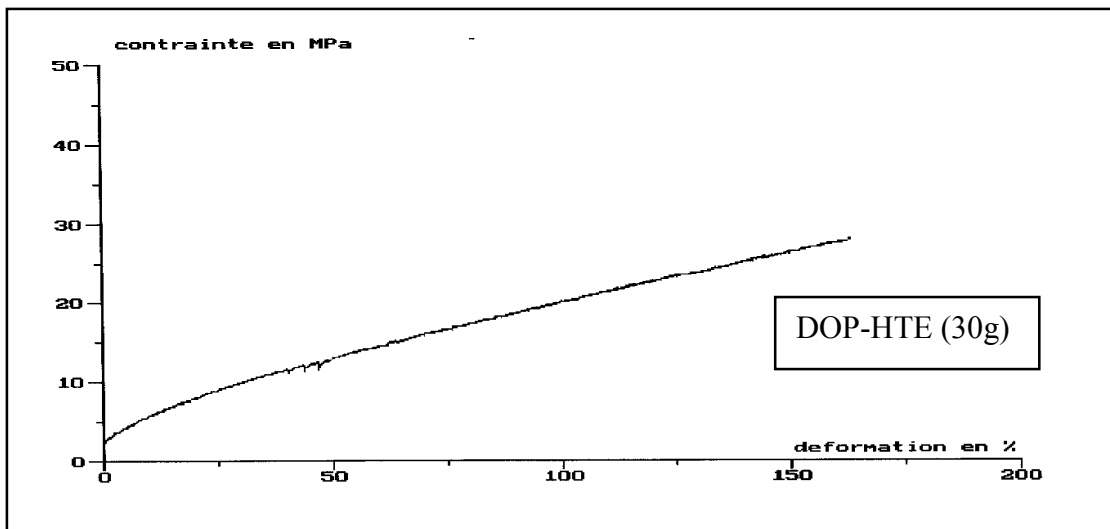
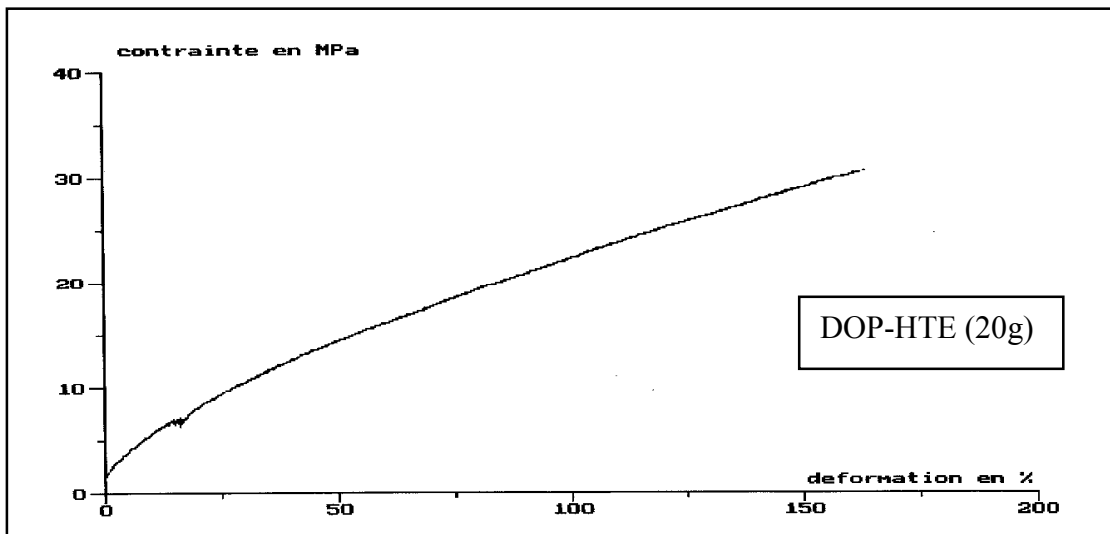
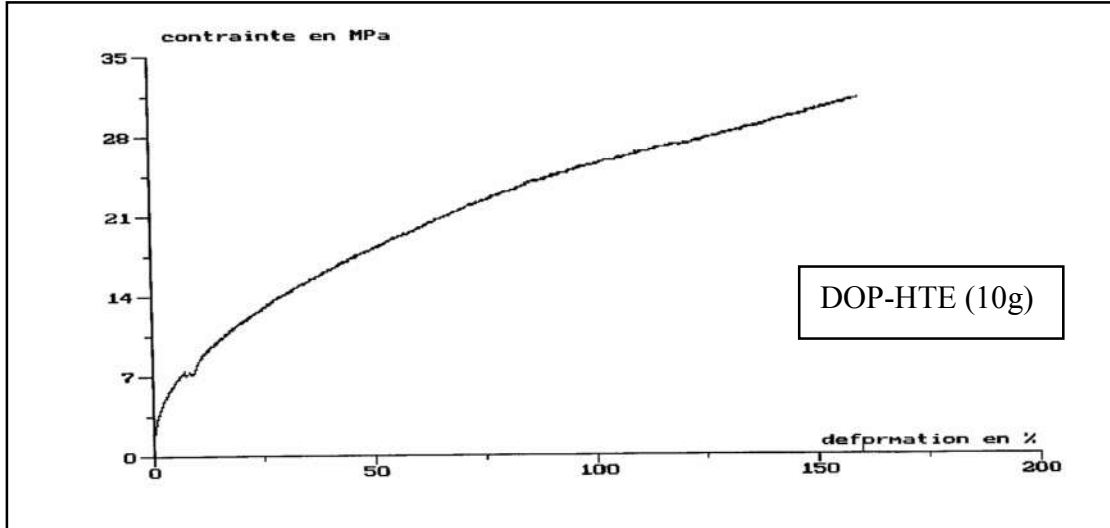
- [23] F. Chevassus, Phénomène de dégradation et de stabilisation des polymères (produits de stabilisation), AFICEP-section française SPE, (1977).
- [24] D. Ausseur, Polychlorure de vinyle, Technique de l'ingénieur, AM3325, p1-14 Paris, (1992).
- [25] L. Carette, Adjuvants des Plastiques, Stabilisants, Technique de l'ingénieur, AM3, p1-17, Paris, (1996).
- [26] L. Nass, Encyclopaedia of PVC, Vol. 1, Ed. Marcel Dekker, New York, (1976).
- [27] E. D. Owen, Degradation and stabilisation of PVC, Ed by Elsevier Applied Sci. Publisher LTD, (1984).
- [28] M.T. Benaniba, Stabilisation thermique du polychlorure de vinyle de provenance algérienne, Mémoire de Magister, université Ferhat Abbas, Sétif, (1998).
- [29] A. BLAGA, Les matières plastiques, [en ligne]. Disponible sur < [http:// www.packplast.com](http://www.packplast.com) >. (1995).
- [30] 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)> Bruxelles, (2000).
- [31] A.C. Eouani, Etude comparative du potentiel micro-adhésif de films de polymère a effet matriciel, Thèse de doctorat d'état en science, université de la méditerranée, Marseille, (2001).
- [32] G. Champetier, L. Monnerie, Introduction a la chimie macromoléculaire, Masson, Paris,(1969).
- [33] T. Saoseng, P. Chety, Les corps gras, [en ligne]. Disponible sur < http://membres.lycos.fr/tsaoseng/rapports/Corps_gras.htm> 2005.
- [34] J. Cossut, B. Defrenne, C. Desmedt, Les corps gras : entre tradition et Modernité [en ligne] Disponible sur < [http://www.Infonutrition.org/lipides/gras mono insatures.](http://www.Infonutrition.org/lipides/gras_mono_insatures.)> Lille, (2002).
- [35] F. Roger, Les industries des corps gras, Hachette, Paris, (1992).
- [36] V. Sarl, Utilisation de l'huile de tournesol comme carburant, [en ligne]. Disponible sur < <http://valenergol.free.fr/dossiers/protection2001.htm> >, (2001).
- [37] J. C. Donald, H. Georges, The chemistry of natural fats, Second Ed. Academic Press, New York, (1964).
- [38] W. Adam, L. Hadjarapoglu, X, Wang, Tetrahedron Lett. 32, 1295 (1991).
- [39] D. Swern, Organic peroxides, Vol. II, Chapter V, Wiley, New York (1970).
- [40] Fiche Technique fournie par L'ENIP- Skikda.
- [41] G. O. Ocskay, ZS. Nyitra, F. Varfavi, T. Wien, Eur. Polym. J., 7, 1135 (1974).
- [42] J. L. Gardette, Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, Technique de l'ingénieur, P 3762, pp 1-14 (2003).
- [43] Y. Shindo, T. Hirai, Makromol. Chem, 155, 16 (1972).
- [44] D. Braun, E. Bezdadea, Angew Makromol. Chem., 99, 55, (1981).

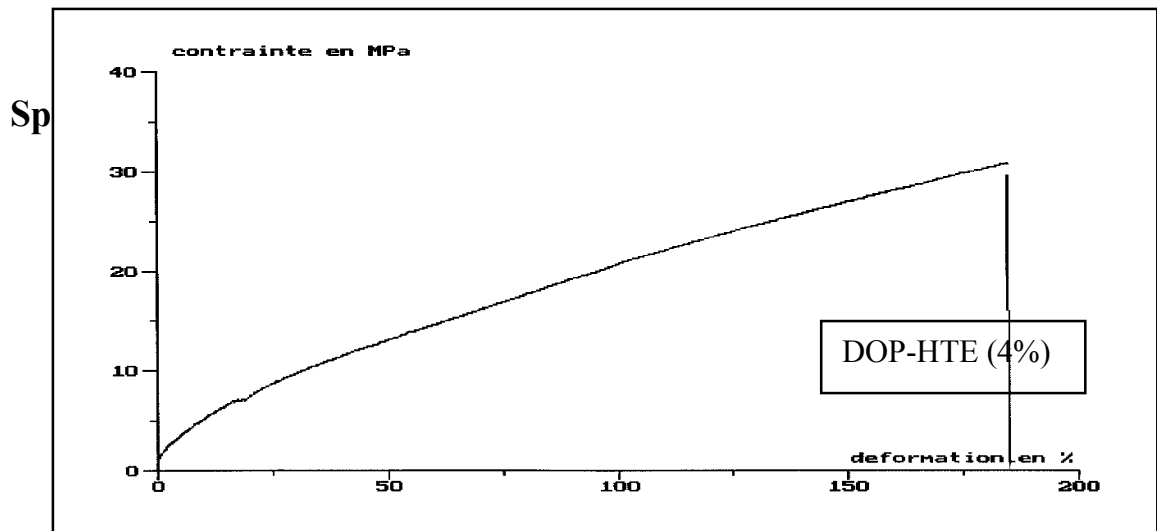
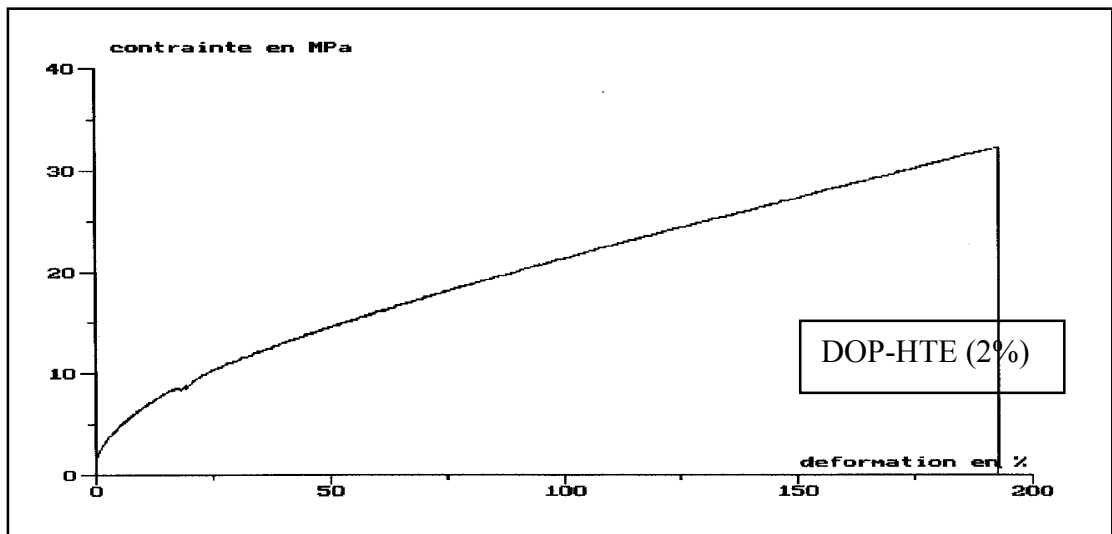
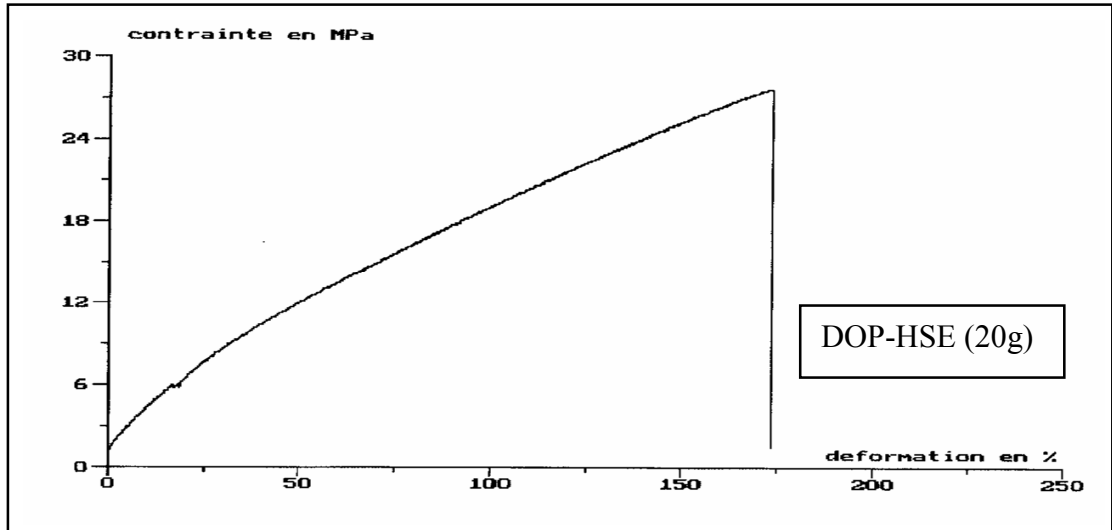
- [45] F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique*, Masson, Paris, (1992).
- [46] V. Teyssedre & C.Lacabanne, *Caractérisation des polymères par analyse thermique, technique de l'ingénieur*, AM3274, p1-8, paris, (1997).
- [47] F. P. Grenspan, J. Gall, Epoxy fatty acid ester plasticizers, *Ind. Eng. Chem*, 45, 2724, (1953).
- [48] H. Djidjelli, T. Sadoun, D. Benachour, Effet du vieillissement hydrothermique sur les propriétés thermomécaniques du polychlorure de vinyle plastifié, *Macromol. Mater. Eng* ,10, 1, (2000).
- [49] G. M.Vinhas, C. M. Lapa, Degradation studies on plasticized PVC films submitted to gamma radiation, *Mater. Research*, 6, 497, (2003).
- [50] G. F. Cowperthwaite, Functional acrylic monomers as modifiers for PVC plastisol formulations, *SPE*, 29, 2, (1973).
- [51] F. Genova, T.Gancheva & A.Marinova, Accelerated and natural ageing of PVC foils, 18 th colloquium of danubian for natural and artificial ageing of plastics in villah, (1987).
- [52] S. Hollande , J.L. Laurent, Study of discoloring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films, *Polym. Degrad. Stab.* 55, 141 (1997).
- [53] B. Ivan, B. Turcsanyi, *J. of Vinyl Technol.*, 12(3), 125, (1990).
- [54] K. Patel, A. Velazquez, H. S. Calderon, G. R. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46,179, (1992).
- [55] Y. Kann, N.C. Billingham, Chemiluminescence is shedding light on degradation and stabilisation of plasticised poly(vinyl chloride), *Polym. Degrad. & Stab.* 85, 957 (2004).

ANNEXE

ANNEXE II

Courbes de la contrainte-allongement de quelques formulations





ANNEXE III

Tableau 1. Effet du taux de l'HTE et de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le comportement rhéologique à $T = 170^{\circ}\text{C}$.

T = 170°C								
F DOP			F HTE			F HSE		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	242.66	2,653	91.433	286.78	3,136	91.433	275.75	3,015
137.149	275.75	2,01	137.149	319.87	2,332	137.149	308.84	2,251
182.866	286.78	1,568	182.866	330.90	1,809	182.866	319.87	1,749

F DOP-HTE (10g)			F DOP-HTE (20g)			F DOP-HTE (30g)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	172.068	1,881	91.433	138.978	1,52	91.433	119.123	1,302
137.149	194.128	1,415	137.149	145.596	1,061	137.149	134.566	0,981
182.866	218.394	1,194	182.866	161.038	0,88	182.866	145.596	0,796
228.582	236.042	1,032	228.582	169.862	0,743	228.582	158.832	0,694
274.299	258.102	0,94	274.299	180.892	0,659	274.299	169.862	0,619
320.015	269.132	0,841	320.015	187.51	0,585	320.015	178.686	0,558
365.732	286.78	0,784	365.732	191.922	0,524	365.732	189.716	0,518

F DOP-HSE (10g)			F DOP-HSE (20g)			F DOP-HSE (30g)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	187.51	2,05	91.433	132.36	1,447	91.433	119.124	1,302
137.149	207.364	1,511	137.149	147.802	1,077	137.149	132.36	0,965
182.866	242.66	1,326	182.866	172.068	0,94	182.866	150.008	0,82
228.582	253.69	1,109	228.582	178.686	0,781	228.582	161.038	0,704
274.299	269.132	0,981	274.299	194.128	0,707	274.299	172.068	0,627
320.015	277.956	0,868	320.015	202.952	0,634	320.015	183.098	0,572
365.732	297.81	0,814	365.732	213.982	0,585	365.732	191.922	0,524

Tableau 2. Effet de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le comportement rhéologique à $T = 170^{\circ}\text{C}$.

T = 170°C								
F DOP-HTE (0%)			F DOP-HTE (1%)			F DOP-HTE (2%)		
$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	116,918	1,278	91.433	127,948	1,399	91.433	143,39	1,568
137.149	134,566	0,981	137.149	156,626	1,142	137.149	163,244	1,19
182.866	145,596	0,796	182.866	165,45	0,904	182.866	176,48	0,965
228.582	152,214	0,665	228.582	178,686	0,781	228.582	187,51	0,82
274.299	158,832	0,579	274.299	187,51	0,683	274.299	200,746	0,731
320.015	167,656	0,523	320.015	205,158	0,641	320.015	211,776	0,661
365.732	178,686	0,488	365.732	222,806	0,609	365.732	222,806	0,609
F DOP-HTE (3%)			F DOP-HTE (4%)			F DOP-HTE(5%)		
$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	145,596	1,592	91.433	147,802	1,616	91.433	150,008	1,64
137.149	156,626	1,142	137.149	156,626	1,142	137.149	154,42	1,125
182.866	178,686	0,977	182.866	169,862	0,928	182.866	172,068	0,94
228.582	194,128	0,849	228.582	180,892	0,791	228.582	185,304	0,81
274.299	205,158	0,747	274.299	191,922	0,699	274.299	194,128	0,707
320.015	218,394	0,682	320.015	196,334	0,613	320.015	198,54	0,62
365.732	222,806	0,609	365.732	207,364	0,566	365.732	205,158	0,56

Tableau 3. Effet du taux de l'HTE et de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le comportement rhéologique à $T = 180^{\circ}\text{C}$.

T = 180°C								
F DOP			F HTE			F HSE		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	145,596	1,592	91.433	242,66	2,653	91.433	253,69	2,774
137.149	154,42	1,125	137.149	275,75	2,01	137.149	297,81	2,171
182.866	163,244	0,892	182.866	319,87	1,749	182.866	319,87	1,749

F DOP-HTE (10g)			F DOP-HTE (20g)			F DOP-HTE (30g)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	125,742	1,375	91.433	93,755	1,025	91.433	90,446	0,989
137.149	145,596	1,061	137.149	106,991	0,78	137.149	108,094	0,788
182.866	163,244	0,892	182.866	112,506	0,615	182.866	116,918	0,639
228.582	176,48	0,772	228.582	116,918	0,511	228.582	127,948	0,559
274.299	185,304	0,675	274.299	123,536	0,45	274.299	135,669	0,494
320.015	198,54	0,62	320.015	132,36	0,413	320.015	143,39	0,448
365.732	209,57	0,573	365.732	145,596	0,398	365.732	154,42	0,422

F DOP-HSE (10g)			F DOP-HSE (20g)			F DOP-HSE (30g)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	112,506	1,23	91.433	99,27	1,085	91.433	83,828	0,916
137.149	127,948	0,932	137.149	116,918	0,852	137.149	92,652	0,675
182.866	141,184	0,772	182.866	127,948	0,699	182.866	103,682	0,566
228.582	154,42	0,674	228.582	133,463	0,583	228.582	112,506	0,492
274.299	165,45	0,603	274.299	141,184	0,514	274.299	114,712	0,418
320.015	178,686	0,558	320.015	147,802	0,461	320.015	119,124	0,372
365.732	194,128	0,53	365.732	158,832	0,434	365.732	125,742	0,343

Tableau 4. Effet de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le comportement rhéologique à $T = 180^{\circ}\text{C}$.

T = 180°C								
F DOP-HTE (0%)			F DOP-HTE (1%)			F DOP-HTE (2%)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	84,931	0,928	91.433	90,446	0,989	91.433	103,682	1,133
137.149	99,27	0,723	137.149	103,682	0,755	137.149	122,433	0,892
182.866	112,506	0,615	182.866	116,918	0,639	182.866	134,566	0,735
228.582	121,33	0,53	228.582	126,845	0,554	228.582	145,596	0,636
274.299	130,154	0,474	274.299	134,566	0,49	274.299	161,038	0,587
320.015	136,772	0,427	320.015	145,596	0,454	320.015	167,656	0,523
365.732	145,596	0,398	365.732	152,214	0,416	365.732	180,892	0,494
F DOP-HTE (3%)			F DOP-HTE (4%)			F DOP-HTE(5%)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	114,712	1,254	91.433	121,33	1,302	91.433	93,755	1,326
137.149	132,36	0,965	137.149	132,36	0,981	137.149	106,991	0,965
182.866	147,802	0,808	182.866	143,39	0,808	182.866	112,506	0,784
228.582	158,832	0,694	228.582	156,626	0,694	228.582	116,918	0,685
274.299	167,656	0,611	274.299	163,244	0,611	274.299	123,536	0,595
320.015	176,48	0,551	320.015	167,656	0,551	320.015	132,36	0,523
365.732	183,098	0,5	365.732	176,48	0,494	365.732	145,596	0,482

Tableau 5 . Effet du taux de l'HTE et de l'HSE des formulations plastifiées avec le DOP sur le comportement rhéologique à $T = 190^{\circ}\text{C}$.

T = 190°C								
F DOP			F HTE			F HSE		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	158,832	1,737	91.433	218,394	2,774	91.433	253,69	2,774
137.149	189,716	1,383	137.149	253,69	1,93	137.149	264,72	1,93
182.866	209,57	1,146	182.866	271,338	1,459	182.866	266,926	1,459
228.582	229,44	1,003	228.582	286,78	1,312	228.582	300,016	1,312
274.299	240,454	0,876	274.299	319,87	1,133	274.299	311,046	1,133

T = 190°C								
F DOP-HTE (10g)			F DOP-HTE (20g)			F DOP-HTE (30g)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	97,064	1,061	91.433	72,798	0,96	91.433	69,489	0,759
137.149	112,506	0,82	137.149	86,034	0,627	137.149	79,416	0,579
182.866	123,536	0,675	182.866	94,858	0,518	182.866	88,24	0,482
228.582	127,948	0,559	228.582	103,682	0,453	228.582	101,476	0,443
274.299	141,184	0,514	274.299	112,506	0,41	274.299	110,3	0,402
320.015	152,214	0,475	320.015	123,536	0,386	320.015	121,33	0,379
365.732	163,244	0,446	365.732	134,566	0,367	365.732	132,36	0,361

T = 190°C								
F DOP-HSE (10g)			F DOP-HSE (20g)			F DOP-HSE (30g)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	T (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	125,742	1,375	91.433	108,094	1,182	91.433	77,21	0,844
137.149	150,008	1,093	137.149	122,433	0,892	137.149	86,034	0,627
182.866	158,832	0,868	182.866	138,978	0,759	182.866	92,652	0,506
228.582	167,656	0,733	228.582	152,214	0,665	228.582	104,785	0,458
274.299	178,686	0,651	274.299	163,244	0,595	274.299	112,506	0,41
320.015	180,892	0,565	320.015	176,48	0,551	320.015	132,36	0,413
365.732	194,128	0,53	365.732	187,51	0,512	365.732	143,39	0,392

Tableau 6. Effet de l'indice d'oxyrane de l'HTE (20g) des formulations plastifiées avec le DOP sur le comportement rhéologique à $T = 190^{\circ}\text{C}$.

T = 190°C								
F DOP-HTE (0%)			F DOP-HTE (1%)			F DOP-HTE (2%)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	86,034	1,109	91.433	101,476	1,109	91.433	101,476	1,109
137.149	99,27	0,836	137.149	114,712	0,836	137.149	123,536	0,9
182.866	110,3	0,723	182.866	132,36	0,723	182.866	134,566	0,735
228.582	134,566	0,598	228.582	136,772	0,598	228.582	147,802	0,646
274.299	147,802	0,53	274.299	145,596	0,53	274.299	158,832	0,579
320.015	156,626	0,496	320.015	158,832	0,496	320.015	165,45	0,517
365.732	167,656	0,446	365.732	163,244	0,446	365.732	174,274	0,476
F DOP-HTE (3%)			F DOP-HTE (4%)			F DOP-HTE(5%)		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.433	112,506	1,23	91.433	125,742	1,375	91.433	130,154	1,423
137.149	123,536	0,9	137.149	134,566	0,981	137.149	136,772	0,997
182.866	134,566	0,735	182.866	143,39	0,784	182.866	147,802	0,808
228.582	145,596	0,636	228.582	154,42	0,675	228.582	158,832	0,694
274.299	156,626	0,571	274.299	158,832	0,579	274.299	169,862	0,619
320.015	163,844	0,51	320.015	165,45	0,517	320.015	176,48	0,551
365.732	172,068	0,47	365.732	173,171	0,473	365.732	187,51	0,512

ANNEX IV

Spectre infrarouge et les groupement fonctionnels caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC)

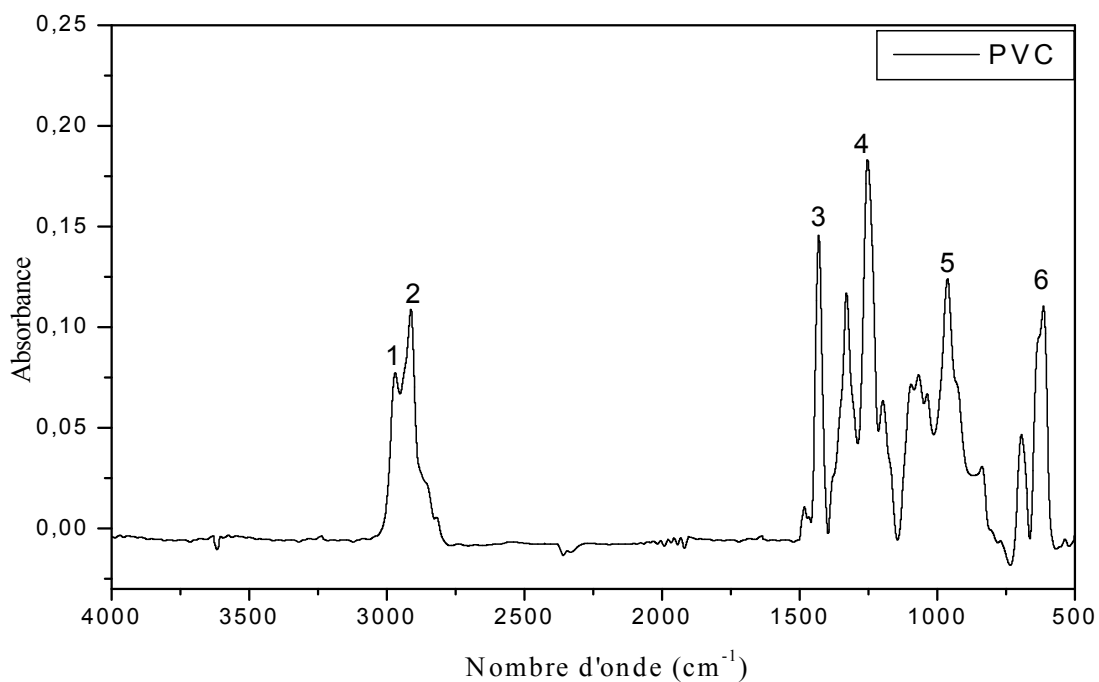


Figure 1. Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC).

Tableau 1. Groupements fonctionnels caractéristiques de la résine de (PVC).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2970	Elongation de — CH —
2	2935-2850	Elongation des CH ₂
3	1433	Déformation des CH ₂
4	1350-1297	Déformation des CH ₂
5	970-830	Déformation des CH ₂
6	770-540	Elongation des C — Cl

Spectres infrarouge des différents additifs utilisés dans le PVC.

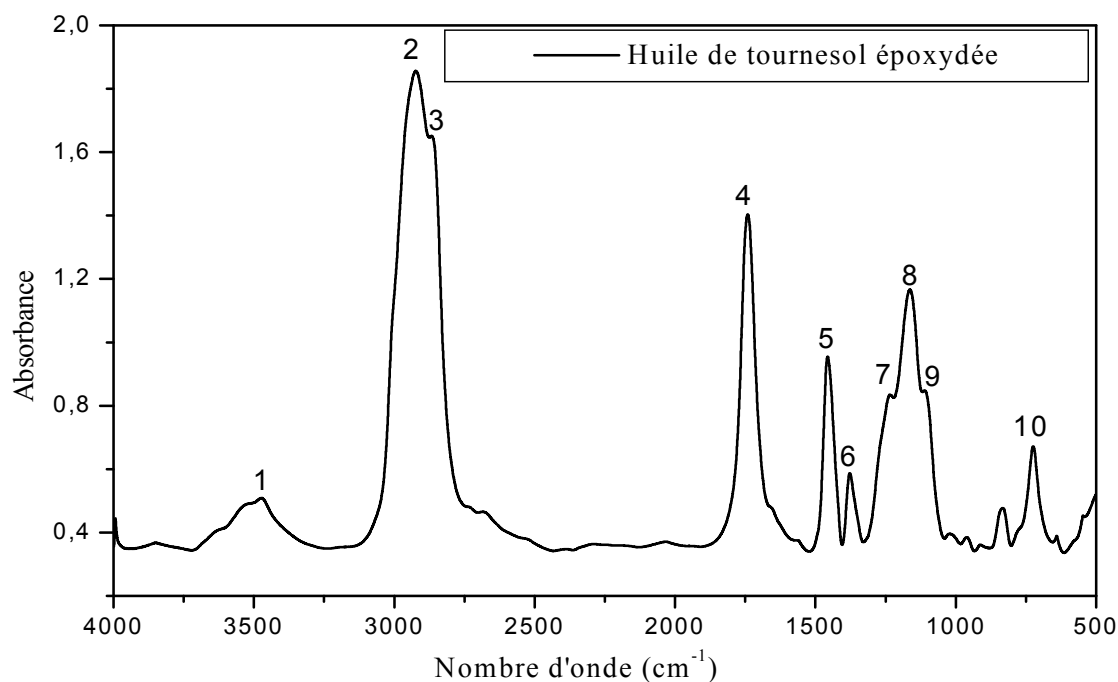
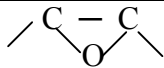


Figure 2. Spectre infrarouge de huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau 2. Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	3455	— C = O (ester)
2	2925	Elongation de CH
3	2869	Elongation de CH
4	1735	— C = O (ester)
5	1450	— CH ₂ — (méthylène)
6	1380	— CH ₃ (méthyle)
7	1235	— C—O(époxyde), —CH ₂ —
8	1160	— C—O (ester), —CH ₂ —
9	1080	—C—O

10	730	 , (CH ₂) _n , CH = CH
----	-----	--

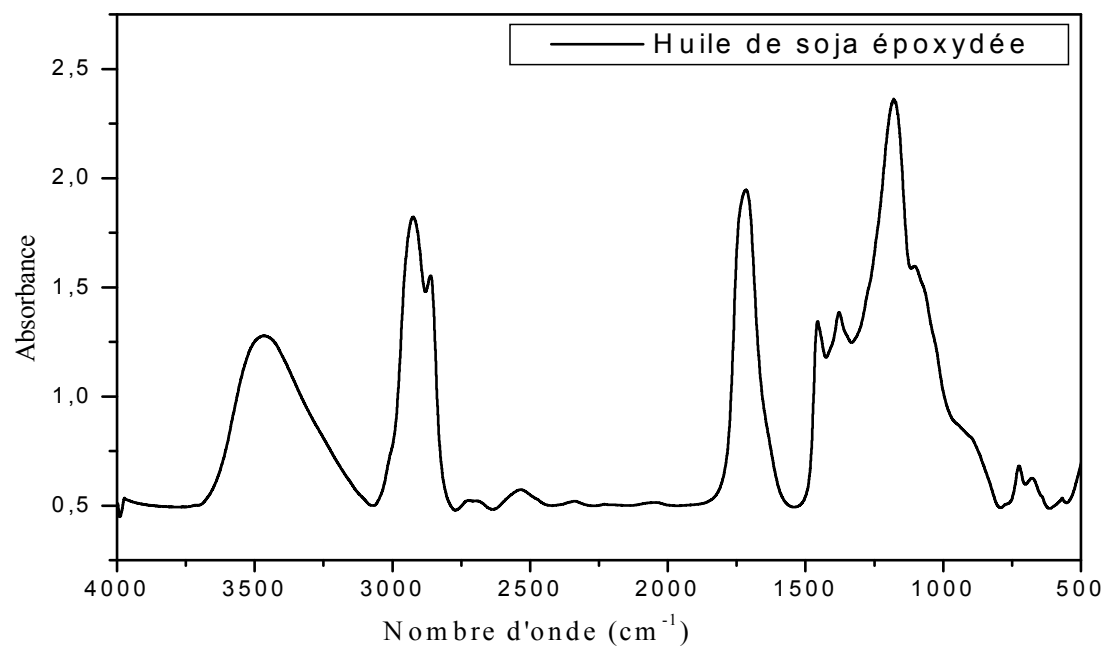


Figure 3. Spectre infrarouge de huile de tournesol époxydée (HSE).

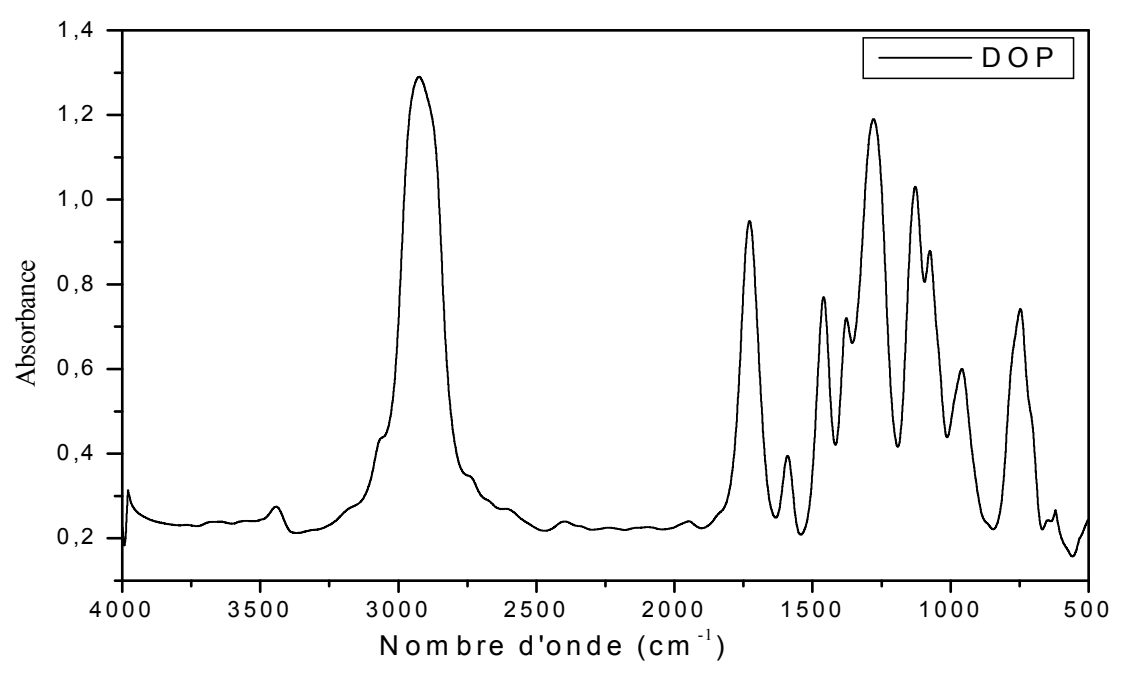


Figure 4. Spectre infrarouge du di-octyle phtalate (DOP).

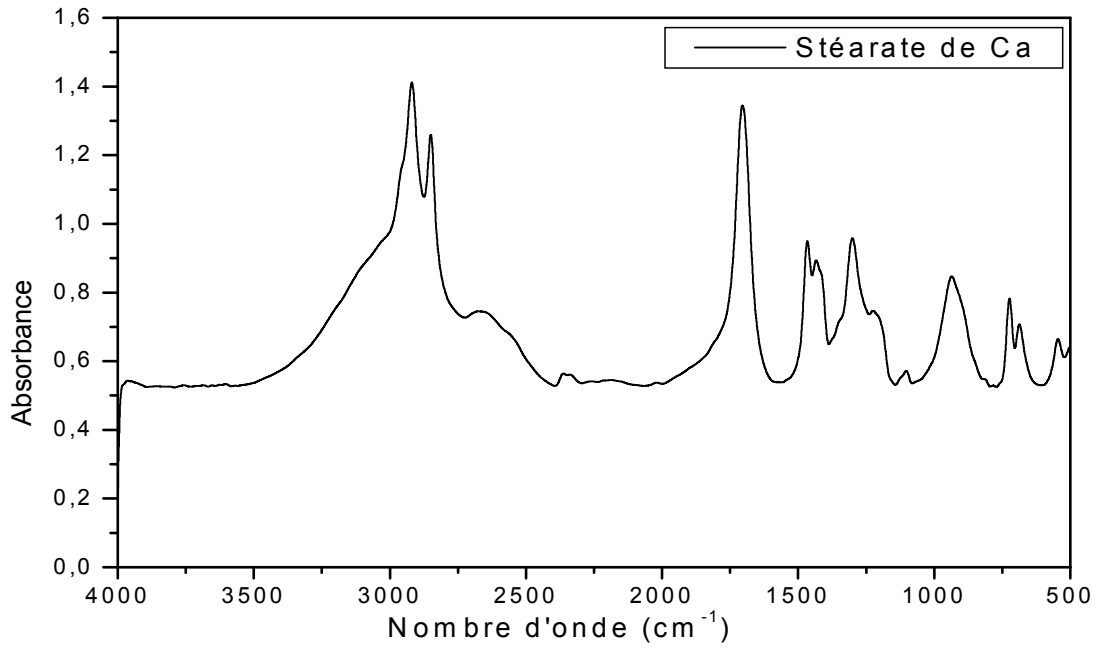


Figure 5. Spectre infrarouge de stéarate de Zinc (Zn).

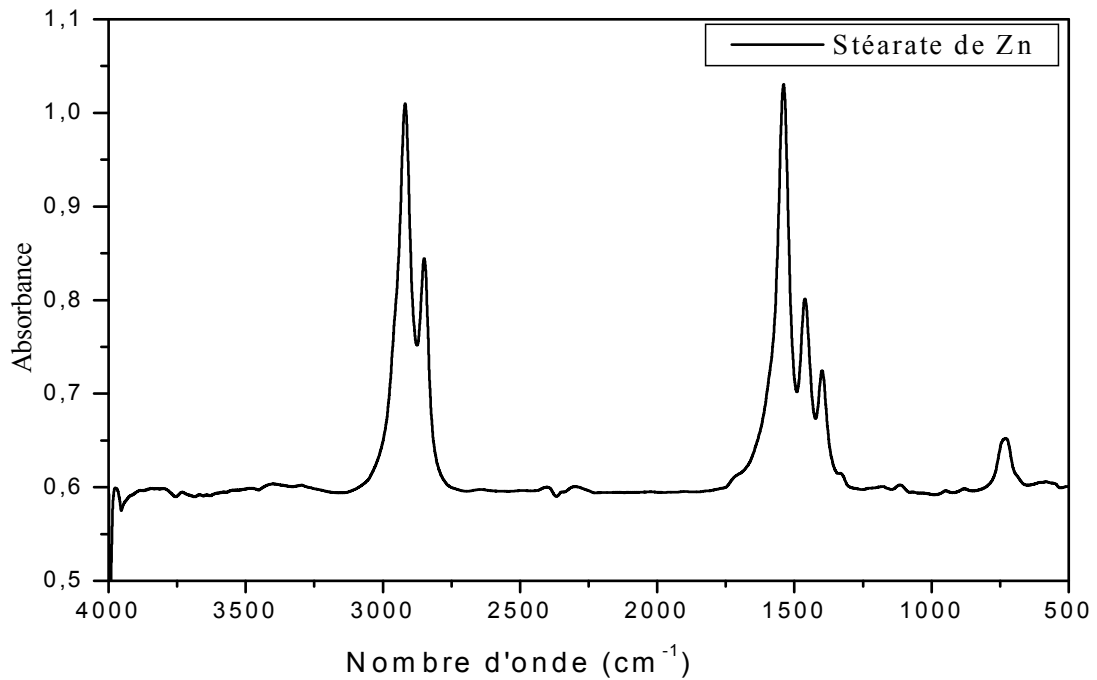


Figure 6. Spectre infrarouge de stéarate de Calcium (Ca).

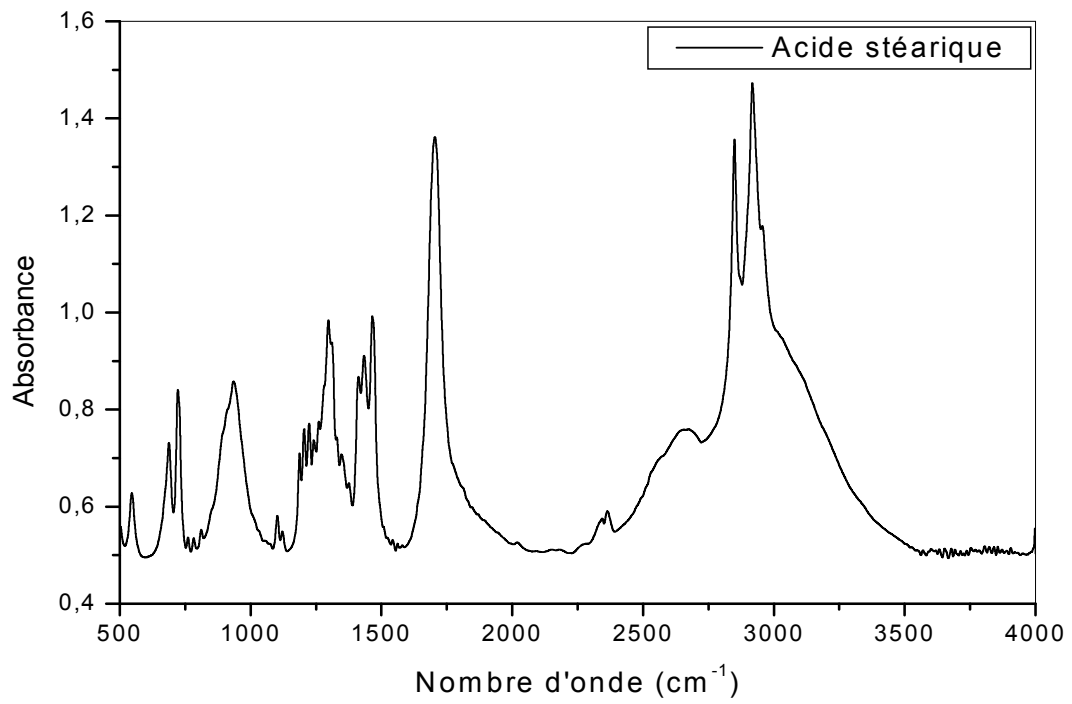


Figure 7. Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

ملخص:

محتوى هذا البحث يتمثل في دراسة استعمالية زيت عباد الشمس المؤكسد جسرًا المحضر كمركب جديد لمادة (PVC). من أجل هذا تم تحضير عينات من هذه المادة (لينة وصلبة) عند درجة حرارة 170 درجة مئوية. التأثير في زيادة كميات من هذه المادة مع مادة (DOP) قد تم تحليلها. قمنا بتتبع مستوى التغيير في هذه المادة بدراسة الخصائص الميكانيكية باستعمال تجارب الجر والصلابة والخصائص الريولوجية وكذلك استعمال وسائل التحليل الطيفي تحت الحمراء (IRTF) وفوق البنفسجية- المرئي. النتائج المتحصل عليها أظهرت تغيير في أغلبية الخصائص الميكانيكية والريولوجية، على حساب كتلة عباد الشمس المؤكسد جسرًا وكذلك نسبة تأكسده.

كلمات مفاتيح: زيت عباد الشمس المؤكسد جسرًا، PVC، تلون، الخصائص الميكانيكية والريولوجية، تحاليل طيفية.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de l'utilisation de l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme un nouveau plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC). Pour cela, les films de PVC semi-rigides et plastifiés ont été préparé à 170°C. L'effet de différents quantités et indices d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée (HTE) en présence de DOP ont été analysés. L'évolution de la coloration (dynamique et statique) des différentes formulations, les propriétés mécaniques (essai de traction et dureté shore D), ainsi que les propriétés rhéologiques en régime statique (rhéomètre à capillaire) ont été testés. Les modifications de structure du polymère ont été suivies par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) et UV-Visible.

Les résultats obtenus ont montré que l'huile de tournesol époxydée exerce un effet stabilisant sur la dégradation thermique du PVC en retardant l'apparition de la couleur, certaines propriétés sont diminuées en fonction de l'augmentation de l'HTE ou de l'HSE (contrainte à la rupture, contrainte de cisaillement, module d'élasticité, viscosité apparente, dureté) tandis que d'autres sont légèrement augmentées (allongement à la rupture).

Mots clé : huile de tournesol époxydation, époxydation, PVC, coloration, propriétés mécaniques, propriétés rhéologiques, IRTF, VU-Visible.

Abstract:

The aim of this work is to study the use of the epoxidized sunflower oil (ESO) like a new plasticizer of the polyvinyl chloride (PVC). For that purpose, the sheets of rigid and plasticized polyvinyl chloride were prepared at 170°C. The effects of different quantities and oxygen oxirane of the epoxidized sunflower oil (ESO) in presence of DOP have been analyzed. The evolution of the coloration (dynamic and static) of the different formulations, of the mechanical properties (tensile test and D hardness) and rheological properties in static state (rheometrically capillary) has been tested. The structural modifications of the polymer were followed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Visible.

The results obtained showed that the epoxidized sunflower oil acts as a stabilizer a stabilizing effect on the thermal degradation of PVC by retarding the discoloration, some of these results are decreased according to the increase of the ESO or the ESBO (stress at break, stress of shearing, elastic modulus, viscosity, hardness), others decreased lightly (elongation at break).

Key Words: Epoxidized sunflower oil, epoxydation, PVC, discoloration, mechanical properties, rheological properties, FTIR, UV-Vis.