

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Techniques

FILIÈRE: Génie des Procédés

OPTION: Matériaux Polymères

Thème

**Synthèse du phtalate de di-n-octyle (DnOP) en
utilisant le SZr comme catalyseur**

Réalisé par:

-Bouachrine Wafa

-Chihaoui Amal

Examiné par le juré composé de :

- Mr **AKSAS** Maître de conférences(UMBB)Président
- Mme **N. KARAKACHE** Maître de conférences (UMBB) Examinatrice
- Mme **K. LAOUBI** Maître de conférences (UMBB) Promotrice

Année universitaire 2019/2020



DEDICACES



*A mes parents les plus chers que MA vie,
Aucune dédicace ne SAURAIT exprimer mon respect,
mon Amour éternel et mon considération pour les
sacrifices qu'ils m'ont consentis pour mon instruction et
bien être. « Que Dieu vous garde ».*



*A mes chers frères Mohamed
wassim et Ibrahim khalil et mes
sœurs Chaima, HADIL et Hiba*

*Auxquelles, du fond du cœur, une profonde gratitude,
de me AVOIR encouragé et me AVOIR tendu MAINS fortes.*



*A tout nous professeures
A qui nous devons tout respect et HOMMAGE
d'AVOIR contribué A nous solide FORMATION.*



*A tous mes Amis, mon binôme Amal Pour leur AIDE
et leur soutien MORAL DURANT l'élaboration du TRAVAIL de
fin d'étude.*

A tous ceux qui me sont très chers et que j'ai omis de citer.

WAFA



DEDICACES



En premier lieu, AU Dieu tout puissant de m'AVOIR
ACCORDÉ LA puissance et LA volonté pour terminer ce
travail.

A mes parents les plus chers que MA vie, qui ont su
m'apporter l'Amour, les sentiments tendres et qui ont
FAIT de moi ce que je suis Aujourd'hui Et je leur SERAI
toujours reDEVABLE « Que Dieu vous Garde ».



A mes chers frères, Anis, M'hamed, A mes sœurs,
Naima, Somaia, Siham, Lynda, Narimane, Meriem,
Et mon marie Noureddine.

Auxquelles me devons, du fond du cœur, une profonde
gratitude, de me AVOIR encouragé et m'AVOIR tendu
MAins fortes.



A tout mes professeures
A qui nous devons tout respect et HOMMAGE d'AVOIR
contribué A MA solide formation.



A tous mes Amis, mon binôme wafa,
Pour leur AIDE et leur soutien MORAL DURANT
l'élaboration du travail de fin d'étude.



Amal

Remerciements



Nous remercions tout D'ABORD notre Dieu
Qui nous a donné la force et la puissance pour
terminer ce modeste travail.

Nous remercions très sincèrement nos enseignants
du département de Génie des procédés, et notre
promotrice K.laoubi pour les efforts qu'ils ont
fournis DURANT Notre cursus Afin De nous amener
jusqu'au bout de la formation.

Nous profitant de l'occasion pour remercier tous ceux
qui ont collaboré de près ou de loin A la réalisation de
ce mémoire.

CHIHAOUI Amal & BOUACHRINE Wafa

Sommaire

Sommaire

Résumé.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Introduction générale.....	(1)

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.1. Introduction sur les plastifiants.....	(2)
I.2. Généralité sur les plastifiants	(2)
I.3. Définition du plastifiant.....	(2)
I.3.1. Les propriétés essentielles des plastifiants.....	(3)
I.3.2. La nature des plastifiants.....	(3)
I.3.3. Classification des plastifiants	(5)
I.4. Mode d'action d'un plastifiant.....	(5)
I.5. Mécanismes de plastification	(6)
I.5.1. Théorie de lubrification.....	(7)
I.5.2. Théorie de Gel	(7)
I.5.3. Théorie de volume libre	(8)
I.5.4. Approche empirique de Moorshead	(8)
I.6. Monographie des principaux plastifiants	(10)
I.7. Utilisation des plastifiants.....	(12)
I.8. Les Phtalates.....	(13)
I.8.1. Définition des phtalates.....	(13)
I.8.2. Synthèse des phtalates.....	(14)
I.8.3. Classement des phtalates.....	(16)
I.8.4. Propriétés physico-chimiques.....	(17)
I.9. Production et utilisation.....	(19)

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation expérimentales

II.1. Phtalate de dioctyle	(21)
II.1.1. Définition	(21)
II.1.2. La synthèse de phtalate de dioctyle.....	(22)
II.1.3. L'utilisation de DOP.....	(23)
II.2. Protocole de synthèse de DOP.....	(23)
Conclusion.....	(25)
Références bibliographique.....	(26)
Annexe.....	(29)

Chapitre I

Figure I.1 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

Figure I.2 : Schéma représentant les 2 différents plans de glissement entre le plastifiant (l) et Les chaînes du polymère (p).

Figure I.3 : Les sources de volume libre utilisées pour la plastification.

Figure I.4 : Points d'interaction entre le polymère et le plastifiant.

Figure I.5 : Utilisation des plastifiants en Europe.

Figure I.6 : Structure de base des phtalates.

Figure I.7 : Synthèse des phtalates.

Figure I.8 : Synthèse de phtalate de diéthyl.

Chapitre II

Figure II.9 : Formule de DOP.

Figure II.10 : Le phtalate de Dioctyle (DOP).

Tableau I.1 : Les propriétés essentielles des plastifiants.

Tableau I.2 : Les différents phtalates.

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des principaux phtalates.

Résumé

L'objet fixé pour le présent travail était l'étude de la synthèse d'un plastifiant utilisé pour donner la flexibilité et la souplesse aux matières plastiques : le Di-n-octyl phthalate (DnOP) ou (DOP). Ce plastifiant est utilisé par l'entreprise nationale des peintures (ENAP) dans plusieurs produits. Cependant, le stage pratique prévu pour la réalisation de ce travail a été annulé et n'a pas eu lieu à cause de la pandémie de COVID-19 et on s'est limité, seulement, à une partie bibliographique dans laquelle on a essayé de donner un état de l'art sur les plastifiants.

Mots clés : plastifiants, phthalates, DnOP.

Abstract

The aim of this work was the study of plasticizer synthesis used to give flexibility and suppleness to plastics: Di-n-octyl phthalate (DnOP) or (DOP). This plasticizer is used by the national paint company (ENAP) in several products. However, the practical internship planned to carry out this work was canceled and did not take place due to the COVID-19 pandemic and we limited our study to a bibliographical on plasticizers.

Key words: Plasticizers, Phthalate, DnOP.

ملخص

الهدف المحدد للعمل الحالي هو دراسة تركيب مادة ملدنة تستخدم لإعطاء المرونة و الليونة للمواد البلاستيكية: (DnOP) او (DOP). يتم استخدام هذا الملدن من قبل شركة الدهانات الوطنية (ENAP) في العديد من المنتجات. و لكن للأسف, تم إلغاء التدريب العملي المخطط لتحقيق هذا العمل بسبب وباء كورونا (COVID-19) و اكتفينا فقط بالجزء الببليوغرافي الذي حاولنا فيه تقديم دراسة نظرية على الملدنات.

الكلمات المفتاحية: المواد البلاستيكية, الملدنات, (DnOP).

Introduction générale

Le phtalate de di-n-octyle (DnOP) est un plastifiant industriel préparé en traitant le 2-éthylhexanol avec de l'anhydride phtalique en phase liquide. Pour l'estérification de l'anhydride phtalique avec le 2-éthylhexanol, généralement, de l'acide sulfurique est utilisé. Cependant, l'utilisation de l'acide sulfurique pose de nombreux problèmes tels que la corrosion des réacteurs, des difficultés de séparation du produit et de récupération du catalyseur, une pollution par les eaux usées acides et une mauvaise qualité de DOP en raison de la présence de sulfites dans le produit. D'autres catalyseurs utilisés sont l'acide p-toluènesulfonique (PTSA), l'acide méthanesulfonique (MSA), l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique,... etc. L'inconvénient de ces catalyseurs est la coloration du produit final en raison de la formation de sous-produits difficilement réutilisables.

Compte tenu des préoccupations environnementales, un effort mondial a été entrepris pour remplacer les catalyseurs acides liquides classiques par des acides solides moins toxiques, facilement séparables des produits, faciles à manipuler et réutilisables. Il a été observé que, récemment, le DOP a été synthétisé en utilisant divers catalyseurs acides solides.

La formation de DOP a été catalysée par des oxydes et hydroxydes métalliques (ou hydrates) de magnésium, zinc, titane, zirconium, etc., ainsi que par des complexes d'oxydes métalliques. Plusieurs références ont rapporté l'utilisation de zéolite pour la synthèse de DOP. Le DOP a également été catalysé par des supers acides solides et des hétéropolyacides.

C'est pourquoi, nous avons choisi, pour le présent travail, d'étudier la synthèse de di-n-octyl phthalate en utilisant le SZr comme catalyseur. Malheureusement, le stage pratique prévu au niveau de l'ENAP pour réaliser la partie expérimentale de ce projet a été annulé à cause de la pandémie de COVID-19.

Ce travail comprend deux chapitres :

Dans le premier chapitre, on mettra l'accent sur les plastifiants. La première partie de ce chapitre sera consacrée aux généralités concernant les plastifiants, la deuxième partie sera consacrée aux différents phtalates et leurs propriétés.

Dans le deuxième chapitre, sera présenté le phtalate de dioctyle (DnOP) et le protocole expérimental prévu pour sa synthèse.

Quant à l'annexe, il sera consacré à la représentation de l'entreprise nationale des peintures et des généralités sur ces derniers.

Enfin, nous terminerons par des perspectives.

I.1. Introduction :

Rendre les plastiques plus malléables et moins rigides nécessite toujours l'incorporation de certains agents servant à augmenter leur flexibilité. Les plastifiants pour matières plastiques avec leurs propriétés chimiques bien déterminées représentent la bonne solution.

I.2. Généralité sur les plastifiants :

Les plastifiants sont utilisés depuis des milliers d'années afin de rendre les objets souples et flexibles. Dès le début de son évolution, l'homme a utilisé l'eau pour ramollir l'argile et les huiles pour assouplir le goudron nécessaire à l'imperméabilisation des bateaux.

Les plastifiants modernes sont des liquides organiques incolores et inodores qui opèrent de la même façon tout en étant différents. Ils ne peuvent en effet être considérés comme de simples additifs tels que les pigments ou les charges minérales et ils constituent une vaste gamme de molécules, issues de processus chimiques différents, permettant d'une manière sûre et durable l'élaboration d'innombrables applications à hautes performances [1].

Un plastifiant est un additif ajouté dans la formulation du matériau afin d'augmenter sa déformabilité et de faciliter sa mise en œuvre. Ce sont des produits organiques de faible poids moléculaire généralement et ont un point d'ébullition très élevé. La performance d'un plastifiant est évaluée selon trois principaux facteurs : la comptabilité, l'efficacité et la permanence. L'utilisation des plastifiants pour la modification des polymères n'est pas une nouvelle pratique. Son application a commencé dans les années 1800 [2]. Dans ces premiers jours, les fabricants de laques de celluloïd utilisent le camphre naturel et l'huile de ricin à des fins de plastifiants, mais elles ont été insatisfaisantes pour de nombreuses utilisations finales [3]. Plus tard, en 1912, le triphényl phosphate a été testé pour remplacer l'huile de camphre, ce qui présente le début des plastifiants esters [4] les esters d'acide phtalique trouvent des applications comme plastifiants pour la première fois en 1920 et continuent d'être la plus grande classe de plastifiants. Du 21^e siècle [5].

I.3. Définition du plastifiant :

Les plastifiants ont des définitions très nombreuses, dépendantes de l'application spécifique, parmi les plus importantes, on peut citer [6] :

- Matières de faible masse molaire par rapport au polymère, qui sont ajoutées aux peintures, plastiques et adhésives pour améliorer leur flexibilité.

- composés qui diminuent la température de transition vitreuse T_g du mélange, ce qui rend le matériau plus flexible.
- substances ajoutées aux emballages pour fournir la flexibilité, la processabilité et l'allongement.
- Additifs d'encre d'imprimerie pour la souplesse, la flexibilité et l'adhérence.

I.3.1. Les propriétés essentielles des plastifiants :

Tableau I.1. Les propriétés essentielles des plastifiants [7].

Propriétés essentielles des plastifiants
Fixité ou non volatilité
Ininflammabilité et pouvoir ignifugeant
Neutralité et stabilité chimique
Insolubilité dans l'eau les huiles et essences
Absence de coloration et stabilité de couleur
Compatibilité
Insensibilité à la variation de la température
Innocuité totale

I.3.2. La nature des plastifiants :

En principe, tout composé organique lourd, neutre et insoluble dans l'eau, sera susceptible d'être proposé comme plastifiant d'un liant polymère filmogène. Sont donc à rejeter d'emblée les composés à fonctions acides, et les bases aminées qui ne sont pas chimiquement neutres et sont généralement solubles dans l'eau. Un bon plastifiant devra, en outre avoir un poids moléculaire relativement élevé pour être le moins volatile possible[8].

Ce double souci de neutralité associée à un poids moléculaire important, fait que les chimistes ont créé une multitude de plastifiants en combinant un alcool lourd à un acide organique ayant une squelette carbonée importante. Citons, par exemple : l'alcool benzylique, combiné à l'acide benzoïque pour donner le benzoate de benzyle; ou l'alcool butylique, combiné à l'acide stéarique pour fournir le stéarate de butyle [9].

En associant les acides mono-, di- ou trifonctionnels aux différents composés mono-, di- ou trihydroxylés, et dans la mesure où le jeu combiné des polyfonctionnalités ne conduit pas à une macromolécule tridimensionnellement réticulée, on obtient une infinité d'esters parmi lesquels se trouvent la plupart des plastifiants utilisés. Signalons que l'acide n'est pas obligatoirement un composé organique, puisque toute une classe de plastifiants très employés est des phosphates.

De plus, la fonction ester exerce sur beaucoup de liants polymères une certaine action solvatante d'autant plus efficace qu'elle se trouve répétée plusieurs fois sur la même molécule, cependant, le défaut des esters et leur sensibilité plus ou moins prononcée à la scission hydrolytique. La fonction cétone et aussi la fonction éther, chimiquement moins sensibles, ont également une puissante action solvatante, même lorsqu'elles sont portées par des édifices carbonés importants ; par contre, les cétones et les éthers ont les défauts d'une trop grande volatilité, souvent accompagnée d'une odeur très prononcée. L'un des plastifiants de la nitrocellulose, le plus anciennement connu, le camphre, est une cétone terpénique ; bien qu'actuellement fabriqué par synthèse, et malgré ses excellentes qualités plastifiantes, le camphre n'est plus utilisé en peintures et vernis à cause de sa volatilité et de son odeur caractéristique.

Les alcools lourds et les polyalcools sont, en général, rejetés à cause de leur solubilité dans l'eau, à moins qu'elle ne soit intentionnellement mise à profit pour maintenir une certaine humidité, dans des colles ou autres liants aqueux. Dans certains cas particuliers, les polyalcools peuvent être intéressants à cause de leur insolubilité dans les hydrocarbures.

La fonction aldéhyde, peu stable en elle-même et chimiquement très active, ne se rencontre, très rarement toutefois, que sous sa forme acétalisée (diphénoxyéthylformol). Par contre, les amides sont assez bien représentés dans les plastifiants sous forme de dérivés de l'urée (carbamide) et de sulfamides. On peut également signaler quelques hydrocarbures, le plus souvent chlorés.

En résumé, on peut dire que 90 % des plastifiants usuels sont des esters, mais tous ne sont pas des esters simples. Les chimistes ont trouvé avantageux de préparer des esters dans lesquels l'action solvatante de la fonction est exacerbée par le voisinage d'autres fonctions, par exemple la fonction éther (dérivés des éthers de glycol) ou la fonction alcool portée par l'acide lui-même (tartrates, citrates).

Il est bon de faire remarquer ici qu'un plastifiant, de quelque nature qu'il soit, doit être un corps pur, c'est-à-dire avoir une individualité chimique bien définie et aisément identifiable. Les critères de pureté et les caractéristiques sont : la densité, l'indice de réfraction, le point de fusion et le point d'ébullition (sous quelques millimètres de mercure) ou toute autre propriété physicochimique aisément mesurable. Cependant, il arrive que,

dans la pratique industrielle, on ait affaire à des produits qui ne sont que techniquement purs, c'est-à-dire par exemple à des mélanges d'isomères (le plus souvent mélanges de dérivés ortho et para) qu'il est parfaitement superflu de chercher à séparer. Les caractéristiques de ces plastifiants ne peuvent plus être des constantes, mais se trouvent comprises entre des valeurs extrêmes aussi rapprochées que possible, et d'ailleurs indiquées par les fournisseurs ; c'est le cas des toluène-sulfamides-N-substituées[7].

I.3.3. Classification des plastifiants :

Toute classification des plastifiants est faite sur la base de leurs propriétés, et cela pour faciliter leur utilisation dans des applications bien déterminées. La classification aide à gérer la complexité. Il y a trop d'objets à considérer individuellement. S'il existe des propriétés ou des comportements communs entre eux, des classes significatives peuvent aider à organiser les connaissances et simplifier le processus de prise de décision [10].

a-Plastifiants primaires :

Les plastifiants primaires ont des paramètres de solubilité proches de ceux du polymère et sont capables de gélifier rapidement le polymère dans la plage de température utilisée pendant l'étape de traitement. Dans ce cas, ils ont une tendance rare à migrer du matériau plastifié. Ces plastifiants ont, en général, un bon pouvoir gélifiant[11].

b-Plastifiants secondaires :

Ces plastifiants possèdent une compatibilité étant limitée avec le Dioctyle de phtalates (DOP), ils sont utilisés à cause de leurs propriétés spécifiques que pour leur effet plastifiant [8].

I.4. Mode d'action d'un plastifiant :

Lorsque le procédé de mélange se produit à l'état fondu, le plastifiant ajouté diminue l'enchevêtrement, la friction entre les chaînes et les interactions intermoléculaires. Il en résulte une diminution de la viscosité par lubrification interne. De plus, lors de la mise en œuvre, la formation d'un film liquide à la surface du mélange peut aussi être bénéfique en diminuant la friction et l'adhésion avec les parois du mélangeur [3].

Cet effet est appelé lubrification externe. Il est à noter que l'incorporation du plastifiant dans la matrice peut aussi se faire à basse température par diffusion et absorption de l'additif à travers les pores des grains de polymère (Figure I.1).

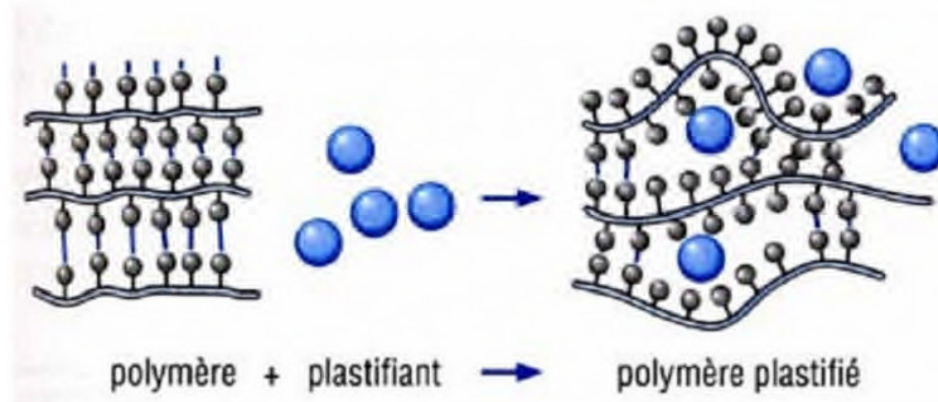


Figure I.1. Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [9].

Une fois le plastifiant est distribué au niveau moléculaire dans la matrice, à l'état solide, il en résulte intercalation entre les différentes chaînes des zones amorphes. Cela se traduit par une augmentation du volume libre et donc, une diminution de la température de transition vitreuse. Ainsi, les zones amorphes auront une plus grande mobilité et le caractère visqueux du polymère augmente par rapport au comportement élastique [3].

a) Plastification externe :

La plastification externe consiste à mélanger le polymère initial avec des molécules plastifiantes de faible masse molaire (entre 350 et 450 g/mol), généralement à faible tension de vapeur pour restreindre leur élimination par évaporation. Les plastifiants possèdent généralement au moins un groupement polaire, qui est souvent de type fonction ester. Des groupements contenant des atomes de phosphore ou de soufre sont bien compatibles avec le PVC [12].

b) Plastification interne :

Il est possible de réaliser une plastification interne en greffant sur les chaînes des substituants latéraux volumineux, ou en effectuant une modification au niveau de la chaîne principale par une limitation des interactions, tout cela s'effectue par copolymérisation [13].

I.5. Mécanismes de plastification :

Les premières théories sur la plastification ont été présentées avant l'année 1950, pour mieux comprendre le mode d'action des plastifiants sur les polymères, mais il n'y a pas une seule théorie qui explique toutes les modifications de propriétés. Cependant, grâce à leur simplicité, les "théories" classiques sont utilisées pour comprendre la plastification [10].

I.5.1. Théorie de lubrification :

La théorie de la lubrification apparaît pour la première fois dans les travaux de Kirk Patrick [14], où il a établi que la plastification peut résulter par :

- l'action desolvatation.
- la lubrification simple des micelles du polymère.
- la combinaison de ces deux actions.

L'insertion d'un plastifiant entre les chaînes polymériques, réduit les forces de liaisons physiques entre les chaînes macromoléculaires [15]. De sorte que l'action du plastifiant permet de lubrifier les chaînes polymériques où les molécules doivent glisser les unes contre les autres comme dans la figure I-2.

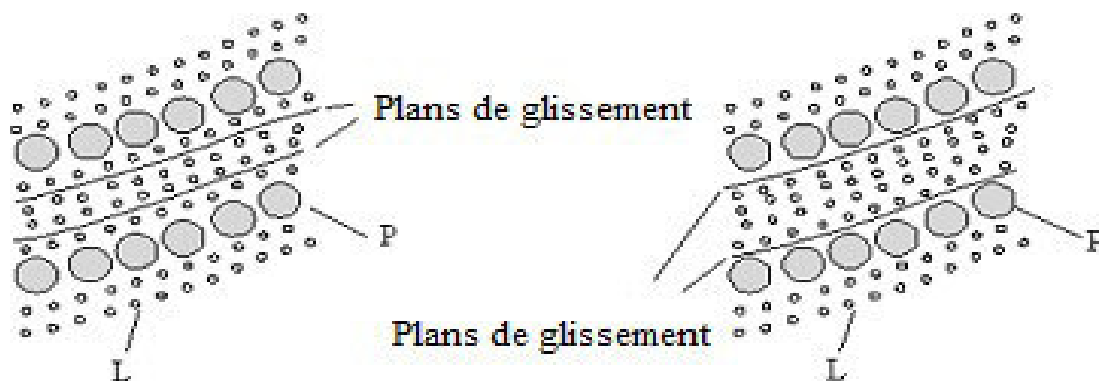


Figure I.2 : Schémas représentant les deux différents plans de glissement entre le plastifiant(L) et les chaînes du polymère (P) [14].

I.5.2. Théorie de Gel :

La théorie du gel considère que la structure du polymère est soutenue par une structure tridimensionnelle interne sous forme de nid d'abeille ou un gel, formé par des attachements des macromolécules sur toute leur longueur. La rigidité d'une résine non plastifiée est due à ce réseau tridimensionnel. La résistance principale à la déformation dans un polymère est considérée comme la résistance élastique des segments interverrouillés de la résine à glisser. La plastification réduit le nombre relatif des liaisons polymère-polymère, réduisant aussi la rigidité du polymère. Dans les polymères plastifiés, il existe un équilibre dynamique impliquant la solvation-désolvatation du polymère par le plastifiant et par l'agrégation- désagrégation des chaînes de polymère elles-mêmes. Dans ces systèmes, les molécules du plastifiant et de la résine s'engagent dans un équilibre continu de solvation-désolvatation tandis que les macromolécules de résine se joignent et se séparent les unes des autres dans un équilibre permanent d'agrégation-désagrégation. Le

résultat obtenu par le plastifiant dépend à la fois de la puissance des forces d'attraction impliquées et de la mobilité des molécules de plastifiant [10].

I.5.3. Théorie de volume libre :

Cette théorie a été développée plus tard pour expliquer la diminution de la température de transition vitreuse des polymères plastifiés. Le volume libre est généralement défini comme la différence de volume spécifique entre la température T et la température de référence du zéro absolu. Le volume libre est causé par le mouvement des groupes terminaux ou latéraux du polymère ou par des mouvements internes du polymère [11]. Comme l'explique la Figure I-3 :

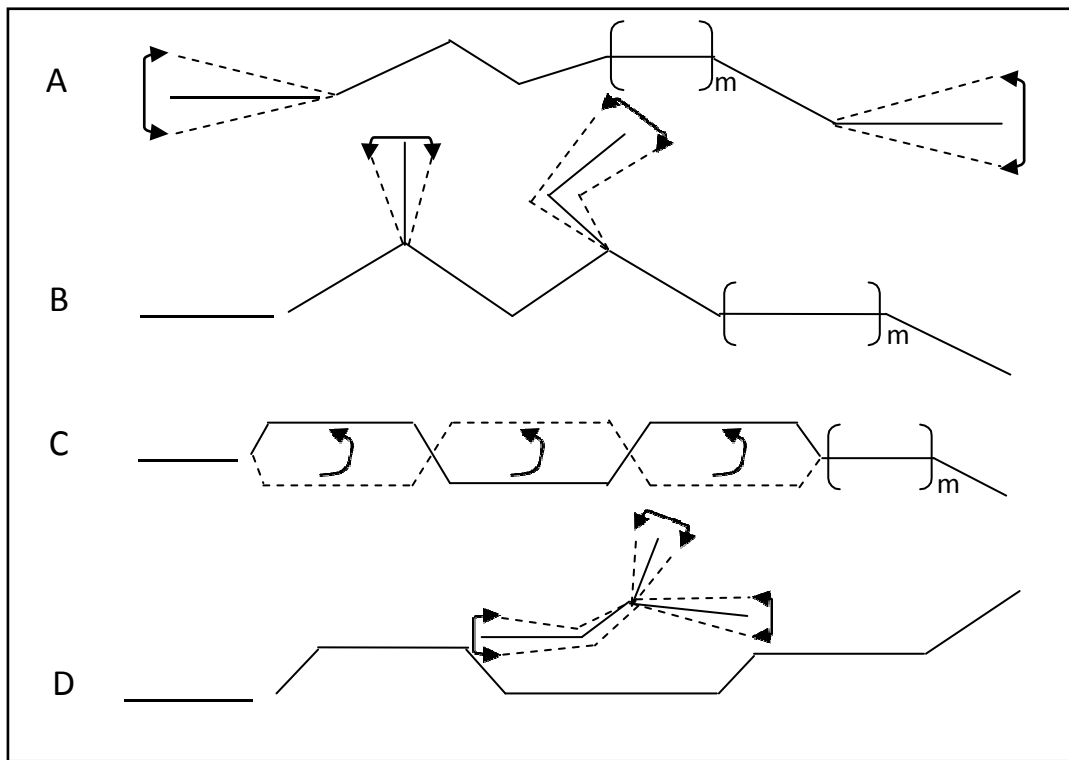


Figure I.3. Les sources de volume libre utilisées pour la plastification [10].

A : mouvements des groupes terminaux, B : mouvements des chaînes latérales.

C : Mouvements « de la manivelle » de la chaîne principale, D : mouvement d'un plastifiant externe inséré entre les chaînes principales « pour mélange ».

I.5.4. Approche empirique de Moorshead :

Moorshead a proposé une approche empirique pour expliquer l'action des plastifiants, qui s'avère très utile pour prédire quel type de plastifiant est nécessaire pour répondre à une fonction particulière. Moorshead a essayé de justifier pourquoi certains polymères

peuvent être plastifiés aussi efficacement que le PVC, tandis que d'autres ne le sont pas, pourquoi certains produits chimiques sont de bons plastifiants et pourquoi certaines structures dans les plastifiants confèrent des propriétés intéressantes. D'une certaine manière, l'approche de Moorshead compile les concepts des deux théories classiques discutées avant. Cette approche a été développée pour le PVC mais pourrait être appliquée à d'autres polymères polaires [10]. Les groupes polaires dans un plastifiant sont essentiels pour une bonne compatibilité. Quand les molécules de plastifiant sont introduites dans la masse polymère, les chaînes polymères sont séparées par les petites molécules, qui sont capables d'aligner leurs dipôles avec les dipôles polymères. Les dipôles alignés de cette manière sont des points d'attraction assez forte. Les molécules liquides peuvent avoir des structures cycliques (aromatiques) polarisables formant des points d'attraction mutuelle. Les chaînes de polymère séparées de cette manière sont beaucoup plus facilement déplacées les unes par rapport aux autres que lorsqu'elles sont collées. Ceci est illustré à la figure I-4. La structure de la molécule de plastifiant dans son ensemble a un effet profond sur les propriétés du composé plastifié. Les groupes polaires et polarisables dans un plastifiant améliorent la résistance à la traction, mais la flexibilité est seulement modérément améliorée puisqu'il y a des points de forte cohésion le long de la chaîne. Si le plastifiant contient également des particules non polaires et des groupes non polarisables, ces groupes séparent les dipôles polymères sans introduire de liaisons intermédiaires. Les dipôles de polymère opposés au groupe aliphatique sont "blindés", comme le montre la figure I-4. Les groupes non polaires dans les plastifiants fournissent une grande flexibilité dans les composés plastifiés. Ainsi, des groupes polaires et non polaires sont nécessaires dans un plastifiant si une bonne compatibilité et une bonne flexibilité doivent être obtenues. Par ailleurs, la diminution de la polarité conduit à un mauvais développement du processus de gélification, alors que les pertes par migration et par volatilité du plastifiant augmentent. Dans ce cas, l'extraction par des solvants aliphatiques augmente en conséquence de la plus faible proportion de groupes polaires dans les molécules. La ramification de la chaîne aliphatique d'un plastifiant réduit sa capacité à protéger les dipôles de polymère et une chaîne ramifiée est donc équivalente à une chaîne plus courte. En augmentant le poids moléculaire d'un plastifiant, la mobilité entre les chaînes de polymère est réduite et les propriétés de ramollissement sont réduites en conséquence [14].

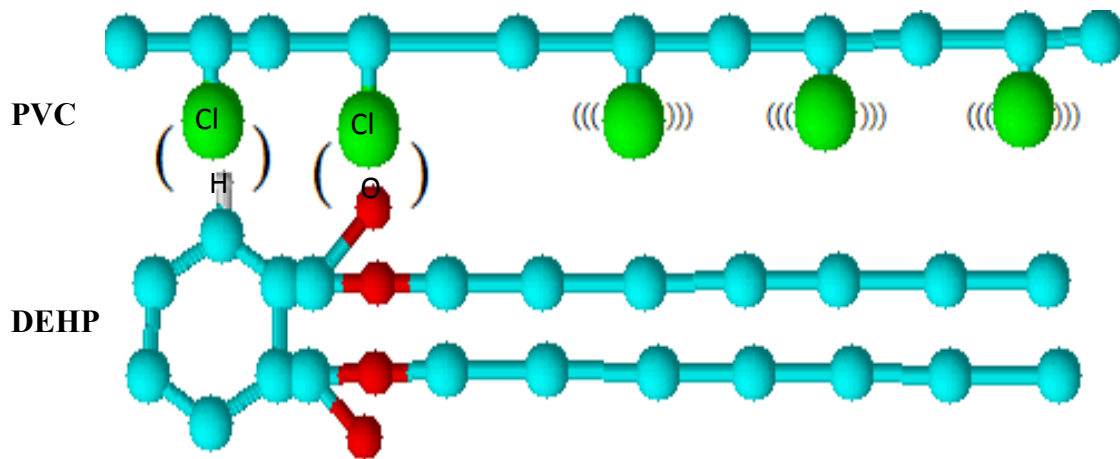


Figure I.4 : Points d'interaction entre le polymère et le plastifiant [14].

I.6. Monographie des principaux plastifiants :

Afin d'être suffisamment peu volatiles, les esters de monoacide sont nécessairement dérivés de:

- acide à poids moléculaire élevé tels que les acides laurique, oléique, stéarique et autre monoacide naturels ou synthétiques combinés à un mono-alcool.
- mono acide à bas poids moléculaire (acide acétique, propionique, butyrique ; etc.) estérifié par un alcool ce qui conduit à un polyester [16].

➤ Ester d'acide à poids moléculaire élevé

Le caractère très peu polaire des laurates, oléates, abiétates, benzoates et des stérâtes ne leur confère qu'une compatibilité assez restreinte avec les filmogène; ces plastifiants ne peuvent être employés seuls.

➤ Ester d'acides à bas poids moléculaires

Les polyols et surtout la glycérine estérifiée par des mono acides à bas poids moléculaire donnent des triesters utilisables comme plastifiants. Parmi ces esters, on trouve le tri-acétate de glycérine ou tri-acétine, le tri-propionate de glycérine ou tri-propionine, le tri butyrates de glycérine ou tributyrine.

➤ Ester lourd de diacides

Dans cette classe de produits, on rencontre les plastifiants les plus employés industriellement, grâce à l'ensemble de leurs propriétés techniques : **les esters phtaliques**. Ce sont tous des liquides incolores et stables à la lumière, peu sensibles à l'action de l'eau, ayant généralement une très bonne compatibilité avec les filmogènes et un pouvoir gélatinisant élevé. En outre, les esters phtaliques lourds sont des plastifiants très bon marché.

A côté des phtalates les adipates et sebaçates d'alcoyle plus tard venus parmi les plastifiants les plus utilisés pour la plastification du poly chlorure de vinyle malgré leur prix élevé. Les pates (plastisol) obtenues ont l'avantage d'être très fluide avec une consistance stable au stockage. Parmi ces phtalates : les phtalates de dialcoyle : le diméthylphtalate, le diéthylphtalate, le dibutylphtalate le diamylphtalate le dihexylphtalate le dioctylphtalate [16].

➤ Ester d'autres diacides

Dans cette classe, les oxalates de dialcoyle sont trop volatiles et sensibles à l'humidité pour avoir été retenus comme plastifiants : seul l'oxalate de dicyclohexyle et ses homologues supérieurs ont été dignes d'intérêt.

Les esters adipiques et sébaciques malgré leur prix élevé doivent leur emploi à leur excellente stabilité à la lumière mais surtout à la permanence de leur action plastifiante aux basses températures, ils sont de ce fait plus particulièrement appréciés dans le domaine des plastiques à base de chlorure de vinyle. Les plus connus sont l'adipique di-butylque, l'adipique dioctylque et le sébaçate dibutylque [7].

➤ Esters phosphoriques

Cette classe de plastifiants est avec celle des phtalates la plus anciennement utilisée et la plus largement répandue. Ce sont des triesters neutres qui résultent de l'estérification des 3 fonctions de l'acide ortho phosphorique par des composés hydroxylés lesquels ; selon qu'ils sont de caractère : a) aliphatique ou b) aromatique donnent naissance à deux catégories de phosphates:

a) les trialcoylphosphates dérivés des mono alcools, qui ont un bon pouvoir gélatinisant et une excellente stabilité à la lumière ; les premier termes de la série sont un peu trop volatils pour être considérés comme des plastifiants permanents.

b) les triarylphosphates dérivés des phénols sont considérés comme pratiquement non volatils mais leur pouvoir gélatinisant est moins bon et ils ont les défauts d'un jaunissement assez prononcé à la lumière. Certains d'entre eux sont toxiques [7].

➤ **Ester lourds hydroxylés**

D'après Pierre Grandou et Paul Pasteur les esters lourds hydroxylés sont ceux qui dérivent des oxyacides.

Les esters lourds d'oxyacide se caractérisent par un faible pouvoir gélatinisant et une compatibilité très étendue, ils ont tendance à une solubilité dans l'eau parfois trop prononcée, par contre ils doivent à leur constitution chimique d'être les plastifiants les moins solubles dans les hydrocarbures et les huiles minérales. C'est à ce groupe de plastifiants qu'appartiennent les ricins oléates connus. Ensuite ils ont cité les autres ricins oléates, les tartrates ; les citrates et les esters glycolique [16].

➤ **Ester de l'acide ricin oléique**

Les graines de ricin pressées fournissent une huile qui est essentiellement le triglycéride d'un mono acide hydroxylé en C18: l'acide ricin oléique, non saturé est légèrement oxydable. L'huile de ricin est à la fois le plus ancien plastifiant naturel connu et la matière première de nombreux esters [7].

I.7. Utilisation des plastifiants :

Comme montre la figure suivante, les plastifiants sont utilisés dans la production de :

- a- Fils et câbles
- b- Films et feuilles
- c- Sols et revêtements muraux
- d- Profilés et tubes
- e- Revêtements
- f- Elastomères, revêtements de surface, composés de caoutchouc, ...etc.

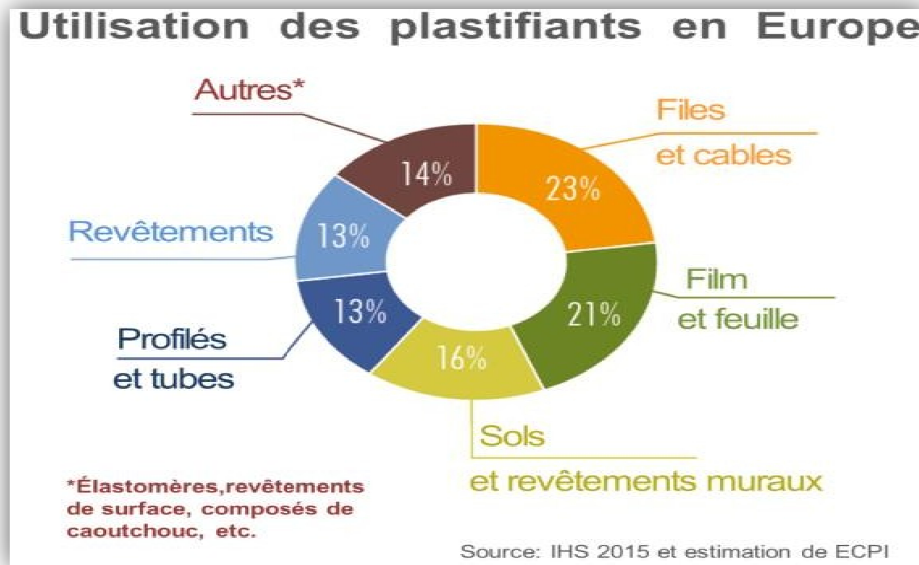


Figure I.5 : utilisation des plastifiants en Europe [1].

I.8. Les phtalates :

I.8.1. Définition des phtalates :

Le nom « phtalate » dérivé du terme « acide phtalique » lui-même dérivé du mot « naphthalène ».

Les phtalates ressemblent à l'huile végétale pure, ont peu ou pas d'odeur et confèrent des caractéristiques appréciables aux différents produits de consommation et dans la construction : flexibilité, durabilité, longévité et coût peu élevé [17].

La famille des phtalates regroupe les sels et les esters de l'acide phtalique (acide benzène-1,2-dicarboxylique), ils sont produits à partir d'une réaction entre un acide phtalique et un ou plusieurs alcools (figure 2). La plupart de ces substances sont des liquides incolores, peu volatils et presque inodores, et sont principalement utilisés comme plastifiants dans les matières plastiques. Du point de vue chimique, ils possèdent la même structure de base, se différenciant par les chaînes latérales R1 et R2 (figure I-6).

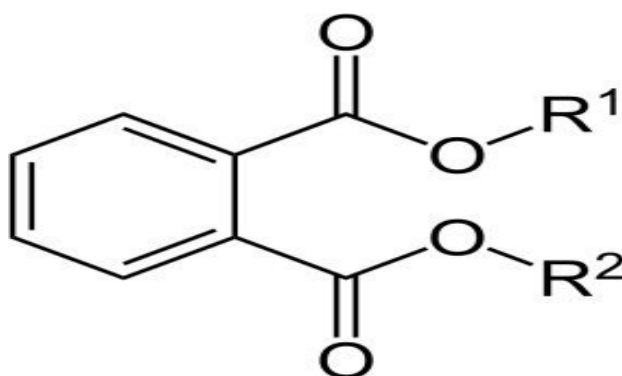


Figure I.6 : Structure de base des phtalates [18].

I.8.2 : Synthèse des phtalates :

L'acide phtalique a été obtenu en 1836 par Auguste Laurent en oxydant le tétrachloro-naphtalène. Pensant que la substance obtenue était un dérivé du naphtalène, il l'appela acide naphtalénique.

C'est le chimiste Suisse Jean Charles Galissard de Marignac qui en détermina la formule correcte.

Les méthodes de fabrication au XIX^{ème} siècle ont inclus l'oxydation du tétrachloronaphtalène par l'acide nitrique, ou par, l'oxydation du naphtalène par l'acide sulfurique au contact de mercure ou de son sulfate comme catalyseur, suivie de son hydrolyse.

Si l'anhydride phtalique précurseur est toujours produit par l'oxydation catalytique du naphtalène au contact d'oxyde de vanadium, V_2O_5 , il est de plus en plus produit directement à partir de l'oxygène, soit en phase gazeuse au contact d'oxyde de vanadium, soit en phase liquide en présence de sels solubles de cobalt, manganèse ou molybdène [18].

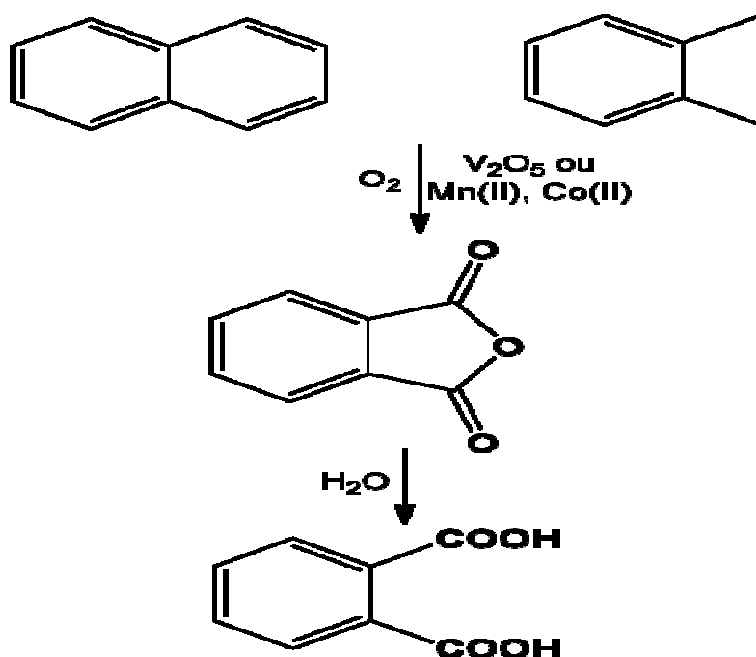


Figure I.7: Synthèse des phtalates [18].

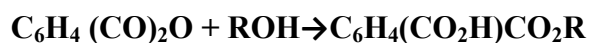
Les acides iso et téréphtaliques sont obtenus par oxydation des xylènes correspondants par le dioxygène de l'air en utilisant l'acide acétique comme solvant et un catalyseur à base de sels de cobalt et de manganèse et un promoteur à base d'ions bromure.

Le produit brut est purifié par hydrogénation en solution aqueuse pour transformer les traces d'impuretés, généralement les aldéhydes intermédiaires.

L'application principale des acides phtaliques concerne l'obtention d'esters et d'amides et de polymères [19].

Les phtalates, résultent de l'alcoolyse de l'anhydride phtalique.

La réaction débute par l'ouverture de l'anhydride phtalique par un alcool ROH, conduisant au monoester :



La deuxième estérification est plus difficile et exige le déplacement de la molécule d'eau :



Exemple :

Le phtalate de diéthyle est produit par la réaction de l'anhydride phtalique avec l'éthanol en présence d'un catalyseur, un concentré d'acide sulfurique [20].

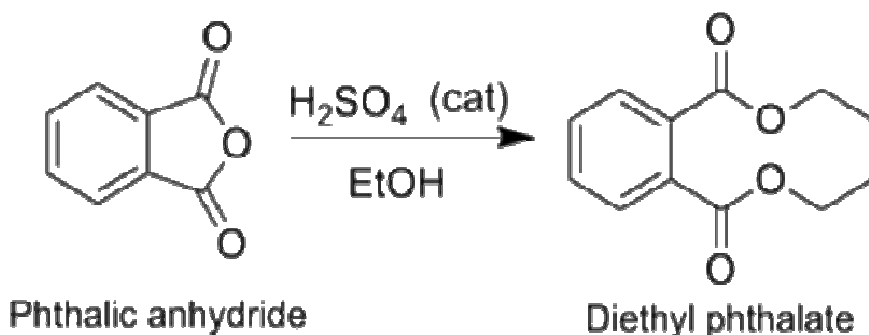


Figure I. 8: Synthèse du phtalate de diéthyle [18].

I.8.3. Classement des phtalates :

Les différents phtalates sont classés suivants leur nomenclature en fonction des radicaux greffés aux fonctions carboxylates.

Tableau I.1 : les différents phtalates [18].

Nom	Abréviation	Formule développée
Le phtalate de diméthyle	DMP	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$
Le phtalate de diéthyle	DEP	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$
Le phtalate de diallyle	DAP	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$
Di-n-propylephtalate	DPP	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_2$
Lephtalatededi-n-butyle	DnBP	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$
Le phtalate de diisobutyle	DIBP	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$

Butyle cyclohexylephtalate	BCP	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \text{OOC} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COOC} \text{C}_6 \text{H}_{11}$
Di-n-pentylephtalate	DNPP	$\text{C}_6 \text{H}_4 [\text{COO} (\text{CH}_2)_4 \text{CH}_3]_2$
Dicyclohexylephtalate	DCP	$\text{C}_6 \text{H}_4 [\text{COOC} \text{C}_6 \text{H}_{11}]_2$
Butylbenzylephtalate	BBP	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \text{OOC} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COOCH}_2 \text{C}_6 \text{H}_5$
Di-n-hexylephtalate	DnHP	$\text{C}_6 \text{H}_4 [\text{COO} (\text{CH}_2)_5 \text{CH}_3]_2$
Diisohexylephtalate	DIHxP	$\text{C}_6 \text{H}_4 [\text{COO} (\text{CH}_2)_3 \text{CH} (\text{CH}_3)_2]_2$
Diisoheptylphtalate	DIHpP	$\text{C}_6 \text{H}_4 [\text{COO} (\text{CH}_2)_4 \text{CH} (\text{CH}_3)_2]_2$
Butyle phtalate decyl	BDP	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \text{OOC} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COO} (\text{CH}_2)_9 \text{CH}_3$
Di (2-éthylhexyle), Di-octylephtalate	DEHP, DOP	$\text{C}_6 \text{H}_4 [\text{COOCH}_2 \text{CH} (\text{C}_2 \text{H}_5) (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3]_2$
Di (n-octyle)phtalate	DnOP	$\text{C}_6 \text{H}_4 [\text{COO} (\text{CH}_2)_7 \text{CH}_3]_2$
Le phtalate de diis-octyle	DIOP	$\text{C}_6 \text{H}_4 [\text{COO} (\text{CH}_2)_5 \text{CH} (\text{CH}_3)_2]_2$
n-octylphtalateden-décyle	ODP	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{OOC} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COO} (\text{CH}_2)_9 \text{CH}_3$

I.8.4. Propriétés physico-chimiques des phtalates :

A température ambiante, les phtalates sont des liquides organiques visqueux et transparents. Dans les conditions usuelles, ils n'émettent dans l'atmosphère que très peu de vapeurs. Ils ont une forte affinité pour les graisses et les alcools lourds (éther, chloroforme, acétone, benzène, esters, huiles végétales) et leur coefficient de partage octanol/eau, qui augmente du DMP au DnOP, permet de prévoir leur affinité vis-à-vis de la matière organique et des lipides. A contrario, ils sont très peu à non solubles dans l'eau, leur solubilité s'étendant de 1 µg/L pour les plus lourds à quelques g/L pour les plus légers.

Dans les conditions usuelles, les phtalates sont dits semi volatils à l'instar des PCB (PolyChloroBiphényles) et des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) dont les pressions de vapeur saturante sont du même ordre. Celles-ci, qui influencent la volatilité du produit, sont toujours faibles et diminuent d'un facteur de 10^4 avec l'augmentation du nombre de carbones pour l'ensemble des phtalates. On trouve ainsi en phase gazeuse les composés substitués par les chaînes les plus courtes (moins de 6 carbones), les composés ayant des chaînes plus longues étant le plus souvent adsorbés. Leur poids moléculaire varie de 194 g/mol pour le DMP à 390 g/mol pour le DnOP et le DOP (DEHP). Les propriétés des principaux phtalates sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques des principaux phtalates [17].

Substances	DBP	BBP	DnOP	DEHP
Aspect	Liquide Incolore huileux	Liquide Incolore visqueux	Liquide Légèrement jaune, huileux	Liquide, incolore, huileux
Poids moléculaire (g/mol)	278,34	312,26	390,56	390,56
Point de fusion (°C)	-35	-40	-25	-47
Point d'ébullition (°C)	340	370	390	386
Tension de vapeur (Pa)	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$ à 25°C	$1,3 \cdot 10^{-5}$ à 25°C	$1,3 \cdot 10^{-5}$ à 25°C
Densité	1,04	1,12	0,98	0,99
Solubilité dans l'eau	Faible (11,3mg/L)	Faible (2,7 mg/L)	Pratiquement Insoluble (0,5 ug/L)	Pratique ment insoluble (3 ug/L)
Log K octanol/eau	4,45	4,59	8,06	7,50

I.9. Production et utilisations :

Les phtalates sont des substances principalement destinées à un usage industriel. Les plus couramment utilisés sont le BBP, le DBP, le DIDP, le DEHP et le DINP.

On distingue deux grands types d'utilisation des phtalates, sachant que chaque phtalate est susceptible d'être utilisé dans les deux types d'usage :

- a) utilisation en tant que plastifiant.
- b) autres utilisations.

a. Utilisation en tant que plastifiants :

La plus grande partie des phtalates produite à l'échelle mondiale est utilisée en tant que plastifiants. Ils permettent de rendre un matériau (le plus souvent un plastique) flexible, résilient et plus malléable.

De nos jours, les plastifiants modernes sont fabriqués chimiquement par l'homme, la majorité étant des esters tels que les phtalates et les adipates. Les consommateurs ne les utilisent jamais seuls puisqu'ils sont toujours incorporés dans un produit de consommation, comme par exemple un objet en PVC. La majorité des articles rigides, semi-rigides ou souples à base de PVC contiennent donc des phtalates.

Ainsi, leur proportion dans certains produits de manipulation quasi-quotidienne peut atteindre jusqu'à 50 % (en poids). C'est par exemple le cas des sacs plastiques, des emballages alimentaires, des jouets pour le bain, des dispositifs médicaux et des contenants pour le stockage du sang.

En plus faible quantité, les phtalates sont également présents dans les cadres pour fenêtres, les anneaux de dentition, les ballons, les nappes, les tuyaux, les rideaux de douches, les colles, les lubrifiants, les fils et câbles, les couvertures plastifiées...

b. Autres utilisations :

On retrouve également certains phtalates dans plusieurs produits de consommation courante :

- ✓ Les adhésifs,
- ✓ Les revêtements de sol en vinyle,
- ✓ Les huiles lubrifiantes,
- ✓ Les condensateurs électriques,
- ✓ Les détergents,
- ✓ Les solvants,
- ✓ Les produits pharmaceutiques,
- ✓ Les fils et les câbles électriques,

- ✓ Les produits cosmétiques (parfums, déodorants, lotions après rasage, shampoings, aérosols pour cheveux, vernis à ongles).

Dans ces cas, ils permettent par exemple d'éviter que le vernis à ongles ne s'écaille, de faire tenir les parfums plus longtemps, de rendre les manches des outils plus solides et plus résistants, de renforcer ou d'augmenter l'effet des adhésifs ou des pigments de peinture et de beaucoup d'autres matériaux [17].

II.1. Phtalate de dioctyle (DOP) :

II.1.1. Définition :

Le phtalate de dioctyle (appelé phtalate de di-n-octyle dans la Liste de substances d'intérêt prioritaire) est un ester de l'acide phtalique qui porte le numéro 117-84-0 du CAS sa formule moléculaire est $C_{24}H_{38}O_4$ et son poids moléculaire de 390,6. Il est aussi connu par l'abréviation DnOP (d'après l'appellation anglaise n La structure du phtalate de dioctyle est repérée entée à la figure qui suit. Le phtalate de dioctyle est un liquide transparent, visqueux, liquide à la température ambiante, pour lequel on signale une tension de vapeur de 0,02 Pa à 25 C et une constante de Henry de 1,7 Pam /mol [21]. La détermination de la solubilité dans l'eau des esters de l'acide phtalique est compliquée, car ces composés forment facilement des dispersions colloïdales dans l'eau [22]. Et parce qu'elles sont sujettes au phénomène de «pliage moléculaire» [23]. Les solubilités dans l'eau signalées variaient de 20 [24] à 3000g/L [25].

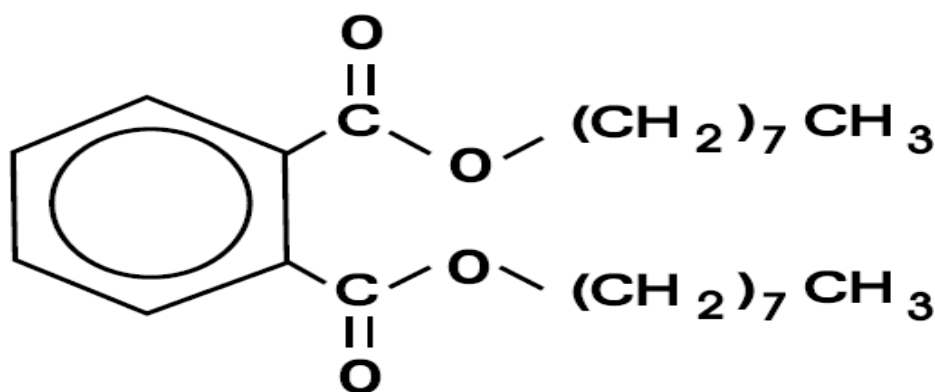


Figure II.1 : Formule de DOP [26].

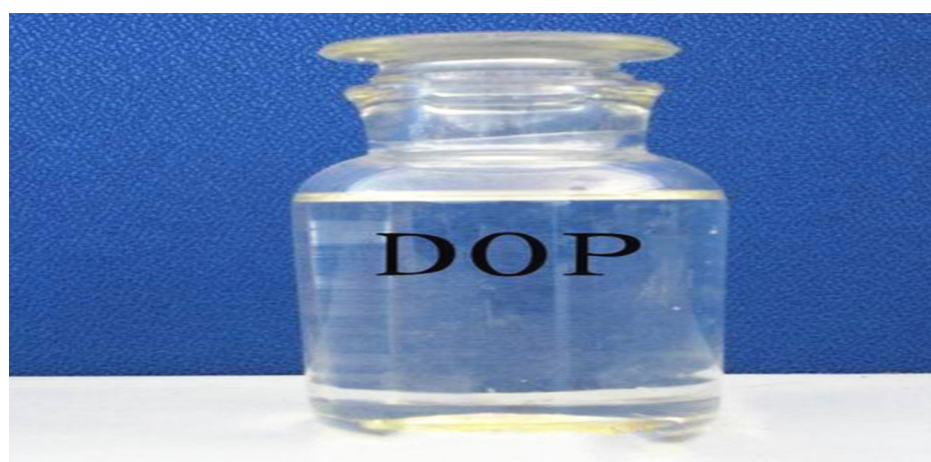


Figure. II.2 : Le phtalate de dioctyle (DOP) [27].

Il est obtenu par estérification de l'anhydride phtalique sur un excès d'alcool (2-éthyle hexanol). Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux transparent légèrement odorant. Il se caractérise par une solubilité très faible et par une volatilité peu élevée (migration lente du produit hors des produits qui le contiennent). Sa pression de vapeur croît toutefois avec la température, accélérant sa migration [28].

Remarque:

La classe des phthalates ramifiés à plus de huit atomes de carbones comprend également le di (iso-octyl) phthalate (DIOP), de même formule chimique que le DEHP mais de formule développée différente, le di (iso-nonyl) phthalate (DINP) et le di (isodécyl) phthalate (DIDP) [29].

II.1.2. la synthèse de phtalate de dioctyle :

Le phtalate de dioctyle (DOP), un plastifiant industriel, est préparé en traitant le 2-éthylhexanol avec de l'anhydride phtalique en phase liquide soit avec un stade intermédiaire monoester, soit par une voie directe. Pour l'estérification de l'anhydride phtalique avec le 2-éthylhexanol, normalement, de l'acide sulfurique est utilisé. Cependant, elle pose de nombreux problèmes tels que la corrosion des réacteurs, des difficultés de séparation du produit et de récupération du catalyseur, une pollution par les eaux usées acides et une mauvaise qualité de DOP en raison de la présence de sulfites dans le produit. D'autres catalyseurs utilisés sont l'acide p-toluènesulfonique (PTSA), l'acide méthanesulfonique (MSA), l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, etc. De plus, ces catalyseurs sont connus pour colorer le produit en raison de la formation de sous-produits et ne peuvent pas être réutilisés.

Compte tenu des préoccupations environnementales, un effort mondial a été entrepris pour remplacer les catalyseurs acides liquides classiques par des acides solides moins toxiques, facilement séparables des produits, faciles à manipuler et réutilisables. Il a été observé que, récemment, le DOP a été synthétisé en utilisant divers catalyseurs acides solides.

La formation de DOP a été catalysée par des oxydes et hydroxydes métalliques (ou hydrates) de magnésium, zinc, titane, zirconium, etc., ainsi que par des complexes d'oxydes métalliques ont rapporté l'utilisation de zéolite pour la synthèse de DOP. Le DOP a également été catalysé par des supers acides solides et des hétéropolyacides. Suter a décrit un procédé non catalytique de fabrication du DOP, à très haute température, au cours duquel se produit une autocatalyse.

Dans son étude sur la synthèse de DOP, Ajay M. Parmar et ont trouvé que le catalyseur acide SZr, préparé par simple méthode de précipitation, a montré la plus grande activité parmi divers catalyseurs acides hétérogènes étudiés pour l'estérification de l'acide phtalique et de l'octanol sans solvant avec une conversion de 88% du n-octanolet de 93% de DOP à 160 ° C. Le catalyseur a montré une activité similaire lors de la réutilisation pendant cinq cycles. Les études de relation structure-activité ont révélé la nécessité de sites acides faibles à modérés dans le catalyseur SZr pour permettre la réaction. Le procédé utilisé par Ajay M Parmar et al

constitue une alternative potentiellement plus verte pour la synthèse commerciale de DOP par rapport à des catalyseurs homogènes classiques tels que H_2SO_4 et p-TSA.

II.1.3 : L'utilisation de DOP :

Le phtalate de di-octyle (DOP) est un phtalate d'importance industrielle utilisé comme plastifiant dans la fabrication d'articles en plastique en polymère de chlorure de polyvinyle (PVC), par exemple, des articles ménagers, des jouets, des chaussures, des fils électriques, des tubes, des poches de sang médicales et des sacs de dialyse. Il est également utilisé dans les peintures éthyliques/ nitron-cellulosiques et les revêtements de bois. Le DOP est un plastifiant à faible teneur en phtalates couramment utilisé dans le monde entier [30].

II.2 : Protocole de synthèse du DOP :

Le matériel prévu pour réaliser synthétiser le DOP est le suivant :

1. Un ballon tricol (RBF) d'une capacité de 100 ml



2. Une tige d'agitation contenant du liège en téflon et une lame en téflon, entraînée Mécaniquement et ajustée au goulot intermédiaire du RBF.



3. Des appareils de Dean et Stark avec un condenseur doivent être également installés sur l'un des goulots latéraux du RBF afin d'éliminer l'eau formée pendant la réaction et de diriger la réaction du côté produit.



4. De l'azote est barbotée pour créer une atmosphère inerte et empêcher la coloration du DOP. La température du système est contrôlée au moyen d'un chauffe-eau thermostatique dans lequel est placée le mélange décrit ci-après :

Le monoester est tout d'abord préparé en prenant ensemble l'anhydride phtalique (5,92 g, 0,04 mole) et le 2-éthylhexanol (7,5 ml, 0,048 mole) dans le réacteur et en agitant le mélange à 170 ° C pendant environ 10-15 min. L'anhydride sera complètement converti en monoester, de sorte que la concentration en acide à ce stade peut être prise comme concentration initiale. En outre, la formation de diester ne commence qu'après l'ajout d'une seconde mole d'alcool (7,5 ml, 0,048 mol + excès de 2,5 ml) et la quantité requise de catalyseur. Le mélange sera chauffé au reflux pendant 5 heures, au cours desquelles la concentration en acide continue à diminuer. La réaction peut être contrôlée, sur la base du nombre de groupes acides estérifiés, en titrant le mélange réactionnel contre KOH alcoolique, en utilisant un indicateur universel. Les rendements en DOP obtenus dans tous les cas seront calculés en fonction de l'indice d'acide. Dans tous les cas, les réactions seront effectuées en faisant varier la quantité de catalyseur.

Perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier la synthèse du DOP, utilisé par l'entreprise nationale des peintures (ENAP). Malheureusement, ce travail n'a pas eu lieu à cause de la Pandémie de covid-19. Par conséquent et en perspectives, nous recommandons de reprendre ce travail dès que la situation sanitaire s'améliore.

Référence bibliographique

- [1] European Council for Plasticisers and Intermediates; COMMITTED TO THE SCIENCE OF SAFETY, Avril 2016.
- [2] Gossot .J, les matiere plastique fabrication, technologie, Dunod; 1997.
- [3] Savard, M. "PLASTIFICATION DE COMPOSITES À BASE DE POLYACRYLATES POUR LE DÉVELOPPEMENT D'UNE MATRICE POLYMÈRE ALTERNATIVE AU PVC 2014.
- [4] Benseghir, S. "La plastification du Poly (acide lactique) PLA par des bio-plastifiants». 2011.
- [5] Bordes, P. Pollet, E. Avérous, L. "Nano-biocompo, sites: biodegradable polyester/nanoclay systems." Progress in Polymer Science 34(2) : 125-155. 2009.
- [6] Oscar Yesid Suarez Palacios, « PRODUCTION ET MODELISATION DE GLYCEROL-ESTERS COMME PLASTIFIANTS POUR LE PVC », Institut National polytechnique de Lorraine, 27 Juillet 2011.
- [7] M^{lle} Chelagha Lyla & M^{lle} Yahyaoui Lynda, « Plastification du polyacide lactique avec le Dioctyle phtalate par deux voies d'élaboration », Université A.MIRA-BEJAYA ; faculté de technologie, 30 Juin 2018.
- [8] GEORGET, Y. "Mise en œuvre des plastisols." Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites(A3665) : A3665. 3661-A3665. 3617. 1996.
- [9] Trotignon, J.-P. ; Verdu, J, Dobraczynski, A. et al. Matières Plastiques : Structures propriétés, mise en œuvre, normalisation. AFNOR/Nathan, Paris. 1996.
- [10] Mr : Bouchoul Boussaha ; « Elaboration et caractérisation de mélanges a base de PVC partiellement bio-sources », Université Ferhat Abbas-Sétif-1, 26/06/2018.
- [11] Marturano, V. Cerruti, P. Ambrogi, V. "Polymer additives." Physical Sciences Reviews 2(6), 2017.
- [12] COSSUT, J. HUMBERT, S. DEFRENNE, B. "Les Corps Gras : Entre Tradition et Modernité." Projet réalisé dans le cadre du DES QUALIMAPA. [En ligne]. Lille : Université des sciences et technologies de Lille. 2002.
- [13] G. Champetier, L. Monnerie, Composés macromoléculaires naturels et synthétiques: Introduction a la chimie macromoléculaire, Masson et Cie, Paris, Pages :485-580, 1969.
- [14] Hinault, R., and Barbier, J. (2012). *U.S. Patent No. 8,093,319*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [15] Schuchardt, U, Sercheli, R., and Vargas, R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), 199-210.

Référence bibliographique

[16] Grandou, P. Pastour, P. livre Peintures et vernis Les constituants [Hardcover] [Jan01]1988.

[17] Projet PERSAN-Les Phtalates- 2010.

[18] Département fédéral de DFI, Office fédéral de la santé publique OFSP, unité de Direction des Consommateurs, Mai 2019.

[19] <http://www.societechimiquedefance.fr/produit-du-jour/acides-phthaliques.html>

[20] Peakall D.B. 5 (1975). "Phthalate ester: Occurrence and biological effects" Residue Rev 54: 1-41.

[21] Mabey, W.R, JH Smith, R.T. Podoll, H.L. Johnson, T. Mill, T.-W. Chou, J. Gates, I. Waight Partridge, H. Jaber et D. Vandenberg, "Aquatic Fate Process Data For Organic Priority Pollutants", U.S. Environment Protection Agency, EPA 440/4-81-014 .NTIS PB87-169090, Washington, DC, 1982.

[22] Klopfer, W. Kaufmann, G. Rippen, G. Poremski, H-J. <<A Laboratory Method for

Testing the Volatility from Aqueous Solution: First Results and Comparison

With Theory>>, Ecotoxicol. Environ. Safety, 6:545-559, 1982.

[23] Callahan, M.A. Slimak, M.W. Gabel, N.W. May, I.P. Fowler, C.F. Freed, J. Jennings

P. Durfee, R.L. Whitmore, F.C. Maestri, B. Mabey, W.R. Holt B.R. et Gouled, C. Water-

related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Volume II Halogenated Aliphatic

Hydrocarbons, Halogenated Ethers, Monocyclic Aromatics Phthalate Esters, Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons, Nitrosamines, Miscellaneous Compounds, EPA-440 /4-79-029b,

U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1979.

[24] DeFoe, D.L, G.W. Holcombe, D.E. Hammermeister et K.E. Biesinger, "Solubility And Toxicity Of Eight Phthalate Esters to Four Aquatic Organisms", Environ.

Toxicol. Chem, 3: 623- 636, 1990.

[25] Wolfe, N.L.Steen, W.C.Bums, L.A. <<Phthalate Hydrolysis: Linear Free Energy Relationships>>, Chemosphere, 9: 403-408,1980.

[27] m.alibaba.com.

[28]Santosa, F.X.B; Padua, G.W. Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids, J.Agric.Food Chem, 47, 2070-2074.1999.

[28] Walsh, P. Bouchared, M. Polycopie université de santé publique de la Montérégie. Québec, Mai, 2002.

[29] Carret, M.J.P. Vairon, Généralités sur les adjuvants ; Technique de l'ingénieur, Paris Vol. AM 323OP, 1996.

[30]Ajay M Parmar^{a,b}, K Saravanan^{a,b}, Beena Tyagi^{a,b}, & Kannan Srinivasan^{a,b}; ^aInorganic Materials and Catalysis Division,^bAcademy of Scientific and Innovative Research (AcSIR). CSIR-Central Salt and Marine Chemicals Research Institute (CSIR-CSMCRI), GB Marg, Bhavnagar 364 002, India; Email: btyagi@csmcri.res.in; India journal of Chemistry, vol. 55A, July 2017, pp. 747-755.

1. Présentation de l'entreprise :

L'entreprise nationale des peintures (ENAP), est une entreprise publique économique qui a pour métier de base la production des revêtements organiques (peintures, vernis, résines, émulsion, siccatifs et colles), elle est opérationnelle depuis le 01 janvier 1983, issue de la restructuration nationale des industries chimiques (SNIC) par décret N° 82-417.

L'ENAP a été transformé en SPA en mars 1990 avec un capital social de 100 million de DA qui est passé en 1995 à 500 million de DA réparties en 5000 actions de 100,000 DA.



a. Unités de Production :

L'ENAP est composée de six (06) unités de production parfaitement implantées sur le territoire nationale :

- Deux (02) unités à la wilaya d'Alger (Oued Smar et Chéraga).
- Une (01) unité à la wilaya de Bouira (Lakhdaria).
- Une (01) unité à la wilaya de Mescara (Sig).
- Une (01) unité à la wilaya de Souk-Ahras.
- Une (01) unité à la wilaya d'Oran.

b. Capacité de Production de l'ENAP :

Afin de développer et de consolider ses activités dans les produits des peintures, l'ENAP est à la recherche de partenaires de métier, elle a à son actif, une capitale expérience de plus de 30 années, ainsi une capacité de production de 150.000 tonnes en peintures, et de 50.000 tonnes en produits semi-finis (résines, émulsion et siccatifs).

c. Objectif de l'entreprise :

L'entreprise publique économique (ENAP) ainsi créée a pour objet de gérer, exploiter et développer les activités de production et de commercialisation des peintures, vernis, encres et émulsions, résines, colles et dérivés, et plus généralement, toutes les opérations industrielles commerciales ou financières, mobilières ou immobilières pouvant se rattacher directement ou indirectement à l'objet social ou susceptible d'en favoriser l'extension ou le développement.

D. Unité de LAKHDARIA :(UPL)

L'unité de LAKHDARIA, lieu de notre stage pratique, elle a été en exploitation le 14/07/1972, elle fabrique toute une gamme de peinture et dérivés en 1982, lors de la restructuration de la SNIC, l'ENAP fut créée et l'unité de LAKHDARIA lui a été transférée à cette dernière, d'un capital social de 115 million de DA, l'unité a été certifiée ISO 9001 version 2000 en juillet 2003. Est située à 70 Km à l'Est d'Alger, sur la route nationale N°5, elle s'étale sur une superficie de 8 hectares et emploie environ 340 travailleurs, répartis entre cadres, agents de maîtrise et agents d'exécution elle est partagée en deux zones (sud et nord) qui à leur tour sont divisées en plusieurs départements (voir plan UPL).



2-Définitions des la peintures et des vernis :

- La peinture est une substance plastique fluide appliquée en couche mince sur déférent matériaux dits « subjectiles » forme sur celui-ci un revêtement solide adhérent et durable, assurant à ces matériaux des qualités de présentation. La transformation de l'état fluide à l'état solide s'appelle séchage, cette pellicule s'appelle le film.

Les peintures différentes dans leurs propriétés, leurs aspects et leurs utilisations. Elles sont préférées à un autre type de revêtement parce qu'elles sont faciles à entretenir, assurent la longévité d'une large palette de teintes dans le temps, faciles à associer avec différents types de matériaux, hygiéniques.

Si le produit contient des particules pigmentaires solides rendant le feuil opaque, on a affaire à une peinture. Dans le cas contraire, on parle de vernis, la pellicule est alors transparente et laisse voir le subjectile.

- Un vernis est un liquide plus ou moins visqueux, à base d'une résine naturelle (copal, mastic, dammar) ou synthétique (acrylique, cétonique, polyuréthane) en solution ou en dispersion dans une essence (térébenthine, pétrole).

Il est appliqué sur la surface à des fins esthétiques (brillance, matité) et/ou protectrices (poussières, pollution, ultraviolet) afin de former un film solide et incolore. Les caractéristiques de transparence, de brillance et de résistance varient en fonction des composantes du vernis, notamment de la résine utilisée.

Les peintures et les vernis, sont destinés à être étendu en couches mince (1/20 à 1/10 de millimètres) sur des objets très divers à l'aide de différents procédés. Quelle que soit la technique de mise en œuvre employée, la peinture liquide doit aussitôt après son application se transformer sur place pour donner naissance à une pellicule solide, dure, continue et adhérente à son support. Ce changement d'état de la peinture conduit donc celle-ci à son stade final qui est un film mince (0,02 à 0,05 mm, on dit aussi 20 à 50 microns). Si mince soit-il, ce film, par sa présence et grâce à ses qualités propres, sert d'écran isolant entre le milieu extérieur agressif et le support dont la protection est ainsi assurée.

3-Fonction des peintures et des vernis :

Les fonctions essentielles des peintures et des vernis sont la protection et la décoration du support. Le rôle protecteur est souvent primordial, que ce soit la protection contre la corrosion des structures, objets métalliques et contre les intempéries des matériaux de construction, encore la protection des bois contre les dégradations photochimiques et biologiques.

La fonction de décoration est aussi importante pour rendre plus agréable le cadre de vie, les lieux de travail,

L'aspect des objets. Souvent, les formules de peintures qui assurent la protection n'ont qu'un effet décoratif réduit, d'où l'utilisation de systèmes de peinture, les diverses couches jouant des rôles différents mais complémentaires. On distingue dans ce cas les couches primaires ou d'impression, qui sont directement au contact du support. Les couches intermédiaires et enfin la couche de finition décorative.

La sélection d'un système de peinture adéquat est toujours une opération délicate qui doit prendre en compte de nombreux paramètres, tels que la nature des surfaces à traiter, leur

préparation, l'ambiance dans laquelle l'objet peint sera placé, les sollicitations mécaniques et chimiques auxquelles il sera soumis, les moyens d'application disponibles, etc.

4-les différents types de peintures :

Les peintures synthétiques sont essentiellement fabriquées à base des hydrocarbures. Mais attention aux appellations « naturelle » ou « bio » qui peuvent n'être pas que des arguments marketing. Méfiez-vous de terme comme « essence minérale » « iso paraffine », ou « a base de » qui dissimulent des composés aussi toxiques que dans les peintures synthétiques. Les fabricants de peintures réellement naturelles utilisent des composés les moins transformés possibles. Celles-ci sont souvent mieux étiquetées avec mention exhaustive de leur composition, alors que les peintures synthétiques n'affichent en général pas les composants.

Les types sont comme suivants :

✓ Peintures synthétiques :

- Peintures synthétiques à l'huile (glycérophthalique)
- Peintures à l'eau (acryliques ou latex)
- Peintures alkydes en émulsion

✓ Peintures naturelles :

- Peintures naturelles classiques
- Peintures à la chaux
- Peintures à l'argile.

5-Compositions des peintures et des vernis :

Les peintures et les vernis doivent répondre à une certaine composition, pour satisfaire à leur double objectif : protéger et décorer.

Une formulation de fabrication de peinture ou de vernis comporte un grand nombre de composants (couramment de 10 à 18), différents par leur nature mais aussi dans les proportions relatives de leur mélange.

Différents produits entrent dans la composition générale d'une peinture :

5.1.Les Liants :

Le liant appelé également résine ou polymère, est un réseau tridimensionnel généralement peu teinté et transparent, il est le principal constituant d'une peinture, de part son caractère filmogène.

Le liant est susceptible de former une couche sèche et solide. L'accrochage du film, polymère sur le support métallique, ou sur un autre film polymère dépend en partie de la polarité de molécules constituant le liant, il est aussi responsable de l'adhérence du film sur son support, par ailleurs la dureté du film et sa souplesse dépendent de la composition équilibrée du liant. Enfin, la nature chimique du liant filmifié assure par son inertie la qualité et la durabilité de la protection du support. Le liant est en quelque sorte l'âme de la peinture.

Le liant d'une peinture est lui-même constitué d'un mélange de résines, de gommes et souvent aussi de plastifiants ; cet ensemble complexe forme la partie non volatile de la peinture dans laquelle sont dispersés les pigments et les charges ; le tout, donne le film de peinture sèche.

5.2. Les solvants :

Le solvant est un liquide volatil qui dissout (white-spirit) ou dilue (eau) les résines pour rendre la peinture plus fluide et faciliter son application. Lors du séchage, le solvant s'évapore dans l'air ambiant.

En effet, les solvants sont principalement utilisés pour la mise en solution des polymères dans la préparation de peintures et vernis, de colles à base de polymères ou mélanges de polymères synthétiques, dans l'enduction, l'imprégnation, et le revêtement d'objets divers, dans la confection de fibre artificielles, etc., ainsi que pour le nettoyage de machines et outils divers.

Selon leur vitesse naturelle d'évaporation à température normale (20°C) les solvants sont classés en trois catégories:

- Les solvants dits légers, parce qu'ils sont très volatils ;
- Les solvants dits moyens, parce qu'ils sont relativement volatils ;
- Les solvants dits lourds, parce qu'ils sont faiblement volatils.
-

5.3. Les pigments et colorants :

Les matières colorantes peuvent être classées en deux catégories :

- les colorants solubles qui se dissolvent dans le polymère ou mélange de polymères, lui conservant sa transparence ou sa translucidité. Ce sont des mono ou des diazoïques

portant des groupements-OH ou -NH_2 , des amines d'anthraquinone, des bases de nigrosine ou d'induline, etc. Ils sont essentiellement utilisés pour les matières transparentes.

- Les pigments insolubles qui colorent et opacifient la matière plastique. Ils sont mis en œuvre sous forme de dispersions. Ils peuvent être minéraux (oxydes de sels métalliques de titane, plomb, chrome, cobalt, cadmium, fer,...), organique (azoïques et diazoïques, certains colorants de noire d'aniline et de pétrole, etc.) ou mixtes (sels colorés d'acides organiques).

Les pigments et colorants sont ajoutés en quantité relativement faible, 0,1 à 0,5 % au maximum. Beaucoup sont nocifs. Le risque apparaît essentiellement au moment de l'incorporation ou les produits purs sont manipulés. Les transformateurs peuvent recevoir les polymères ou mélanges de polymères soit sous forme de « mélanges maitres » dans lesquels les colorants et pigments sont déjà incorporés à des doses importantes et qui sont ensuite « dilués » avec le polymère, soit sous forme de granulés colorés façon homogène à la teinte souhaitée. Le risque concerne alors les fabricants de ces mélanges. Il est impossible de préciser la toxicité de tous les colorants et pigments, chaque produit doit être étudié à part[5].

5.4. Les charges et renforts :

Les charges sont des substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques, ajoutées aux polymères ou mélanges depolymères, permettent d'en modifier les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques ou simplement d'en abaisser le prix de revient.

Les propriétés ainsi conférées aux polymères ou mélanges de polymères dépendent de la nature et de la forme de la charge utilisée (poudres, fibre, plaquettaires, petites billes...) ainsi que de la quantité ajoutée. Les charges minérales améliorent les propriétés électriques, la résistance à la chaleur et l'humidité ; elles permettent également d'augmenter la densité de la matière à mouler et de diminuer la retrait.

D'une manière générale, **les charges granulaires** se comportent comme un agent d'extension inerte qui remplace, par effet de masse, un certain volume de polymère dans le matériau. Ainsi les poudre et farine bon marché ont un intérêt économique évident. Les

plus utilisées sont : la farine de bois, les poudres de carbonate de calcium, de kaolin, d'argile, de mica, d'ardoise, le talc, la silice, la farine de diatomées, les sulfates baryum et de calcium, l'alumine et d'autres poudres d'oxydes métalliques, les noirs de carbone, les déchets de polymères ou de mélanges de polymères synthétiques.

Les **charges fibreuses** donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère, ce qui explique leur rôle renforçant. On obtient ainsi une amélioration du module d'Young (résistance en traction) sans perdre trop en tenue aux chocs. Toutefois, ces produits peuvent entraîner une anisotropie des propriétés mécaniques de matériau à cause de leur orientation dans le flux de matière en extrusion ou injection. Les charges fibreuses les plus couramment employées dans les matières plastiques sont : les fibres de cellulose, certaines fibres synthétiques (polyester, polyamide...) et surtout les fibres de verre (les fibres d'amiante utilisées par le passé sont interdites en France depuis janvier 1997 et plus utilisées depuis encore plus longtemps).

D'autres charges de renfort à haute performance sont utilisées pour des matériaux « haute performance », mais en raison de leur coût élevé, leur emploi reste limité à des applications bien spécifiques, dans l'industrie aérospatiale, aéronautique, automobile notamment.

5.5. Les additifs (catalyseurs, initiateurs et accélérateurs) :

Les additifs apportent des propriétés spécifiques à la peinture. Il peut s'agir de conservateurs, d'accélérateurs de séchages, de pesticides, d'épaississants...parfois très toxiques.

D'après Sabatier, les « catalyseurs » sont des substances qui, sans subir de transformation visible, provoquent ou accélèrent les réactions.

Généralement les initiateurs sont des peroxydes organiques, tel que peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauryle, peroxyde d'acétyl, peroxyde de butyle tertiaire, peroxyde de cyclohexanone, peroxyde de méthyléthylcétone, etc. l'azo-bisisobutyronitrile est également utilisé.

Certains initiateurs peuvent être utilisés à la température ambiante grâce à l'action d'accélérateurs qui favorisent celle des peroxydes en activant leur décomposition. Les plus utilisés sont le naphthénate de cobalt, l'alumine, etc.

En générale les peroxydes sont utilisés au cours de la fabrication des polymères ou des mélanges de polymères et sont plus rarement manipulés en tant que tels par les transformateurs : c'est le cas de la réticulation des polymères ou des mélanges de polymères polyesters avec du styrène ou du méthacrylate de méthyle.

5.6. Les plastifiants :

Le plastifiant est une substance de volatilité faible ou négligeable, incorporé à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité. La performance d'un plastifiant est évaluée selon trois principaux facteurs : la comptabilité, l'efficacité et la permanence. La comptabilité est régie par la thermodynamique du mélange, soit la valeur de ΔG_m . Quant à l'efficacité, c'est la quantité d'additif nécessaire afin d'avoir les propriétés désirées. Finalement, la permanence est la stabilité temporelle de l'additif dans la matrice, c'est-à-dire la capacité du plastifiant à rester dans le polymère pendant la vie utile du matériau. Les plastifiants sont des composés généralement liquides, polymérisés ou non, de faible masse molaire (200 à 400 g/mol). Ils peuvent entrer à plus de 100% en masse de polymère dans la composition d'une matière plastique. Ils modifient les propriétés rhéologiques de polymère ou mélange de polymère, améliorent la mise en œuvre, permettent d'améliorer la souplesse du produit fini, sa tenue aux chocs et aux basse températures.