

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

جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE DE MASTER
OPTION : GENIE DES POLYMERES

**Optimisation du taux de monomère
libre dans une réaction de
polymérisation en émulsion**

Présenté par :

- Mr. CHANANE Rachid
- Mr. DJEMAI Farouk

Encadré par :

Mr. BOUTOUMI Hocine

Année universitaire

2018 - 2019

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre promoteur Mr BOUTOUMI HOCINE, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs du département du génie des procédés qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Nos remerciements s'étendent également à l'ensemble du personnel de l'ENAP OUED SMAR et notamment le personnel du laboratoire pour leur collaboration, et de nous avoir permis de profiter de leurs expériences et leurs compétences. Nous aimerions aussi gratifier les efforts de Mme YASSA.N qui nous a permis de bénéficier de son encadrement au sein du laboratoire et qui a eu l'amabilité de répondre à nos questions et de fournir les explications nécessaires pendant toute la durée du stage.

Nous remercions également les employés de ZAWYA EL HABIBIA de Boufarik qui nous a accueillis dans leur bibliothèque et nous ont fourni des diverses exigences de travail tout au long de la période de réalisation de ce mémoire.

Que tous ceux qui d'une manière ou d'une autre, ont rendu possible la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents : DRISS et ATBA

MALIKA

Je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Vos prières, vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. Puisse Dieu, le tout puissant vous préserver du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A mes frères et sœurs: BILLAL, HASSAN, HOURIA, AFFEF et leurs petites familles.

A mon petit grand ABDOU. Pour toute l'ambiance dont tu m'as entouré, pour toute la spontanéité et ton élan chaleureux, Je te dédie ce travail.

A ma grand-mère.

A toute ma famille du petit au grand, oncle, tantes, cousins, cousines. Spécialement à mes chers AHMED, LOUNESS et BOUALEM.

A mon cher ami et mon binôme JIMMY et sa famille.

Aux membres du club scientifique "CHEMISTRY SPACE"

Et bien sûr à mes amis AZIZ, NAZIM et AZZEDINE.

Puisse ce travail témoigner de ma profonde affection et de ma sincère estime.

CHANANE Rachid

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents.

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Votre patience sans fin, votre compréhension et votre encouragement sont pour moi le soutien indispensable que vous avez toujours su m'apporter. Que Dieu vous préserve santé et longue vie.

A ma chère sœur : ISMAHANE, son mari et ses deux fils ISLAM et AYA, à mes sœurs NADJIYA, ZOHOR, NIHAD, HIBA pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

A mon ami et mon binôme RACHID et sa famille.

A mes chers amis : MOHAMED.F, MOHAMED.D, ABDERRAHMANE.H, ABDERRAHMANE.B, SIDALI, ABDELHAK, HAROUN, HADHRAOUI, AMINE.B, ABDERRAHMANE.C, MIDOU, AHMED.M, AHMED.H, MISSOU, BACHIR, BADROU, MAHREZ, ISLEM, ISSAM, YOUNES.S, YOUNES.A, YUCEF, AMINE.S, AYMEN, ADBENNOR, KAMEL, ZAKI, ADEL, HICHEM, FETHOU, ISHAK, ANIS, DJEF. pour leur appui et leur encouragement,

Au groupe ZOHOR METIDJA, l'association culturelle CHABAB EL IBDAА et l'association KAFIL EL YATIM.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi

DJEMAI Farouk

ملخص

اجرينا تدريب عملي على مستوى مختبر التطوير والجودة في شركة الدهانات الوطنية الواقعة في واد السمار من أجل الحصول على درجة الماستر في هندسة الطرائق، تخصص هندسة البوليمرات. من أجل انقاص مستوى المونومرات المتبقية الموجودة في البوليمر (أسيئات البوليفينيل) استبدلنا المونومر المشارك في البلمرة المستخدم (اكريلات الايثيل 2 هكسيل) بأخر (أكريلات البوتيل). كما قمنا أيضًا بتغيير الماء المستخدم في البلمرة الجذرية في المستحلب بالماء منزوع المعادن. تم إجراء عناصر رقابة مختلفة (اللزوجة ، مستوى المونومر المتبقي ، الكثافة ، درجة الحموضة ... إلخ) على هذا البوليمر، بالإضافة إلى مجموعة من تقنيات التحليل (الانعكاس الكلي الموهن في تحويل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية ...) لضمان مطابقة هذا المنتج للمعايير قبل استخدامه في صناعة الدهانات. لقد نجحنا في خفض مستوى المونومر الحر إلى قيمة 0.30 % دون التأثير على الاستقرار الحراري ، والبنية الجزيئية والحالة غير المتبلورة للبوليمر.

Résumé

Nous avons effectué un stage pratique pour le mémoire de fin d'étude, au sein du laboratoire du développement et qualité à l'ENAP (l'entreprise nationale des peintures) situé à OUED SMAR. Afin de l'obtention de diplôme de master en Génie des Procèdes, option Génie des polymères. Dans le but d'optimiser le taux de monomère résiduel présent dans le polymère (poly acétate de vinyle), nous avons substitué le comonomère utilisé (l'acrylate d'ethyle-2-hexyle) par un autre (l'acrylate de butyle). Nous avons aussi changé l'eau utilisée dans la polymérisation radicalaire en émulsion par l'eau déminéralisée. Divers contrôles (viscosité, taux de monomère libre, densité, pH...) sont effectués sur ce polymère synthétisé, ainsi qu'un ensemble de techniques d'analyse (DRX, ATR-FTIR ...) afin d'assurer la conformité de ce produit avant son utilisation dans la fabrication des peintures. Nous avons réussi à diminuer le taux de monomère libre jusqu'à une valeur de 0,30% sans affecter la stabilité thermique, la structure macromoléculaire et l'état amorphe du polymère.

Abstract

We did a practical internship for the final dissertation in the development and quality laboratory at ENAP (the national paint company) located at OUED SMAR. In order to obtain a master's degree in Process Engineering, Polymers engineering option. In order to optimize the level of residual monomers present in the polymer (polyvinyl acetate), we substituted the comonomer used (ethyl-2-hexyl acrylate) with another (butyl acrylate). . We also changed the water used in the emulsion radical polymerization with deionized water. Various controls (viscosity, free monomer level, density, pH, etc.) are carried out on this synthesized polymer, as well as a set of analysis techniques (DRX, ATR-FTIR, etc.) in order to ensure the conformity of this product before its use in the manufacture of paints. We have succeeded in reducing the free monomer level to a value of 0.30% without affecting the thermal stability, the macromolecular structure and the amorphous state of the polymer.

Liste des figures

- Figure 1.1** : Organigramme des types et procédés de synthèse d'un polymère.
- Figure 1.2** : Milieu réactionnel ou cours de la polymérisation en émulsion.
- Figure 1.3** : Milieu réactionnel avant la polymérisation.
- Figure 1.4** : Polymérisation dans la micelle par diffusion des monomères depuis les gouttelettes vers les micelles.
- Figure 1.5** : Structure tensioactive.
- Figure 1.6** : Exemple des tensioactifs anionique.
- Figure 1.7** : Exemple des tensioactifs cationique.
- Figure 1.8** : Exemple des tensioactifs non ionique.
- Figure 1.9** : Tensioactif amphotère.
- Figure 2.1** : Formule semi-développée d'acétate de vinyle.
- Figure 2.2** : Formule semi-développée d'acrylate d'ethyle-2-hexyle.
- Figure 2.3** : Formule semi-développée d'acrylate de butyle.
- Figure 2.4** : Formule semi-développée de persulfate de potassium.
- Figure 2.5** : Formule semi-développée de bicarbonate de sodium.
- Figure 2.6** : Formule semi-développée du colloïde protecteur utilisé
- Figure 2.7** : Formule semi-développée de docusate de sodium.
- Figure 2.8** : Formule semi-développée de DISPONIL[®]OC25.
- Figure 2.9** : Formule semi-développée d'acétate de polyvinyle.
- Figure 2.10** : Schéma représentatif du dispositif expérimentale de la synthèse de PVA.
- Figure 2.11** : Réaction de copolymérisation de formule de référence.
- Figure 2.12** : Réaction de copolymérisation (formule 1).
- Figure 2.13** : Réaction de copolymérisation (formule 2).
- Figure 2.14** : Réaction de copolymérisation (formule 3).
- Figure 2.15** : Réaction de copolymérisation (formule 4).
- Figure 2.16** : Schéma du principe de l'ATG.
- Figure 2.17** : Schéma d'un spectromètre IR a transformée de Fourier.
- Figure 2.18** : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X.
- Figure 2.19** : Principe de fonctionnement d'un essai mécanique de traction.
- Figure 2.20** : Photographie au microscope optique (Grossissement x4)
- Figure 2.21** : Variation de la perte de masse en fonction de la température du polymère PVA issu de la production (formule de référence).
- Figure 2.22** : Variation de la perte de masse en fonction de la température du polymère PVA (formule 4).
- Figure 2.23** : Spectre ATR FTIRE du PVA issu de la production.
- Figure 2.24** : Spectre ATR FTIRE du PVA (formule 4).
- Figure 2.25** : Diffractogramme des différents polymères synthétisés avec l'eau déminéralisée.
- Figure 2.26** : Diffractogramme des différents polymères synthétisés avec l'eau de robinet.

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Les taux des matières premières utilisées dans la polymérisation radicalaire de PVA en émulsion.

Tableau 2.2 : Les différents taux des monomères dans chaque formule.

Tableau 2.3 : Résultat de la mesure de densité de PVA.

Tableau 2.4 : Résultat de la mesure de viscosité absolue.

Tableau 2.5 : Résultat du contrôle de l'extrait sec.

Tableau 2.6 : Les valeurs de pH mesurées de PVA des différentes formules.

Tableau 2.7 : Variation de taux de monomères résiduels de PVA des différentes formules.

Tableau 2.8 : Tableau récapitulatif des résultats des tests de contrôle de PVA synthétisés avec de l'eau déminéralisée.

Tableau 2.9 : Tableau récapitulatif des résultats des tests de contrôle de PVA synthétisés avec de l'eau de robinet.

Tableau 2.10 : Récapitulatif des paramètres thermogravimétrique de PVA.

Tableau 2.11 : Résultat de test mécanique de traction.

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Les polymères

Introduction générale	1
1. Les polymères	3
1.1. Définition	3
1.2. Classification des polymères.....	3
1.2.1. Selon la nature chimique.....	3
1.2.2. Selon la nature des chaînes	3
1.2.2.1. Les homopolymères	3
1.2.2.2. Les copolymères.....	4
1.2.2.2.1. Les copolymères statistiques (statisticalcopolymers)	4
1.2.2.2.2. Les polymères alternés (alternatingcopolymers)	4
1.2.2.2.3. Les copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc.....	4
1.2.2.2.4. Les copolymères séquences et greffes (graftcopolymers) :	4
1.3. Architecture macromoléculaire des polymères.....	5
1.3.1. Polymère à molécules linéaires	5
1.3.2. Polymères à molécules ramifiées	5
1.3.3. Polymères à molécules réticulées.....	5
1.4. Comportement thermique des polymères	6
1.4.1. Polymères thermoplastiques.....	6

1.4.2. Polymères thermodurcissables	6
1.4.3. Polymères thermo-élastique (les élastomères)	7
1.5. Utilisation des polymères dans l'industrie	7
1.5.1. Polymère dans le secteur de l'emballage et du conditionnement	7
1.5.2. Polymère dans le secteur mécanique.....	7
1.5.3. Polymères dans l'industrie alimentaire et le textile	8
1.5.4. Polymère dans le secteur médical	8
1.5.4.1. Les polymères Biodégradables	8
1.5.4.2. Polymère dans le domaine biomédical.....	8
1.5.4.3. Les polymères dans le domaine pharmaceutique.....	8
1.5.5. Polymère dans l'industrie électronique	9
1.6. La peinture	9
1.6.1. Définition	9
1.6.2. Constituants d'une peinture	9
1.6.2.1. Le liant	9
1.6.2.1.1. Définition	9
1.6.2.1.2. Classes des liants utilisés en peinture.....	11
1.7. Les types de réaction de polymérisation	12
1.7.1. Polymérisation ionique.....	12
1.7.2. Polymérisation par coordination	13
1.7.3. Polymérisation par polycondensation	13
1.7.4. Polymérisation en chaîne	13
1.7.5. Polymérisation radicalaire.....	14
1.8. Procédés de polymérisation	16
1.8.1. Polymérisation en masse	16
1.8.2. Polymérisation en solution.....	16
1.8.3. Polymérisation en suspension	16

1.8.4. Polymérisation en émulsion	16
1.8.4.1. Le milieu réactionnel.....	18
1.9. Principe et mécanisme de la polymérisation en émulsion	19
1.9.1. Mécanisme de la polymérisation en émulsion	19
1.9.2. Principales étapes de la polymérisation en émulsion.....	20
1.9.2.1. Période de germination	20
1.9.2.2. Période stationnaire	21
1.9.2.3. Période d'épuisement du monomère	21
1.10. Généralités sur les agents de surfaces	21
1.10.1. Définition d'un tensioactif	21
1.10.2. Les différents types des structures tensioactives.....	21
1.10.2.1. Tensioactifs anioniques	22
1.10.2.2. Tensioactifs cationiques	22
1.10.2.3. Tensioactifs non ioniques.....	22
1.10.2.4. Tensioactifs amphotères :.....	23
1.11.3. Propriétés physicochimiques d'un tensioactif.....	23
1.11.3.1 Abaissement caractéristique de la tension superficielle.....	23
1.10.3.2. Solubilisation :	24
1.10.3.3. Balance lipophile-hydrophile (HLB) des émulsifiants :	24
1.10.3.4. Concentration micellaire critique C.M.C :	24
1.10.4. Propriétés spécifiques des agents des surfaces.....	24
1.10.4.1 Pouvoir mouillant.....	24
1.10.4.2. Pouvoir moussant.....	24
1.10.4.3. Pouvoir détergent	24
1.10.4.4. Pouvoir dispersant.....	25
1.10.4.5. Pouvoir émulsionnant.....	25
1.10.5. Domaines d'application des agents de surface.....	25

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2. Partie expérimentale.....	26
2.1. Lieu du stage	26
2.1.1. La présentation de l'entreprise	26
2.1.2. Historique.....	26
2.1.3. Situation géographique.....	27
2.1.4. Les processus de l'unité d'Oued Smar.....	27
2.1.4.1. Le processus de réalisation.....	27
2.1.4.2. Le processus de soutien.....	27
2.1.4.3. Les différents ateliers de l'unité.....	27
2.2. Matériels et produits.....	28
2.2.1. Spécification des matières premières utilisées dans la synthèse du PVA	28
2.2.1.1. Acétate vinyle (AVM)	28
2.2.1.2. L'acrylate d'éthyle-2-hexyle	28
2.2.1.3. Acrylate de butyle	29
2.2.1.4. Persulfate de potassium.....	29
2.2.1.5. Bicarbonate de sodium	30
2.2.1.6. Hydroxyéthylcellulose	30
2.2.1.7. Docusate de sodium	30
2.2.1.8. Polyglycol éther d'alcool gras.....	31
2.2.1.9. L'eau	31
2.2.2. Produits utilisés dans les méthodes du contrôle.....	31
2.2.3. Matériels et appareillages.....	32
2.3. Modes opératoires	33
2.3.1. Synthèse du PVA	33
2.3.1.1. Acétates de polyvinyle PVA	33
2.3.1.2. Le procédé de fabrication de PVA	34

2.3.2. Techniques du contrôle et d'analyse	38
2.3.2.1. Méthode de contrôle de densité des liquides (densimétrie)	39
2.3.2.2. Méthode de contrôle de viscosité BROOKFIELD	39
2.3.2.3. Méthode de contrôle extrait sec à poids constant.....	40
2.3.2.4. Méthode de contrôle pH des liquides.....	41
2.3.2.5. Détermination du taux de monomères libres	42
2.3.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	44
2.3.2.7. La spectroscopie en ATR (Réflexion Total Atténuée).....	45
2.3.2.8. Analyse de Diffraction des Rayons X (DRX).....	48
2.3.2.9. Essai mécanique de traction	49
2.4. Résultats et discussion	51
2.4.1. Résultats de mesure de densité.....	51
2.4.2. Résultats de mesure de viscosité	52
2.4.3. Résultats du contrôle d'extrait sec	53
2.4.4. Résultats de mesure du pH.....	53
2.4.5. Résultats de mesure du taux de monomères libres.....	54
2.4.6. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG.....	56
2.4.7. Résultat d'étude par spectroscopie en ATR –FTIR	58
2.4.8. Résultat d'étude par diffraction des rayons X.....	59
2.4.9. Résultats de test mécanique de traction	61
Conclusion générale	62
Références bibliographiques	
ANNEXE	

Introduction générale

L'industrie des peintures est vieille comme le monde, tel est le prologue de tous les articles ou ouvrages traitant de ce sujet. On peut affirmer que les procédés et l'arsenal utilisés depuis des siècles sont restés routinières et empirique jusqu'au début de XX^{ème} siècle, n'utilisant que les mêmes techniques et un nombre limité de matière de base. Depuis environ 1930, elle a suivi le prodigieux développement de la science moderne et de la grande industrie. Si elle reste encore parfois artisanale, elle emploie maintenant toutes les nouvelles productions de la chimie et les plus récentes acquisitions de la science, collaborant souvent avec les industries de pointe : électronique, conquête spatiale, énergie atomique, etc.

Protéger et décorer les surfaces de toute nature sont des préoccupations et des activités très anciennes. Le résultat dépende de la qualité des produits utilisés, voilà qui va de soi. Que les exigences des utilisateurs n'aient cessé de croître avec le temps est bien conforme à l'évolution des esprits, parallèles à celle des sciences et des techniques.

L'industrie de la peinture représente un chapitre important du génie chimique. Elle doit améliorer ses qualités pour répondre à des besoins spécifiques : séchage rapide, absence d'odeur, possibilité de délayer dans l'eau, ...etc. [1]

Une peinture (ou un vernis) est une préparation fluide qui peut s'étaler en couche mince sur toutes sortes de matériaux pour former, après séchage, un revêtement mince (film ou feuil) adhérent et résistant, jouant un rôle protecteur et/ou décoratif. Les constituants communs à tous les types de peintures sont : les liants, les solvants, les pigments, les charges et les additifs.

Le liant, dénommé également résine, est un polymère d'origine naturelle ou synthétique et est le constituant principal de la peinture, quel que soit son type. Il assure le lien entre tous les composants, ainsi que l'adhérence de la peinture en subjectile. De lui dépendent les modes de séchage et de formation de film de peinture ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques de la peinture.

Parmi les polymères les plus utilisés comme liant dans l'industrie des peintures, on cite l'acétate de polyvinyle (PVA). Ce dernier représente 80% de chiffre d'affaire de notre lieu du stage « l'ENAP » (l'entreprise nationale algérienne des peintures). Le PVA comme produit fini doit répondre à des critères et des normes spécifiques afin qu'il soit conforme.

Dans le but d'améliorer les caractéristiques du produit désiré, beaucoup de travaux ont été réalisés [2, 3, 4]. Le comonomère en cours d'utilisation dans l'entreprise dans la réaction de la polymérisation avec l'acétate de vinyle est l'acrylate d'éthyle-2-hexyle. Notre objectif est de comparer ce dernier avec le comonomère acrylate de butyle qui sera notre variable en deux milieux différents : l'eau dure et l'eau déminéralisée, dans le but d'optimiser le taux de monomères résiduels présents dans le polymère.

Cette mémoire de master est subdivisée en deux chapitres :

Le premier chapitre représente la partie purement bibliographique. Ce chapitre regroupe d'abord toutes les généralités et les notions fondamentales des polymères, leurs natures chimiques, leurs architectures, leurs comportements thermiques et leurs utilisations dans l'industrie. Nous donnons ensuite une définition de la peinture et son constituant principal qui est le liant, citant ces classes utilisées dans la peinture. Après nous dressons une brève étude sur la polymérisation et ses différents types. Enfin nous achevons ce chapitre avec la polymérisation en émulsion en détaillant les différentes étapes et le mécanisme de ce type de polymérisation citant aussi des généralités sur les tensioactifs.

Le deuxième chapitre représente la partie expérimentale de ce travail. Nous donnons tout d'abord dans ce chapitre une description générale sur l'unité ENAP de OUED SMAR qui est notre lieu de stage. Nous présentons ensuite les matières premières et leurs spécifications, le dispositif expérimental et le mode opératoire des réactions de polymérisation et des différents tests de qualité et techniques d'analyse. A la fin de ce chapitre, les différents résultats sont présentés, exploités et discutés.

Et enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

1. Les polymères

1.1. Définition

Le terme polymère est utilisé pour désigner des macromolécules constituées par l'ensemble d'un grand nombre de motifs fonctionnelles, ces motifs peuvent être des molécules de monomères qui comportent un groupement fonctionnel et chaque groupement contient un ou plusieurs sites actifs capables de former une liaison chimique avec d'autres molécules de monomère.

Le nombre de motifs monomères contenus dans une chaîne de polymère caractérise sa taille et est appelé degré de polymérisation « DP ». M_0 étant la masse moléculaire d'un motif monomère, la masse moléculaire M de la macromolécule sera donc :

$$M = M_0 \cdot DP$$

Les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère dépendent de la valeur de ce DP [5].

Une oligomère est une macromolécule dont le degré de polymérisation est petit (2 à 20 monomères) [6].

1.2. Classification des polymères

1.2.1. Selon la nature chimique

a- Polymères minéraux : constitués des chaînes renfermant soit un seul corps simple (phosphore, soufre..) soit plusieurs hétéroatomes (silicate, acide poly phosphorique..).

b- Polymères organiques : c'est la classe la plus riche, ils constituent la presque totalité des polymères d'utilisation courante (polyoléfine, polyvinyle...) [5].

1.2.2. Selon la nature des chaînes

- Polymères linéaires ou monodimensionnels : leur propriété remarquable est la souplesse et / ou l'élasticité, ils représentent environ 70% des polymères actuellement fabriqués dans le monde [5].

1.2.2.1. Les homopolymères

Ce sont des polymères dont la structure est formée par la répétition d'une seule unité constitutive. Ils sont obtenus par polymérisation d'une espèce monomère [7].

Par exemple, la polymérisation d'un monomère A peut former une macromolécule composée de n unités constitutives $[-A-]$ liés entre eux par des liaisons covalentes.

Chapitre 1 : Les polymères

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles [8]:

- Les homopolymères linéaires.
- Les homopolymères branchés.
- Les homopolymères étoilés.

1.2.2.2. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, sont obtenus par la polymérisation [8].

Les différentes familles de copolymères sont énumérées comme ce sui :

1.2.2.2.1. Les copolymères statiques (statistical copolymers)

Les unités constitutives A et B se répartissent le long de la chaîne en suivant une statistique, d'une façon aléatoire [7].

1.2.2.2.2. Les polymères alternés (alternating copolymers)

Les unités constitutives A et B se répartissent le long de la chaîne, d'une façon alternative [3].

Les polymères statiques et alternés ont des propriétés intermédiaires entre celles des deux Homopolymères $[A]_n$ et $[B]_m$ formés à partir des deux monomères différents [9].

1.2.2.2.3. Les copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc

Ce sont des molécules où chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences [7]

- Copolymère «di bloc» [AB].
- Copolymère «tri bloc» [ABA].

1.2.2.2.4. Les copolymères séquences et greffes (graft copolymers) :

L'exemple le plus simple est celui d'une chaîne d'un homopolymère principal, sur lequel des chaînes secondaires d'un polymère sont greffées Par exemple [10] :

- a) Polymères bidimensionnel : lamellaires ou en nappe, ils se rencontrent surtout dans le domaine des polymères naturels.
- b) Polymères tridimensionnels : ce sont des réseaux à 3 dimensions, ils représentent environ 30% des polymères industriels [5].

1.3. Architecture macromoléculaire des polymères

1.3.1. Polymère à molécules linéaires

Ces polymères sont formés de grandes chaînes de monomères (molécules linéaires) reliés entre eux par des liaisons covalentes dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes atomes ; ce squelette comporte donc deux extrémités.

Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide [8].

Les différents types de polymères linéaires peuvent être classés comme ce suit :

- Homopolymère : ...-A-A-A-A-A-A-A-A-A...
- Copolymère statistique : ...-A-B-B-A-A-B-A-A-B-A-B-B-...
- Copolymère alterné : ...-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-...
- Copolymère séquencé : ...-A-A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-...

1.3.2. Polymères à molécules ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur un squelette de la chaîne principale. Ce sont les ramifications. Celles-ci sont caractérisées par leur nombre et leur taille

Dans ce cas, la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités supérieures à 2.

Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

Une fonctionnalité égale à 2 permet la synthèse de polymères linéaires ou ramifiés. Ceux-ci sont fusibles et solubles dans les solvants organiques [8].

1.3.3. Polymères à molécules réticulées

La polymérisation de mélanges de monomères ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à 2 entraîne la formation des réseaux tridimensionnels infinis par rapport à la dimension d'une molécule de polymère conventionnel [11].

Chapitre 1 : Les polymères

Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieur à 2 génère un point de réticulation reliant plusieurs chaînes de polymère entre elles, par la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation. Ces polymères sont réticulés, et en général sont les élastomères et les thermodurcissables, c'est qui va être bien définis par la suite [8].

1.4. Comportement thermique des polymères

1.4.1. Polymères thermoplastiques

Une matière thermoplastique désigne en terme générale une matière qui a la capacité de se ramollir répétitivement lorsqu'elle est refroidie en dessous de cette température, sans perde sa thermoplasticité initiale. La structure des polymères thermoplastiques est soit amorphe (non organisée), soit cristalline qui est une organisation unidirectionnelle des chaînes. Cette deuxième organisation offre de meilleures propriétés mécaniques ainsi que thermique. On notera par la suite que les thermoplastiques sont caractérisés par un degré de polymérisation (DP) qui est directement proportionnel à la masse molaire du polymère et la viscosité de celui-ci [12].

La propriété des polymères thermoplastiques qui permet le ramollissement et durcissement répété plus ou moins indéfiniment un avantage considérable puisqu'il est à la base du moulage ou autres transformations finales de ces matériaux. Cependant le fait que les propriétés des métiers thermoplastiques dépendent de la température les rend plus ou moins vulnérables. Ceci rend donc le matériau thermoplastique potentiellement recyclable. Les techniques de transformation les plus utilisés pour ces thermoplastiques sont [13] :

- Le calandrage (laminage de résine thermoplastique)
- L'extrusion (mise sous pression à travers une filière)
- Le moulage par injection.

1.4.2. Polymères thermodurcissables

Pour une matière thermodurcissable, la modification chimique est induite par l'application de chaleur, et parfois de la pression, afin de prendre un polymère initialement liquide et de durcir en une matière solide.

Ainsi les constituants individuels (monomères) se lient sous l'effet de l'énergie pour être plus rigide, ceci est souvent atteint en induisant des liaisons croisées (cross-linking).

Chapitre 1 : Les polymères

Un des meilleurs exemples est la vulcanisation du caoutchouc par l'addition de soufre et l'application de chaleur.

En ce qui concerne les propriétés de ces matériaux thermodurcissable, nous retenons que contrairement aux thermoplastiques, les thermodurcissables ne peuvent être mis en œuvre qu'une fois seulement. Ainsi après cette polymérisation, la matière devienne infusible, insoluble et une fois durcie, son arrangement moléculaire ne put plus être modifié. C'est pour cette même raison que les thermodurcissables sont généralement très résistants à la chaleur, mais ils présentent aussi une bonne résistance mécanique, diélectrique et aux produits chimiques.

Les méthodes de transformation ou de moulage sont les mêmes que pour les thermoplastiques. On retrouve entre autre souvent dans les thermodurcissables le moulage par compression [13].

1.4.3. Polymères thermo-élastique (les élastomères)

Ce sont des solides souples et gonflables avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très déformable, car le taux de réticulation est faible [11].

1.5. Utilisation des polymères dans l'industrie

Les polymères sont de nature très diverses et chacun d'eux est destiné à un usage particulier correspondant à des propriétés spécifiques

1.5.1. Polymère dans le secteur de l'emballage et du conditionnement

S'il y a un domaine où les polymères sont le plus utilisés, c'est bien celui du conditionnement. Autant les matériaux polymères sont utilisés pour l'emballage alimentaire, autant ils sont utilisés dans l'emballage des produits pétroliers, des produits pharmaceutiques, des produits pour le revêtement.

1.5.2. Polymère dans le secteur mécanique

C'est le secteur où les polymères remplacent les métaux et les céramiques, mais aussi les verres minéraux. Les polymères sont souvent utilisés dans les carrosseries d'automobile, les coques de bateaux, soit purs, soit en mélange avec des fibres (verre, amiante) qui renforcent les propriétés mécaniques.

1.5.3. Polymères dans l'industrie alimentaire et le textile

L'alimentaire et le textile sont les domaines grands utilisateurs de polymères naturels. Par leur extrême abondance dans la nature, les polysaccharides jouent un rôle de premier choix dans ces domaines, notamment sous forme de cellulose, et d'amidon. C'est en effet à partir de la cellulose que l'on fabrique la soie artificielle. Mais l'industrie textile intègre aussi des produits de synthèse. Les fibres synthétiques polyester (Tergal), les fibres acryliques et vinyliques doivent une large part de l'intérêt qu'on leur porte à la facilité que l'on a de les mélanger avec des fibres naturelles, la laine et le coton en particulier.

1.5.4. Polymère dans le secteur médical

1.5.4.1. Les polymères Biodégradables

On désigne par dégradation biologique ou biodégradation, l'ensemble des processus qui résultent de l'attaque d'un matériau par les organismes vivants et doit donc faire intervenir les enzymes. La biodégradation repose sur l'addition à un polymère classique réputé biostable, d'un polymère naturellement biodégradable. Ces polymères sont d'autant plus importants qu'ils permettent de se passer de l'incinération ou du recyclage. Et surtout ceux éliminables par voie biologique ont trouvé leur utilisation en vue d'applications thérapeutiques dans la réalisation des sutures chirurgicales, dans les systèmes de libération progressive et contrôlée des principes pharmacologiquement actifs et pour des systèmes nanoparticulaires [14].

1.5.4.2. Polymère dans le domaine biomédical

Les polymères interviennent en chirurgie, comme adhésif pour la réparation des fractures osseuses ou pour la fixation d'endoprothèses et enfin comme colles chirurgicales. Ces dernières sont toutes des produits qui permettent de réaliser un collage suffisamment fort entre deux tissus vivants [14].

1.5.4.3. Les polymères dans le domaine pharmaceutique

La galénique a encouragé le développement des nanoparticules biodégradables. Celles-ci permettent de transporter des médicaments sur des sites précis, par le concept de vectorisation des principes actifs. Au lieu d'être libre, le médicament est encapsulé dans un polymère pour former une nanoparticule. En libérant progressivement le médicament par dégradation du polymère au niveau de son site thérapeutique, ces nanoparticules protègent le principe actif avant d'atteindre la cible et le rendent alors plus efficace.

Les polymères naturels sont aussi utilisés comme excipients dans les produits pharmaceutiques [14].

1.5.5. Polymère dans l'industrie électronique

Outre la fabrication des circuits intégrés, la protection des parties actives des composants ou pour les boîtiers, les polymères dans l'électronique interviennent aujourd'hui dans l'électro-optique et la conception des composants pyroélectriques. C'est ainsi qu'ils sont utilisés dans les écrans plats, dans les fibres optiques et dans les systèmes d'imagerie infrarouge [14].

1.6. La peinture

1.6.1. Définition

Une peinture – ou un vernis – est une substance plastique fluide (liquide ou éventuellement pulvérulente) qui, appliquée sur un support (ou subjectile) donne, après certaines transformations physiques et chimiques, un revêtement pelliculaire dont l'épaisseur varie de quelques microns à quelques centaines de microns. Ce revêtement doit, en général, être solide, adhérent et durable, pour assurer la protection du support ou sa décoration.

Le revêtement ainsi obtenu est appelé le film, terme qui tend à être remplacé par celui de feuil [15].

1.6.2. Constituants d'une peinture

Les différents produits entrent dans la composition en générale d'une peinture :

- Liant
- Solvant
- Charge
- Pigments
- Divers adjuvant.

1.6.2.1. Le liant

1.6.2.1.1. Définition

Le liant d'origine organique est un réseau tridimensionnel généralement peu teinté et transparent, c'est le constituant principal dans une peinture ou un vernis, car c'est lui qui donne le caractère filmogène du revêtement et, pour une part très importante, permet de

Chapitre 1 : Les polymères

situer ces caractéristiques physiques et chimiques qui dépendent, au niveau du liant polymère, de la solidité des enchainements macromoléculaires.

Souvent ce produit est sous forme solide ou visqueuse, il faudra donc le dissoudre dans un mélange de solvants adéquats pour obtenir la fluidité nécessaire à son application [15].

Le liant doit satisfaire à un ensemble de critères [16] :

- Excellentes propriétés mécaniques (dureté, souplesse, résistance, du film à l'usure et aux fluides)
- Stabilité chimique
- Résistance au jaunissement (le jaunissement correspond à une dégradation des chaînes polymériques).

Le processus de polymérisation se fait en deux phases :

- Séchage du liant par vaporisation des solvants (désolation)
- Durcissent ensuite pour former le film

Ce durcissement correspond à un montage chimique inter-chaînes, plusieurs type de durcissement sont possibles, selon la formulation chimique du liant et le type de la réaction provoquée sous l'action de :

- L'oxygène de l'air
- Catalyseur
- Durcisseur

Les liants doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- Brillance
- Dureté superficielle
- Résistance aux agents atmosphériques
- Insolubilité
- Adhérence sur le support
- Vitesse de séchage
- Transparence
- Souplesse
- Résistance à l'abrasion

1.6.2.1.2. Classes des liants utilisés en peinture

Les peintures en solvant généralement caractérisées et classifiées selon le type de résine qui les constitue.

- **Liants naturels** : huiles siccatives naturelles ou gommes produites par des résineux.

Très anciennement utilisés, employés pour la restauration des meubles et les peintures pour artistes.

a) Dérives cellulosique : obtenus par modification de la cellulose (nitrocellulose, acétate et acète-butyrates de cellulose, éthyle cellulose)

b) Dérives du caoutchouc : obtenus par modification chimique du caoutchouc naturel (chloration ou traitement thermique). C'est produits offrent une excellente résistance à l'eau et ils peuvent être utilisés en milieu corrosif ou marin.

c) Alkydes (glucosé phtalique) : obtenus à partir d'huiles naturelles plus ou moins modifiées par d'autres substances. Ce sont des liants durcissant à température ambiante sous l'action de l'oxygène ou à chaud par réaction avec d'autres résines.

d) Polyesters : obtenus par réaction entre des polyacides et des polyalcools ne contenant pas de dérivés d'huiles naturelles.... Ce sont des liants qui durcissent par polycondensation interne ou avec des partenaires réactionnels aminoplastes.

e) Epoxydes : les résines comportant des fonctions époxydiques réagissent par addition avec divers groupes chimiques. Ils durcissent à température ambiante ou à chaud selon la nature des partenaires réactionnels.

f) Polyuréthanes : obtenus par addition entre un partenaire réactionnel portant des fonctions réactives. La réaction se fait à température ambiante, il y a nécessité d'opérer le mélange des deux composants juste avant emploi (il est toutefois possible d'avoir des produits en un seul emballage).

g) Vinyliques et acryliques : le choix des monomères permet de s'adapter aux performances recherchées. Ces liants sont principalement utilisés pour les peintures en dispersion aqueuse.

Chapitre 1 : Les polymères

Parmi les avantages des liants vinyliques :

- Excellente propriétés mécaniques (dureté, souplesse, résistance du film à l'usure et aux fluides).
- Stabilité chimique.
- Résistance au jaunissement.
- Viscosité assez forte pour assurer une bonne résistance au film de peinture.

1.7. Les types de réaction de polymérisation

1.7.1. Polymérisation ionique

L'agent de croissance ou espèce active de la chaîne est un ion :

- positif (carbocation ou oxonium) : la polymérisation est dite cationique.
- Négatif (carbanion ou oxanion) : la polymérisation est dite anionique.

Les macromolécules en croissance comportent deux groupements ionisés, l'ion et son contre-ion. La propagation de la chaîne s'effectue par insertion du monomère entre deux entités ioniques ; le mécanisme d'attaque de la liaison multiple est soit électrophile (AE), polymérisation cationique ; soit nucléophile (AN), polymérisation anionique.

En polymérisation ionique deux paramètres sont d'une importance capitale sur la cinétique, il s'agit du solvant et de la nature de l'amorceur.

Sur le plan qualitatif, disons que le moment dipolaire exprime la polarisation permanente des molécules de solvant reliée à leur pouvoir de séparation des charges, et que la constante diélectrique traduit la polarisation supplémentaire du fait de l'intervention d'un champ électrique extérieur. Les solvants à moments dipolaires élevés sont favorables aux réactions ioniques, alors que les solvants non polaires conviennent aux réactions radicalaires [5].

a) Polymérisation cationique

Est un processus en chaîne dont l'espèce active (centre actif) est un cation. Les monomères les plus utilisés sont soit des composés éthyléniques qui possèdent un groupement électro-donneur, soit des composés hétérocycliques. Les amorceurs sont des acides de Bronsted, des acides de Lewis ou des carbocations.

Les solvants utilisés sont inertes vis-à-vis des actifs électrophiles. Ils jouent le rôle de diluants, celui d'agents solvant les électrophile et/ou celui de milieu dissociant des paires d'ions en ions libres [6].

b) Polymérisation anionique

Est un processus en chaîne dont l'espèce active noté M^* est un anion associé à un cation constituant une paire d'ions.

Les monomères utilisés sont, soit des composés éthyléniques possédant un groupement électro attracteur, soit des composés hétérocycliques possédant au moins un doublet libre. Les amorceurs sont des bases de Lewis ou des anions radicalaires.

Les solvants utilisés sont aprotiques et ne doivent pas posséder de fonction électrophile susceptible de réagir avec les centres actifs. Ils jouent aussi le rôle de diluants et d'agent dissociant les paires d'ions en ions libres.

1.7.2. Polymérisation par coordination

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons π d'un monomère éthylénique ou la fixation des électrons n d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale d vacante d'un atome de métal de transition (Met). Cette addition est stéréospécifique, elle est régulière.

Quatre processus sont étudiés :

- Polymérisation par les catalyseurs « Ziegler-Natta ».
- Polymérisation par l'intermédiaire des métallocènes.
- Polymérisation par les catalyseurs « Philips ».
- Polymérisation par métathèse [6].

1.7.3. Polymérisation par polycondensation

Est une réaction répétée de condensation classique mettant en œuvre des réactifs possédant au moins deux groupements fonctionnels chacun. Les polycondensations ainsi obtenus peuvent présenter des fonctions ester, amide, acétal, carbonate, imide, éther... suivant la nature des réactifs utilisés. En générale les réactions de polycondensation sont accompagnées d'éliminations de molécules légères (H_2O , HCl , NH_3 , CH_3OH ...) cependant quelques réactions comme la condensation d'un di-isocyanate sur un diol (ou diamine) qui s'accompagnent que d'une migration de proton donnant un polyuréthane (ou polyurée). La réaction de polycondensation s'arrête soit par l'établissement d'un équilibre chimique, soit par la consommation totale des deux, ou de l'un des réactifs.

1.7.4. Polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé de plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le

Chapitre 1 : Les polymères

polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et sont des polymères obtenus par polymérisation en chaîne.

Cette polymérisation comporte les étapes suivantes [16, 17]:

- L'amorçage : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,
- La propagation : croissance des chaînes de polymère par addition successives,
- La terminaison : destruction du centre actif interruption de la croissance des chaînes.

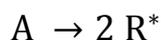
1.7.5. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Divers procédés sont utilisés : en masse, en solution et en milieux dispersés (solution, émulsion, dispersion). La polymérisation radicalaire comporte plusieurs étapes : l'amorçage, la propagation, la terminaison de chaîne et des réactions secondaire, etc... [6].

a) Amorçage (ou initiation) :

C'est la phase d'activation, elle correspond à l'étape de formation de molécules activées les radicaux libres. Son énergie d'activation est relativement élevée [5].

- La décomposition d'une molécule d'amorceur conduit à des radicaux R^* . Cette réaction est lente et se poursuit tout au long de la polymérisation :



Les amorceurs comportent une liaison faible susceptible de se rompre sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement par dissociation homolytique. Il existe deux grandes familles d'amorceur : les peroxydes (comportant une liaison $-O-O-$) et les azoïques (comportant une liaison $-N=N-$). Ces molécules sont souvent symétriques et produisent alors deux radicaux identiques par dissociation. Parmi les amorceurs utilisés, on peut citer, l'eau d'oxygéné, le peroxyde tertiobutyle $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$, le peroxyde de benzoyle, l'azobisisobutyronitrile (AIBN)

- Addition du radical libre R^* sur une molécule de monomère M ; elle porte alors un centre actif.



A : Amorceur.

R^* : Radical.

M : Monomère.

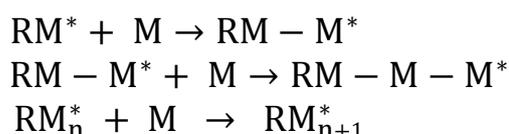
RM^* : Centre actif.

Chapitre 1 : Les polymères

b) Propagation :

Les chaînes macromoléculaires vont croître à partir des molécules activées. Cette étape est caractérisée par une cinétique très rapide, environ 10^4 fois plus rapide que la première. Elle nécessite une énergie d'activation relativement faible. Au cours de cette étape le mélange réactionnel est formé de macromolécules ayant atteint leur DP final et de radicaux libres, de sorte que globalement le temps de réaction n'a pas d'effet sur le DP mais intervient surtout sur le nombre de macromolécules formées [5].

C'est la séquence des réactions d'addition du monomère M sur un centre actif RM^* :



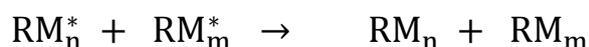
c) Terminaison (phase d'interruption) :

Les réactions de terminaison sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin de la croissance des chaînes. Elles peuvent s'effectuer par :

- Recombinaison des radicaux : formation d'une macromolécule



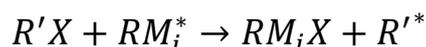
- Dismutation : formation d'une macromolécule insaturée et d'une molécule saturée.



d) Réactions secondaires :

En plus des réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison, la grande réactivité des radicaux entraîne des réactions secondaires dont les plus importantes sont :

- Réactions de transfert en chaîne : il s'agit de l'addition du radical de la chaîne en croissance sur une molécule du milieu réactionnel (monomère, amorceur, solvant, agent de transfert) qui devient alors un radical capable de poursuivre la réaction de propagation. Il y a interruption de la chaîne macromoléculaire sans disparition du centre actif. Cette réaction affecte le nombre de chaînes. La réaction de transfert correspond à l'arrachement par un radical $[RM_i^*]$ d'un atome ou d'un groupe d'atomes à une molécule $R'X$:



- Inhibition : l'addition de certaines substances empêche la polymérisation de se produire. Ces substances réagissent avec les radicaux et les transforment soit en une espèce non radicalaire, soit en radicaux dont la réactivité est trop faible pour qu'ils puissent participer à la propagation.

On distingue :

- Les inhibiteurs qui réagissent avec tous les radicaux et bloquent complètement la polymérisation pendant une période d'induction ou d'inhibition jusqu'à ce qu'ils aient été entièrement consommés. Ensuite la polymérisation reprend sans altération de la vitesse.
- Les retardateurs qui ralentissent considérablement la polymérisation sans l'arrêter complètement.

La différence entre les inhibiteurs et les retardateurs ne tient pas à leur nature propre mais à leur degré d'efficacité [6].

1.8. Procédés de polymérisation

Quel que soit le type de polymérisation, l'élaboration des chaînes macromoléculaires se fait selon différents procédés. Chaque procédé industriel peut être appliqué à un ou plusieurs polymères selon leur nature, leurs propriétés chimiques et l'importance économique du polymère et cela selon quatre procédés de polymérisation : en masse, en solution, en suspension et en émulsion [19].

1.8.1. Polymérisation en masse

Le liquide est polymérisé sous l'action de la chaleur, en présence d'un amorceur convenable, et en absence de solvant ou de diluant.

1.8.2. Polymérisation en solution

Dans cette polymérisation le solvant est nécessaire ou sa température d'ébullition doit être supérieure à celle qui a été utilisée lors de la polymérisation.

1.8.3. Polymérisation en suspension

Les monomères sont dispersés dans une solution aqueuse sous une agitation afin de former des petites sphères qui se transforment en perles de polymères au cours de la polymérisation.

1.8.4. Polymérisation en émulsion

Dans ces procédés, la polymérisation a lieu dans un système à deux phases dont l'une est dispersée. Il est possible de constituer un tel milieu à l'aide d'un solvant (généralement de l'eau) et d'un émulsifiant (savons ou détergent). Le monomère mais aussi l'initiateur, le catalyseur, ...etc., sont plongés dans ce milieu qui est ensuite émulsifié,

Chapitre 1 : Les polymères

c'est-à-dire disperse par une agitation réduite dans le solvant en fines gouttelettes délimitée par l'émulsifiant. Ce dernier favorise la constitution de gouttelettes stables.

Pour le bon fonctionnement de procédé original, le monomère et le polymère ne peuvent être trop solubles dans le solvant. Ainsi, le monomère se trouvera alors préférentiellement dans les gouttelettes délimitées par l'émulsifiant. Il y a cependant deux sortes de gouttelettes, celles assez grosses entourées d'émulsifiant et d'autre beaucoup plus petites constituées de monomère. Les petites vont alimenter les plus grosses par diffusion mais il faut se rendre compte que la diffusion est une étape limitant du processus. Les incitateurs et catalyseurs, insoluble dans le monomère, sont normalement solubles dans le solvant, ils doivent donc aussi diffuser [20].

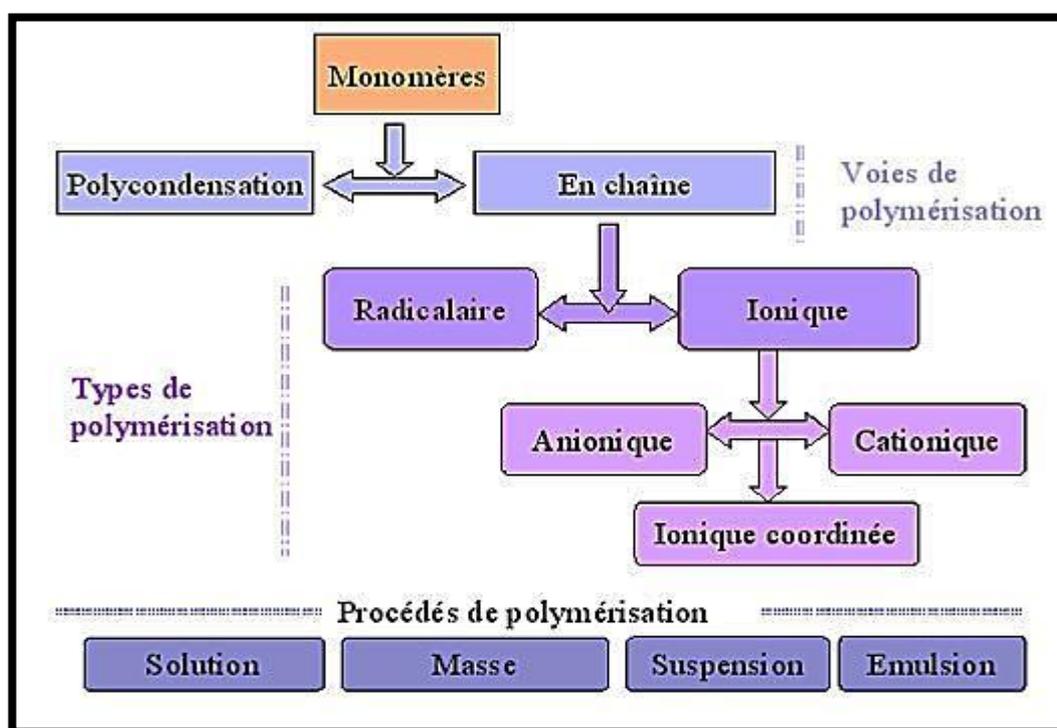


Figure 1.1 : Organigramme des différents types et procédés de synthèse d'un polymère.

a) Les avantages de ce procédé sont

- la possibilité d'obtenir des polymères à hauts poids moléculaires.
- l'assurance d'avoir constamment un milieu de faible viscosité compte tenu du solvant.
- L'émulsion est suffisamment stable dans le temps même en l'absence d'agitation (elle peut donc être peu importante).

b) Les inconvénients

- Ce type de polymérisation est pratiquement limité aux réacteurs cuves discontinus ce qui est un inconvénient au point de vue de la production.
- L'utilisation d'émulsifiants qui coûtent de l'argent mais qui peuvent contaminer le polymère. Donc, des méthodes de séparation supplémentaires sont probablement nécessaires.

1.8.4.1. Le milieu réactionnel

Est constitué de quatre phases, qui seront présentés dans la figure 1.2

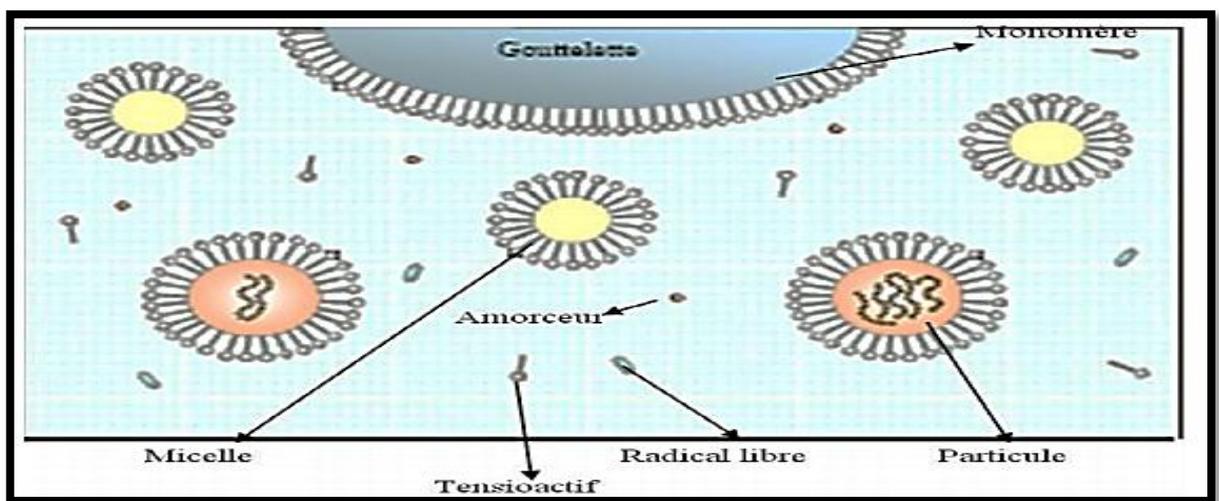


Figure 1.2 : Milieu réactionnel au cours de la polymérisation en émulsion.

a) phase continue : elle est le plus souvent de l'eau, constitue plus de 50% et dans laquelle se forment par homolyse thermique de l'amorceur des radicaux primaires. Cette phase continue, de faible viscosité, joue pendant la polymérisation un rôle important de contrôler la température du milieu.

b) Les gouttelettes de monomères : elles sont dispersées dans le milieu réactionnel et stabilisées par émulsifiant. Ces dernières contiennent la majeure partie du monomère et constituent un réservoir pour les réactions de polymérisation qui vont se dérouler principalement dans les particules de polymères ou dans la phase aqueuse éventuellement [21].

c) **Les micelles** : les micelles sont des agrégats orientés de molécules d'agent émulsifiant dont la partie hydrocarbonée lipophile est dirigée vers l'intérieure de l'agrégat et le groupe ionique hydrophile est orienté vers la phase aqueuse. La forme de la micelle dépend de la concentration en agent tensioactif. Aux faibles concentrations (1 à 2%) les micelles sont des agrégats sphériques de 5 à 10nm de diamètre à des concentrations plus élevées, les micelles adoptent la microstructure lamellaire, avec une longueur caractéristique compris entre 100 et 300 nm [21].

d) **Les particules** : c'est le siège des réactions de polymérisation. Elles présentent généralement des diamètres compris entre 50 et 1000 nm à la fin du procédé. Le suivi de la distribution de tailles de particules dans un réacteur de polymérisation en émulsion est nécessaire pour comprendre la cinétique complexe de ce type de réaction et de développer des stratégies de contrôle des produits dans le but d'avoir une distribution de tailles des particules maîtrisée. Cette distribution a une influence significative sur le procédé de polymérisation puisque elle influence la vitesse de la réaction, la formation des coagulats, les propriétés de latex produit telles que la stabilité, les propriétés rhéologiques, l'aptitude à l'adhésion, la formation de film, les propriétés magnétiques, etc... [22]

1.9. Principe et mécanisme de la polymérisation en émulsion

1.9.1. Mécanisme de la polymérisation en émulsion

Dans un système de polymérisation en émulsion, un tensioactif est dispersé dans l'eau (phase continue) à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC), il forme donc des micelles, petits agrégats de molécules de tensioactif, capables d'absorber les molécules hydrophobes présents dans le milieu réactionnel. Lors de l'ajout du monomère (phase discontinue), une grande partie de celui-ci se trouve sous la forme de gouttelettes stabilisées par les molécules de tensioactif, une fraction moins importante est stabilisée au sein des micelles et une très faible partie est en solution dans l'eau du faible de sa stabilité non nulle. Ce monomère en solution peut réagir avec les radicaux libres issus de la décomposition thermique d'un amorceur hydrosoluble pour former espèces réactives qui diffusent vers les micelles et provoquent la polymérisation du monomère qu'elles contiennent.

1.9.2. Principales étapes de la polymérisation en émulsion

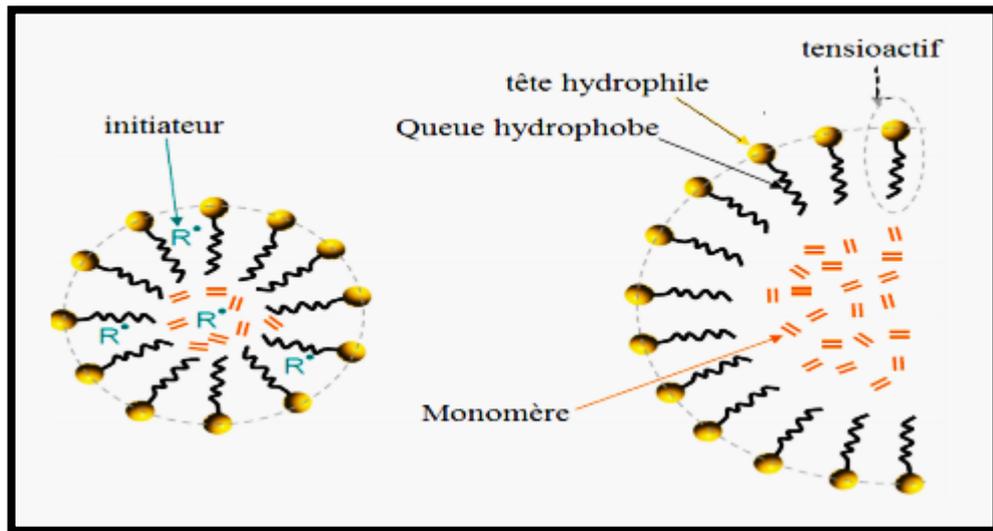


Figure 1.3 : Milieu réactionnel avant la polymérisation.

1.9.2.1. Période de germination

Correspond à la phase de nucléation des particules par entrée des radicaux à l'intérieur des micelles et formation de polymère, elle est caractérisée par une vitesse de polymérisation croissante. La stabilisation des particules, dont la taille augmente au cours de la polymérisation, est assurée par une migration de tensioactif des micelles non actives vers les particules de polymère en croissance. L'étape se termine lorsque la totalité du tensioactif a été adsorbée à la surface des particules et que le nombre de particules reste constant.

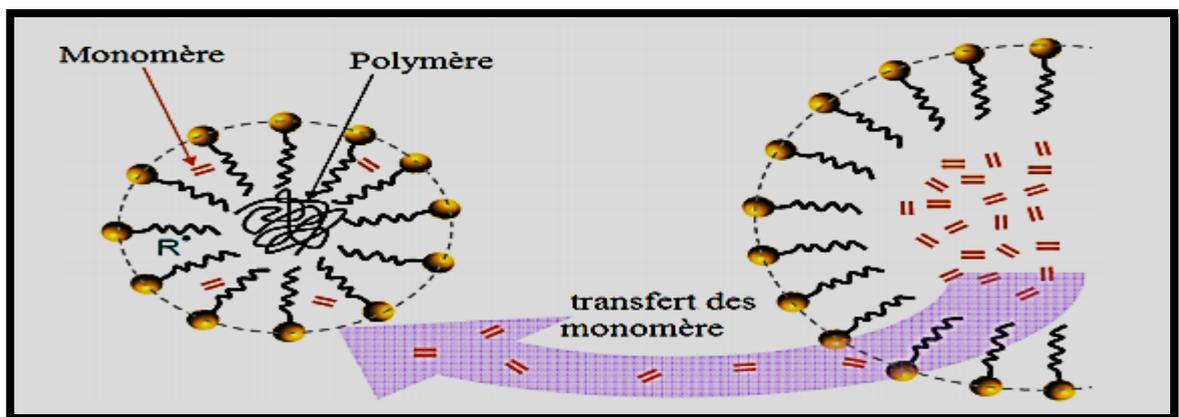


Figure 1.4 : Polymérisation dans la micelle par diffusion des monomères depuis les gouttelettes vers les micelles.

1.9.2.2. Période stationnaire

Lors de l'état stationnaire, la vitesse de polymérisation reste constante car le nombre de particules ainsi que leur concentration en monomère restent constants grâce à la diffusion du monomère à partir des gouttelettes vers les particules de polymère ou latex. La taille des particules de polymère augmente pendant que la taille des gouttelettes diminue, libérant ainsi du tensioactif pouvant assurer la stabilité des particules en croissances jusqu'à la disparition de la totalité des gouttelettes du monomère.

1.9.2.3. Période d'épuisement du monomère

Elle est caractérisée par une diminution de la vitesse de polymérisation due à un appauvrissement en monomère des particules de polymère. La polymérisation consomme alors le monomère présent à l'intérieur des particules de polymère, ainsi que celui présent dans la phase aqueuse [23].

1.10. Généralités sur les agents de surfaces

1.10.1. Définition d'un tensioactif

La molécule tensioactive, d'origine naturelle ou synthétique, se compose conjointement d'une partie hydrophile et d'une autre hydrophobe ce qu'il lui confère son caractère amphiphile.

De plus de leur structure amphiphile c'est-à-dire leur double polarité, ces molécules s'adsorbent aux liquide-gaz, liquide-liquide. Elles sont également la faculté, à concentration suffisante en phase aqueuse, de se regrouper pour donner naissance à des micelles [24].

1.10.2. Les différents types des structures tensioactives

Les tensioactifs sont utilisés dans les nombreux domaines d'industrie, la détergence, la cosmétologie, textile, l'émulsification,etc. on distingue quatre groupes de tensioactif :

- Les tensioactifs non ioniques.
- Les tensioactifs anioniques.
- Les tensioactifs cationiques.
- Les tensioactifs amphotères.

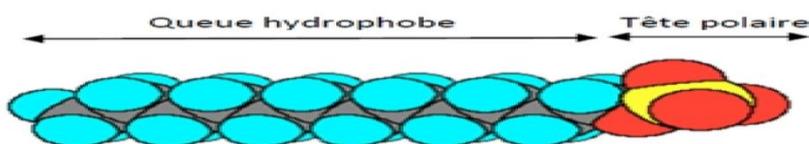


Figure 1.5 : Représentation d'un tensioactif.

1.10.2.1. Tensioactifs anioniques

Sont actuellement les tensioactifs les plus utilisés notamment dans le domaine de la détergence. En solution aqueuse, ils se dissocient pour donner les ions amphiphiles chargés négativement.

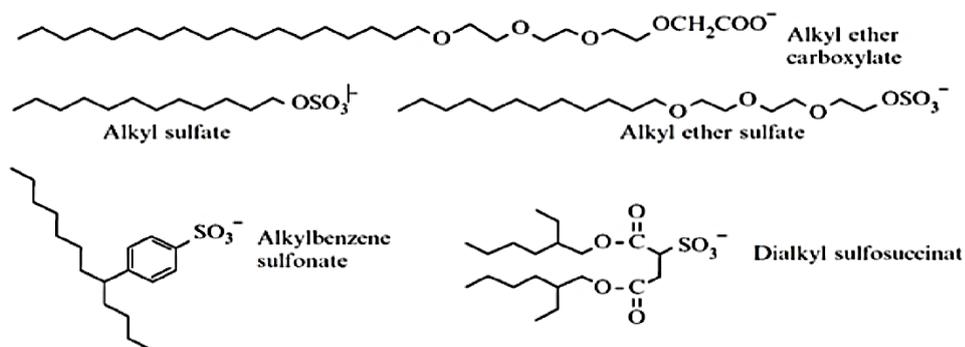


Figure 1.6 : Exemples des tensioactifs anioniques.

1.10.2.2. Tensioactifs cationiques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques.

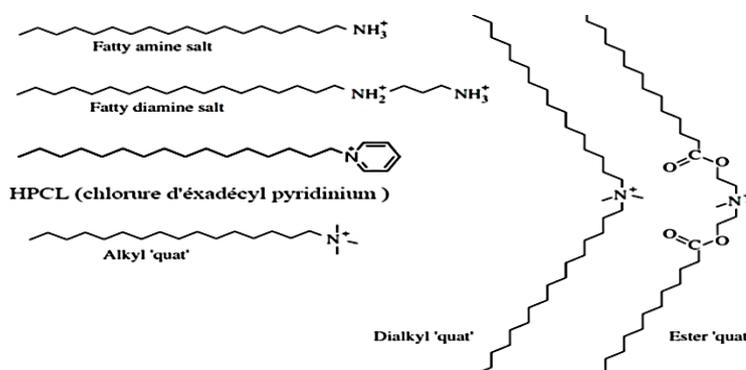


Figure 1.7 : Exemples des tensioactifs cationiques.

1.10.2.3. Tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques ne se dissocient pas en solution aqueuse. Leur hydrophilie provient alors de la présence dans leur structure moléculaire de groupements polaires de types éther, alcool, carbonyle, ou amine.

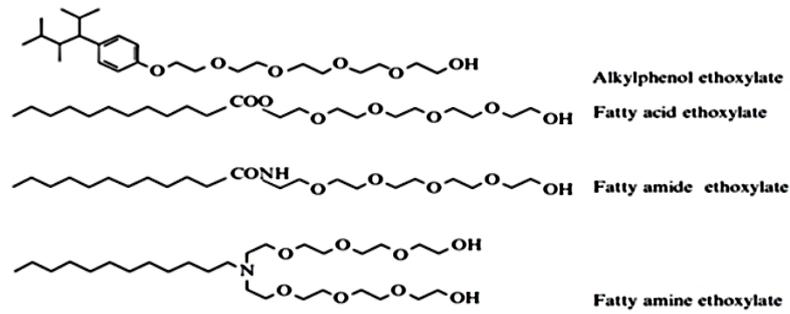


Figure 1.8 : Exemples des tensioactifs non ioniques.

1.10.2.4. Tensioactifs amphotères :

La recherche de nouveau produit a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelée « zwitterioniques ». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotère ont une balance hydrophile-lipophile(HLB) élevé.

Ils sont donc utilisés comme détergent. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles [25].

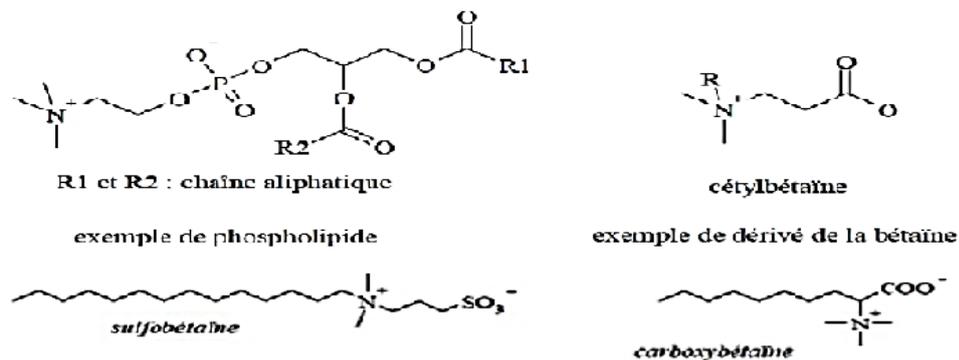


Figure 1.9 : Exemples des tensioactifs amphotères.

1.11.3. Propriétés physicochimiques d'un tensioactif

1.11.3.1 Abaissement caractéristique de la tension superficielle

La tension superficielle est une propriété caractéristique des interfaces que les agents de surface ont la propriété d'abaisser ; la tension superficielle est définie comme étant la force par unité de surface résultant de l'énergie libre superficielle, énergie qui se manifeste dans le travail à fournir pour augmenter d'une unité d'aire de la surface d'un liquide de façon isotherme et réversible.

La tension superficielle est une fonction de la température c'est pour cela qu'on toujours la température à laquelle les mesures sont effectuées.

1.10.3.2. Solubilisation :

La solubilisation est l'aptitude des solutions aqueuses amphiphiles à agir comme solvant de composés chimiques diverses telles que les hydrocarbures, les acides gras, les alcools supérieurs et les colorant qui sont très peu solubles dans l'eau pure.

1.10.3.3. Balance lipophile-hydrophile (HLB) des émulsifiants :

La connaissance de HLB des émulsifiants des composés à émulsifier a pour but d'accélérer la sélection des émulsifiants aptes à être mis en œuvre. Les méthodes de détermination du HLB consistent à déterminer l'équilibre entre l'hydrophile des groupements solubilisant et l'hydrophobie de l'enchaînement moléculaire carboné qui leur est associé.

1.10.3.4. Concentration micellaire critique C.M.C :

C'est la concentration exacte de tensioactif qui permet le début de formation des micelles (auto association des composés de tensioactif), il s'agit de la concentration en tensioactif ou toutes les interfaces sont saturées en monomère.

La C.M.C d'un tensioactif est souvent utilisée comme une mesure de l'activité de surface et sa tendance à adsorber l'interface.

1.10.4. Propriétés spécifiques des agents des surfaces

1.10.4.1 Pouvoir mouillant

C'est la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface. Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface du liquide se traduit par une augmentation de la mouillance. L'étalement et le mouillage correspondent à un angle de contact de raccordement nul.

1.10.4.2. Pouvoir moussant

Le pouvoir moussant ou le degré d'aptitude à former une mousse est caractéristique des solutions possédant une surface organisée, les liquides purs ne moussent pas. La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité sont directement dépendantes des caractéristiques mécaniques du film superficiel [26].

1.10.4.3. Pouvoir détergent

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence, processus selon lequel des salissures (ou souillure) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion.

1.10.4.4. Pouvoir dispersant

Le pouvoir dispersant est utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains agents de surface de maintenir des solides en suspension dans un liquide. En fait ces produits, étant adsorbés à la surface grâce à leur tension d'adhésion, empêchent l'agglomération de celles-ci ou séparent les particules déjà agglomérées.

1.10.4.5. Pouvoir émulsionnant

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un agent de surface à faciliter la formation d'une émulsion. Ce pouvoir émulsionnant, ainsi défini, n'est pas une valeur absolue liée à chaque agent de surface. Il n'a de sens que pour un système de phases liquides déterminé et ne s'applique qu'à ce système.

La modification d'un des éléments du système (type de phase en présence, température...) se traduit par un changement tel que le produit ne peut plus être émulsionnant dans ces nouvelles conditions.

Les émulsions sont des préparations thermodynamiquement instables et toute leur technologie est dominée par le souci de réunir les conditions les plus favorables à l'obtention d'une stabilité satisfaisante ; le choix de l'agent de surface et la détermination de son pouvoir émulsionnant sont basés sur l'examen de la stabilité des émulsions obtenues [27]

1.10.5. Domaines d'application des agents de surface

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation des produits détergents, cosmétiques et autres, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des peintures des cuir... etc.[1]

2. Partie expérimentale

2.1. Lieu du stage

Le travail expérimental a été effectué au sein du laboratoire du développement et qualité de l'entreprise nationale des peintures ENAPE.

2.1.1. La présentation de l'entreprise

L'Entreprise nationale algérienne des peintures (ENAP) est une entreprise publique économique, a une très large production, tous ce qu'est organique, peintures, vernies, résines siccatifs, émulsion, et colles.

ENAP est une société implantée sur le territoire national par ces six (06) unités de production :

- Deux unités à la wilaya d'Alger l'une à Oued Semar, et l'autre à Cherragua.
- Une unité à Bouira.
- Une unité à Mascara.
- Une unité à la wilaya de souk Ahras.
- Une unité à la wilaya d'Oran

2.1.2. Historique

L'ENAP est issue de la création en 1984 de deux unités françaises (DUCO) et (ASTRAL).

Les deux unités ont été nationalisé en 1968 en intégrées à la société nationale des industries chimique (SNIC) sous tutelle de ministère des industries légers. Les deux unités de SNIC ont été regroupées en 1976.

Après la restructuration de la SNIC en 1982 l'entreprise nationale de la peinture (**E.N.A.P**) a été constituée avec une direction générale située à **Lakhdaria** qui gère les six unités qui sont implantées sur le territoire nationale.

L'ENAP a été prise en charge la vice ministère des industries chimiques et pétrochimies, le 09 avril 1984 l'unité de production d'Alger (UPA) a pour superficie totale **57876 m²**avec un effectif de **425** personnes, composée de deux partie B et l'unité A2 qui a une superficie **43509 m²**avec un effectif plus de **70** personnes et une capacité de production annuel est environ **30467** tonnes.

2.1.3. Situation géographique

L'unité de production UPA est implantée dans la zone industrielle d'oued-smar, elle est limitée

Au nord par la voie ferroviaire

Au sud par une unité de Sonatrach

Au l'est par la société Alfreix

Au l'ouest par une entreprise de transport

2.1.4. Les processus de l'unité d'Oued Smar

2.1.4.1. Le processus de réalisation

La production des peintures dépend de ce processus, car c'est lui qui soutient la production, la commercialisation, la matière première et la qualité des produits. Pour que l'unité de production assure la bonne gérance elle a reconstituée le processus de réalisation en quatre processus : le processus d'achat et de commercialisation, de production, et de maintenance.

2.1.4.2. Le processus de soutien

Le processus de soutien et ramifie en cinq processus qui sont énuméré comme se suit : le processus de ressource humain, de sécurité, de planification, et de maintenance.

2.1.4.3. Les différents ateliers de l'unité

L'unité est composée de 4 ateliers

a) Atelier Bâtiment

Cet atelier est spécial pour la fabrication des peintures destinées à tous travaux en bâtiment extérieur, intérieur, vitrerie

L'ENAP dispose plusieurs types de produit adaptent à tous les travaux bâtiment qui repend à toutes exigences par exemples : BLANROC SUPER ; enduit préparé.....

b) Atelier carrosserie

Ou se fait la fabrication des peintures ayant des propriétés anticorrosives

c) Atelier Industrie

Spécifique à la fabrication des peintures destinées (équipements industrielles, véhicules industrielles, panneaux de signalisation routières)

d) Atelier des produits semi fini

Au niveau de cet atelier se fait la fabrication des produits semi fini qui sont des matières premières pour les ateliers citées avant.

2.2. Matériels et produits

2.2.1. Spécification des matières premières utilisées dans la synthèse du PVA

2.2.1.1. Acétate vinyle (AVM)

L'acétate de vinyle à température ambiante est un liquide incolore, fortement diélectrique, miscible à la plupart des solvants organiques mais pas avec l'eau.

On peut obtenir l'acétate de vinyle par trois méthodes à partir de l'acétaldéhyde et d'anhydride acétique, d'éthylène et acide acétique, et à partir d'acétylène et l'acide acétique.

Un azéotrope existe avec l'eau, de température d'ébullition à pression atmosphérique égale à 66°C et contenant 7.3 % d'eau en masse

L'acétate de vinyle non stabilisé polymérise en macromolécule linéaire suivant un mécanisme radicalaire ;

Il forme aussi des copolymères avec nombreux autres monomères tel que l'acrylate d'éthyl-2-hexyle (AE2H) sous l'action de radicaux libres à fin de produire le polymère poly acétate de vinyle. L'acétate de vinyle peut être stable soit par l'hydroquinone soit par un autre inhibiteur [16].

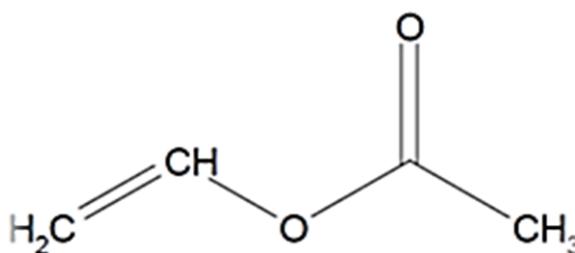


Figure 2.1 : Formule semi-développée d'acétate de vinyle.

2.2.1.2. L'acrylate d'éthyle-2-hexyle

L'acrylate d'éthyle-2-hexyle c'est un liquide incolore de mauvaise odeur, très toxiques, non volatil provoque facilement des réactions d'addition avec de nombreux composés organiques et inorganique avec un fort dégagement thermique ce qui lui permet d'être facilement polymérisable. En particulier, la vitesse de polymérisation des acrylates d'éthyle augmente très vite avec la température et les polymérisations de ces esters peuvent

Chapitre 2 : Partie expérimentale

devenir explosives si les masses en cours de polymérisation sont importantes. L'acrylate d'éthyle-2-hexyle est un produit d'une grande souplesse, d'emploi particulièrement adapté à la formation des copolymères de poly acétate de vinyle utilisés comme liants dans les peintures en émulsions [28].

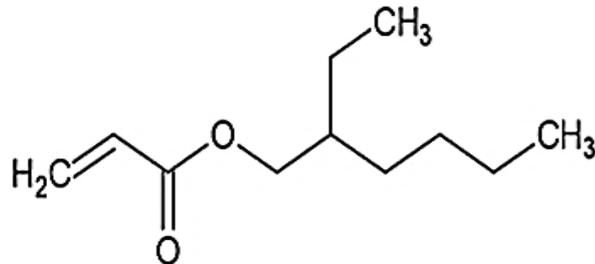


Figure 2.2 : Formule semi-développée d'acrylate d'éthyle-2-hexyle.

2.2.1.3. Acrylate de butyle

L'acrylate de butyle est un liquide incolore au-dessus de son point de solidification de -64°C (-83°F). La température de transition vitreuse de l'homopolymère est -54°C (-65°F). Il peut être homopolymérisé et copolymérisé avec d'autres monomères pour produire des polymères ayant des propriétés optimales pour votre application.

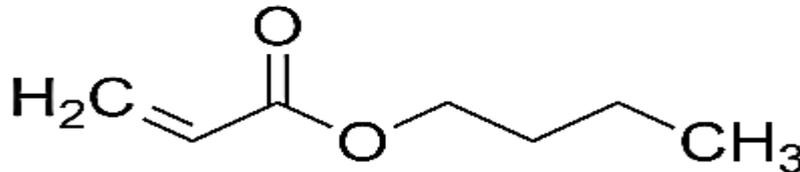


Figure 2.3 : Formule semi-développée d'acrylate de butyle.

2.2.1.4. Persulfate de potassium

C'est des cristaux blancs, inodores, il est utilisé comme un catalyseur dans la réaction de polymérisations, le persulfate de potassium joue le rôle d'un initiateur de la chaîne par sa décomposition en radicaux libres sous l'effet de la chaleur, il augmente aussi la vitesse de la réaction [29].

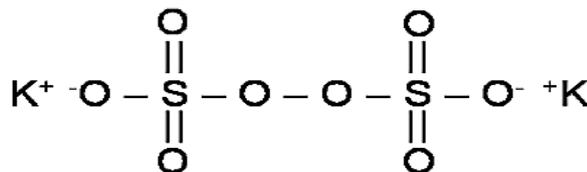


Figure 2.4 : Formule semi-développée de persulfate de potassium.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.2.1.5. Bicarbonate de sodium

C'est une poudre blanche inodore, est utilisé comme un régulateur de PH dans la préparation de l'émulsion est une base, son rôle principale est de neutraliser le milieu.

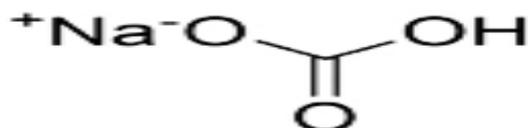


Figure 2.5 : Formule semi-développée de bicarbonate de sodium.

2.2.1.6. Hydroxyéthylcellulose

C'est un polymère non ionique, dérivé de la cellulose. C'est une poudre blanchâtre, sans odeur, sans saveur, elle se dissoute facilement dans l'eau froide ou chaude pour donner des solutions visqueuses, claires et lisses de caractère non ionique. Il est utilisé comme colloïde protecteur pour assurer une dispersion régulière des gouttelettes des monomères et empêcher leur coalescence pendant le processus de polymérisation. Il porte le nom commercial.

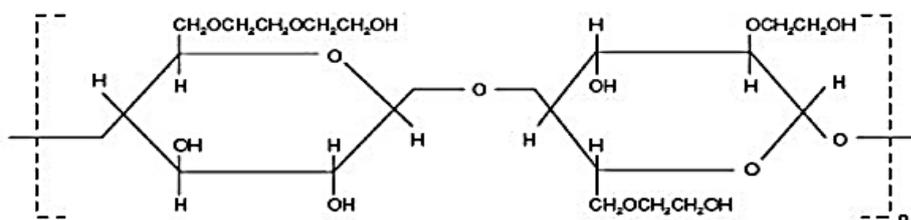


Figure 2.6 : Formule semi-développée du colloïde protecteur utilisé

2.2.1.7. Docusate de sodium

C'est un tensioactif anionique, il est utilisé comme agent émulsifiant et mouillant, c'est un liquide visqueux incolore avec une odeur caractéristique. Il porte le nom commercial ROPOL DSSM 70 NE.

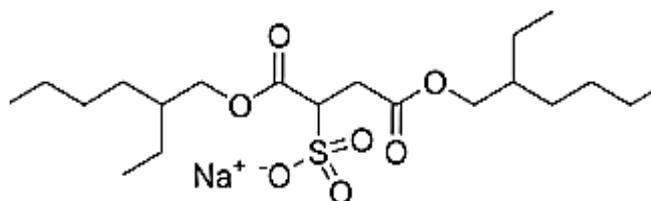


Figure 2.7 : Formule semi-développée de docusate de sodium.

2.2.1.8. Polyglycol éther d'alcool gras

C'est un co-tensioactif non ionique, il est utilisé comme agent mouillant et stabilisant lors de la synthèse de polymères en émulsion en particulier pour l'acétate de polyvinyle. Sa valeur HLB est de 16.5, il est sous forme de pastilles solides cireuses blanches. Il porte le nom commercial DISPONIL[®] OC 25.



Figure 2.8 : Formule semi-développée de DISPONIL[®] OC 25.

2.2.1.9. L'eau

L'eau joue le rôle de solvant pour certains composés et de milieu dispersant pour d'autres. C'est un solvant relativement bon marché et non polluant qui permet entre autre d'absorber la chaleur dégagée par les réactions.

L'eau utilisée pour préparer une émulsion doit être déminéralisée pour réduire sa dureté.

La dureté d'une eau représente le nombre total d'atome de « Ca » et « Mg » qu'elle renferme, la présence de ces dernières réduit l'efficacité des tensioactifs et l'amorceur de la réaction de polymérisation. C'est le milieu réactionnel, sa quantité dans le réacteur est 50%. La formule chimique de l'eau est H₂O.

2.2.2. Produits utilisés dans les méthodes du contrôle

- Bromate de potassium pur KBrO₃
- Bromure de potassium KBr
- Acide sulfurique 12N
- Xylène
- Eau distillée

2.2.3. Matériels et appareillages

- Une ampoule
- Burettes
- Un agitateur
- Un condenseur
- Un réacteur
- Densimètre
- Eprouvette 250 cc
- Bain thermostatique réglé a $20 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$
- Viscosimètre BROOKFIELD.
- Corps de mesure.
- Thermomètre.
- Coupelles en aluminium ou couvercles de boites $\frac{1}{4}$
- Etuve
- Balance analytique
- Dessiccateur
- pH-mètre.
- Bécher de 25cc.
- Fiole jugée de 1000 ml
- Erlenmeyers de 250 ml
- Pipettes 10cm^3 à 30cm^3
- Balance de précision 10^{-3}
- Mélangeur magnétique et barreau aimanté
- Microscope optique
- Appareil d'analyse thermogravimétrique de type TA instrument TGA Q 500
- Appareil ATR-FTIR PERKIN ELMER spectrum one.
- Diffractomètre des rayons X (DRX) modèle PANALYTICAL X-Pert PRO MRD.
- Machine d'essais mécaniques ZWICK 50KN (extensomètre)

2.3. Modes opératoires

2.3.1. Synthèse du PVA

2.3.1.1. Acétates de polyvinyle PVA

Ce sont les résines vinyliques dont la production est la plus importante. On les obtient en polymérisant l'acétate de vinyle monomère, liquide volatil, lui-même obtenu à partir de l'acétylène et l'acide acétique.

La grosse production des acétates de polyvinyle se fait sous forme de dispersions aqueuses, dont l'extrait sec est environ 50%. Des colloïdes protecteurs et des agents dispersants assurent la stabilité d'émulsion.

Ces dispersions se présentent sous la forme de liquides blanchâtres, plus ou moins visqueux et thixotropes. Au séchage, les particules de résines dispersées se soudent en un film continu et transparent. A la différence des solutions, cette pellicule n'est plus soluble dans l'eau.

L'acétate de polyvinyle a besoin d'être plastifié. On le fait de deux façons :

Plastification externe : on émulsionne un plastifiant classique (le plus courant est le phtalate de butyle) en même temps que l'on fait la dispersion de la résine. Le mélange est assez homogène et, au moment de la coalescence, résine et plastifiant forment un seul film. Cependant, le plastifiant a tendance à disparaître progressivement.

On préfère la plastification interne : le plastifiant est combiné, et non mélangé avec la résine sous forme de copolymère.

Les comonomères les plus courants sont : les maléates, les versatates, les propionates, l'acrylate de butyle, et l'éthylène, chacun amenant ses propriétés différentes.

Les dispersions varient au point de vue qualité, suivant la grosseur des particules dispersées (0.2 à 2 μ m) et la nature des agents dispersants. L'amélioration de la stabilité va parfois à l'encontre de la résistance chimique et mécanique du film [1].

Le comonomère en cours d'utilisation dans l'entreprise est l'acrylate d'éthyle-2-hexyle. Notre objectif est de comparer ce dernier avec le comonomère acrylate de butyle qui sera notre variable en deux milieux différents : l'eau dure et l'eau déminéralisée.

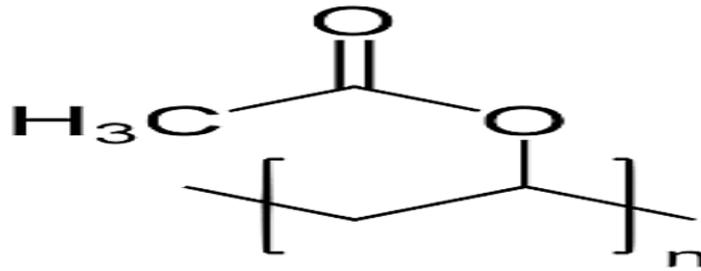


Figure 2.9 : Formule semi-développée d'acétate de polyvinyle.

2.3.1.2. Le procédé de fabrication de PVA

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse du latex à l'échelle du laboratoire est représenté par la figure suivante

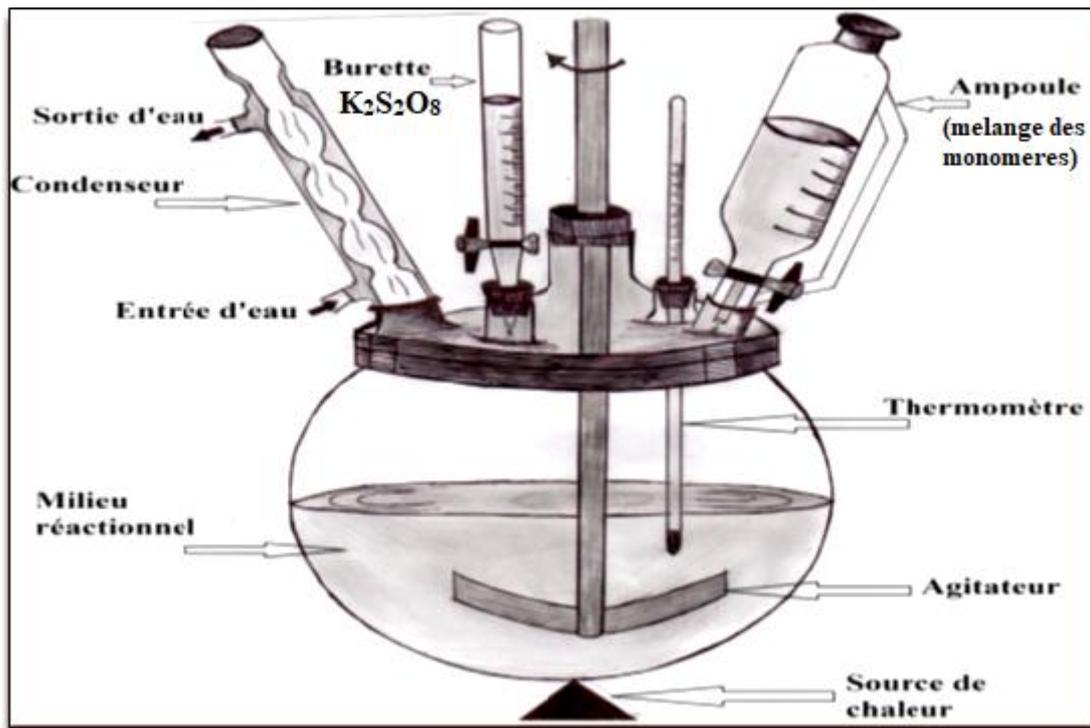


Figure 2.10 : Schéma représentatif du dispositif expérimental de la synthèse de PVA

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Le procédé de fabrication pour la préparation du PVA est semi continu, le monomère est incorporé dans le réacteur de façon contrôlée, afin d'obtenir une meilleure distribution.

L'émulsion vinylique se fait en deux étapes :

a) La première étape

Elle consiste à préparer la solution aqueuse. Dans un réacteur semi-continu muni sous agitation moyenne nous versons de l'eau à une température ambiante, lorsque la température de l'eau atteint 45°C nous ajoutons le colloïde protecteur, puis à une élévation de température qu'égalise à 50°C nous additionnons le régulateur de pH (bicarbonate de sodium)

Nous terminons cette étape par l'ajout des tensioactifs anionique et non ionique quand la température du milieu est d'environ 55°C.

b) La deuxième étape

Une fois la température de la phase aqueuse atteint 60°C nous ajoutons la première quantité de la solution de catalyseur (persulfate de potassium) est ajoutée pour amorcer la polymérisation ; lorsque la température atteint 65°C, 10% du monomère (AVM et acrylate d'éthyle-2-hexyle et/ou l'acrylate de butyle) sont ajoutés en petites quantités pour éviter la chute de température et l'apparition de mousse.

Quand les 10% de monomère sont terminés on augmente le chauffage jusqu'à 82°C à 86°C à cette température nous versons les 90% du monomères restants avec un débit constant pour avoir un temps d'addition d'environ 4 heures.

Pendant cette période nous ajoutons la solution de catalyseur en petite quantité toutes les 5 minutes, la température de mélange réactionnel est comprise entre 78 et 86°C.

A la fin de la réaction nous ajoutons la solution de catalyseur final et refroidir jusqu'à 45°C.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Tableau 2.1 : les taux des matières premières utilisées dans la polymérisation radicalaire de PVA en émulsion.

Les matières premières	Taux en masse (%)
Eau déminéralisée	54.55
Colloïde protecteur	1.4
Régulateur de pH	0.2
Tensioactif non ionique	0.8
Tensioactif anionique	0.1
Catalyseur de l'étape d'initiation	0.05
Catalyseur de l'étape de propagation	0.15
Catalyseur de l'étape de terminaison	0.06
Monomère AVM	36.9
Monomère acrylate d'ethyle-2-hexyle	X
Monomère acrylate de butyle	Y
Total	100

Tableau 2.2 : les différents taux des comonomères en masse dans chaque formule.

Formule	Formule de référence	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4
X (% en comonomère)	5.85 (100%)	4.39 (75%)	2.92 (50%)	1.46 (25%)	0.00 (00%)
Y (% en comonomère)	0.00 (00%)	1.46 (25%)	2.92 (50%)	4.39 (75%)	5.85 (100%)

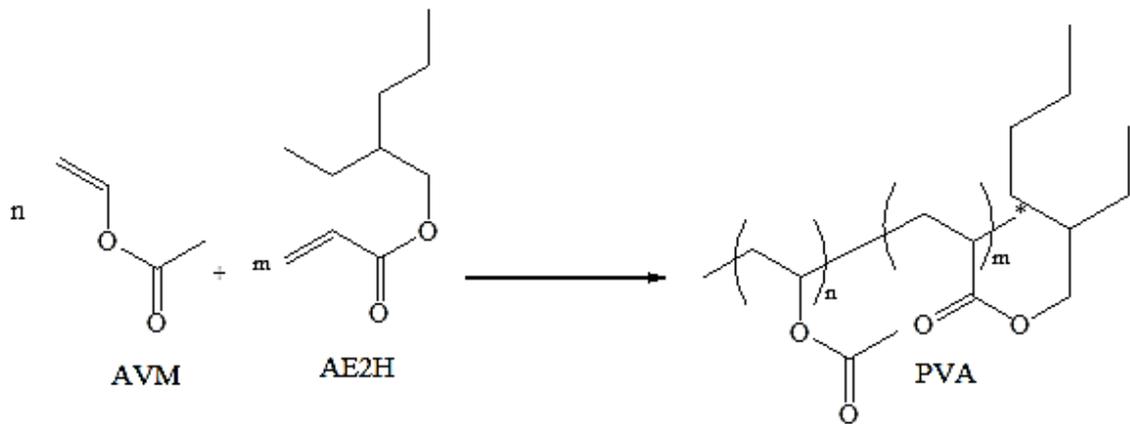


Figure 2.11 : Réaction de copolymérisation de formule de référence.

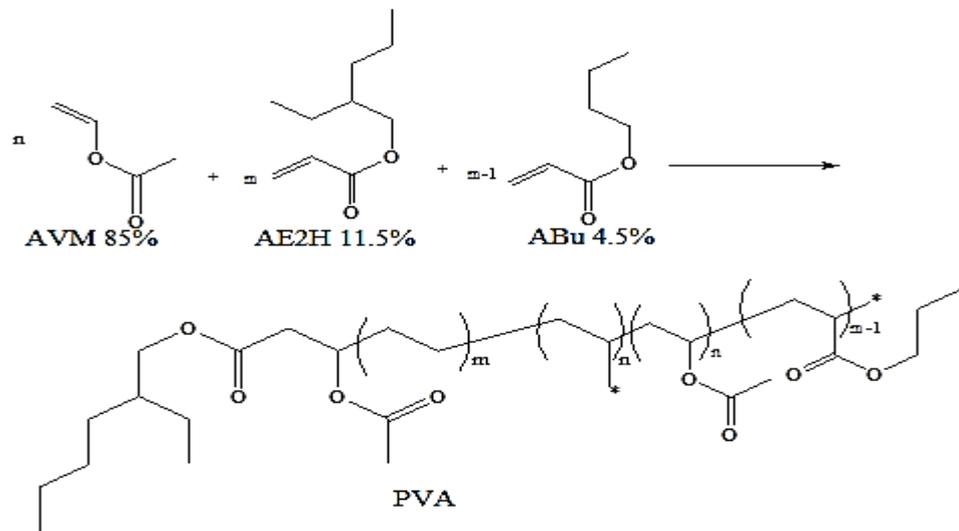


Figure 2.12 : Réaction de copolymérisation (formule 1).

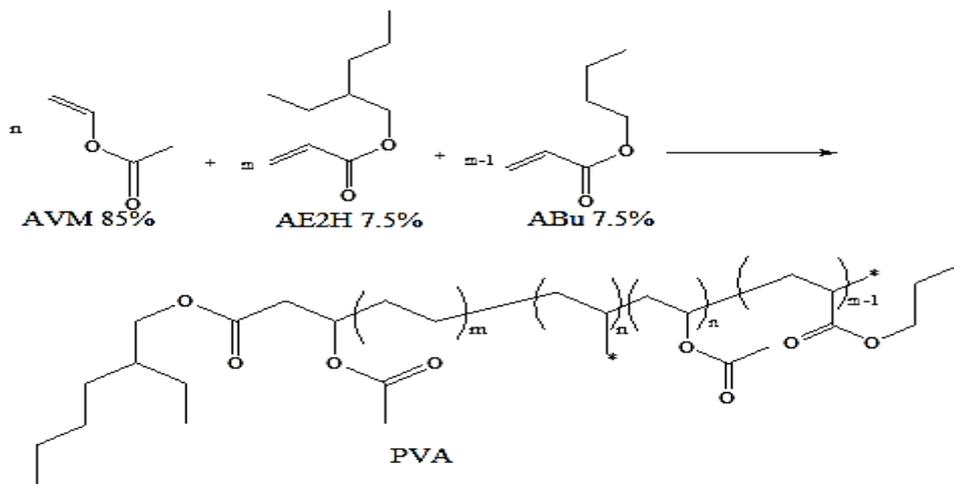


Figure 2.13 : Réaction de copolymérisation (formule 2).

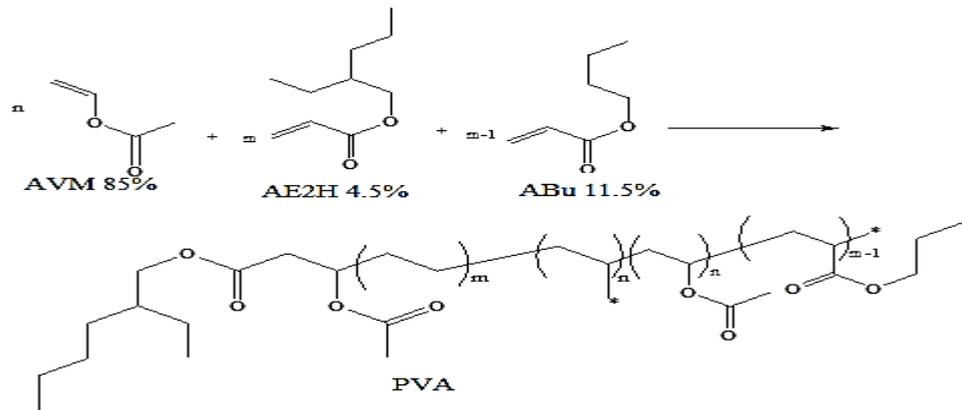


Figure 2.14 : Réaction de copolymérisation (formule 3).

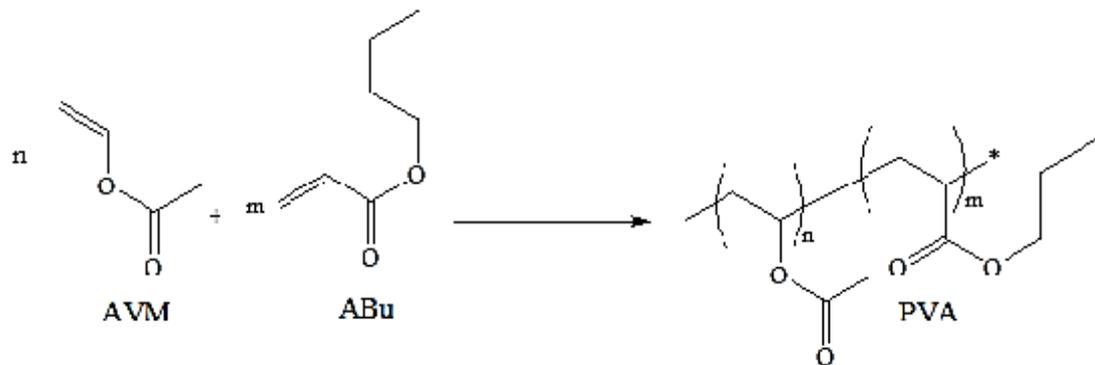


Figure 2.15 : Réaction de copolymérisation (formule 4).

2.3.2. Techniques du contrôle et d'analyse

Pour contrôler le PVA, les techniques expérimentales qu'on doit utiliser sont les suivantes :

- la densité,
- la viscosité
- L'extrait sec
- Le pH
- Le taux de monomère libre

Pour la caractérisation

- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- Diffraction des rayons X (DRX)
- Transformée de Fourier infrarouge (FTIR)
- Essai mécanique de traction

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Pour chacune de ces techniques on rappellera le principe de fonctionnement, ainsi que le mode opératoire

2.3.2.1. Méthode de contrôle de densité des liquides (densimétrie)

a) Objet

Cette méthode consiste à déterminer la densité des liquides au moyen d'un densimètre

b) Protocole expérimental

- Remplir l'éprouvette graduée environ jusqu'au trait indiquant un volume de 250cc.
- Choisir un densimètre en fonction de la densité présumée du liquide et l'introduire dans celle-ci
- Placer le tout dans le bain thermoplastique préalablement réglé à 20°C
- Lorsque la température du liquide a atteint 20°C ; noter la valeur indiquée sur le densimètre à la surface

c) Expression des résultats :

Comparer le résultat obtenu par rapport aux normes de densité des liquides à contrôler.

2.3.2.2. Méthode de contrôle de viscosité BROOKFIELD

a) Objet

Cette méthode consiste à mesurer la viscosité en poises au moyen d'un viscosimètre BROOKFIELD. Elle est déterminée à 20-25°C.

b) protocole expérimental

Il est bien entendu que pour les substances non-Newtoniennes, une série d'essais préliminaires soit faite afin qu'une vitesse et le plongeur soient choisis pour servir de référence à l'avenir. Il est proposé de choisir à cet effet une turbine qui donne une lecture maximum à la vitesse de l'appareil. Pour les substances thixotropiques et pseudo plastiques (dilatation et rhéopexie, structures rencontrées très rarement), il est conseillé de mesurer la viscosité à très grande vitesse afin d'arriver au palier de stabilité, la chute n'étant pas infinie).

Chapitre 2 : Partie expérimentale

- Mettre le viscosimètre de niveau.
- Lors de l'immersion de la turbine, l'incliner afin d'éviter l'incorporation d'air sous le disque.
- Une fois la turbine dans le fluide, la fixer à l'appareil, les arbres des plongeurs tournants N° 1-2 doivent être au moins 76mm de la paroi la plus proche du récipient : par contre, pour les plongeurs plus petits la paroi peut être plus près.
- Régler la hauteur du viscosimètre afin que la turbine soit immergée jusqu'à la saignée de l'arbre.
- Afficher la vitesse en tournant le bouton.
- Par l'interrupteur, mettre en fonction l'appareil.
- Après stabilisation de l'aiguille pour les structures thixotropiques et pseudo plastiques lire la graduation indiquée.

c) Expression des résultats

Pour les mesures faites à grande vitesse (50 et 100 tr/mn) se servir de la griffe 2 pour fixer l'aiguille. Arrêter le moteur et noter le chiffre en maintenant la griffe en position basse.

$$\mu = L * F$$

μ : Viscosité en poise à 20-25°C.

L : lecture sur le cadran.

F : Facteur (fonction du corps de mesure et de la vitesse).

2.3.2.3. Méthode de contrôle extrait sec à poids constant

a) Objet

Cette méthode consiste à déterminer l'extrait sec à poids constant des MP, SF, PF.

b) Principe

Déterminer l'extrait sec jusqu'à ce que deux pesées successives accusent une différence de moins de 5mg.

c) Protocole expérimental

Cette méthode est applicable dans les conditions suivantes :

- Température de l'étuve : $150^{\circ}\text{C}\pm 2$
- Temps : 1h jusqu'à poids constant
 - ✓ Peser la coupelle, soit M1
 - ✓ Peser environ 1,5 g à 1mg près de produit préalablement homogénéisé soit M2
 - ✓ Mettre la coupelle à l'étuve pendant au moins 1h.
 - ✓ Laisser refroidir dans le dessiccateur puis repeser soit M3.
 - ✓ Remettre à l'étuve 30° , laisser refroidir dans le dessiccateur et repeser soit M4.
 - ✓ Si $M3-M4 < 5\text{mg}$ l'opération est terminée.

c) Expression des résultats

Les résultats sont exprimés en faisant la moyenne sur deux essais à condition que ceux-ci ne diffèrent pas de plus de 2%.

$$ES = \frac{M3 - M1}{M2 - M1} \times 100$$

2.3.2.4. Méthode de contrôle pH des liquides

a) Objet

Cette méthode consiste à mesurer le pH des liquides.

b) Principe

Déterminer le pH des liquides à contrôler.

c) Protocole expérimental

- S'assurer que le pH-mètre a été étalonné.
- Plonger l'électrode sur environ 4 cm dans le liquide à tracer contenu dans un bécher.
- Agiter doucement puis laisser stabiliser pendant environ 1 mn.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

- Appuyer sur le commutateur "ON" lire la valeur du pH à la température indiquée par l'appareil.
- Rincer l'électrode avec de l'eau distillée et la ranger dans son étui.

c) Expression des résultats

Comparer le résultat obtenu de pH fixé.

2.3.2.5. Détermination du taux de monomères libres

a) Objet

Cette méthode permet de déterminer le résidu de monomère d'acétate de vinyle $\text{CH}_3\text{-COO-CH=CH}_2$ dans la dispersion de PVA.

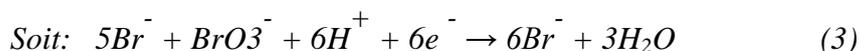
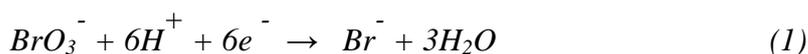
b) Principe

Cette méthode est basée sur la recherche de l'instauration par bromation.

On utilise une solution oxydante de bromure, bromate de potassium.

C'est la formation de Br_2 à partir de BrO_3^- en milieu acide qui conditionne l'ensemble de la réaction.

Les réactions maitresses sont :

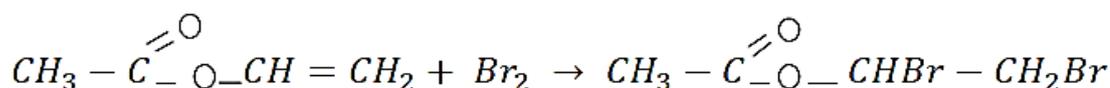


Réaction globale



Chapitre 2 : Partie expérimentale

Le brome Br_2 formé attaque l'insaturation de monomère :



c) Protocole expérimental

- Sécher 30 g de $KBrO_3$ pendant une heure à $150^\circ C$ puis refroidir dans un dessiccateur.
- Peser dans une fiole jaugée de 1000 ml 27.834 g de $KBrO_3$ et 130 g de KBr à 10^{-3} g près.
- Dissoudre les pesées dans 800 ml H_2O . Le $KBrO_3$ et le KBr se dissolvent lentement.
- Après dissolution, ajuster avec l'eau distillé jusqu'à la jauge de 1000 ml. Et garder la solution à l'abri de la lumière.
- Peser de 25-30 g de l'émulsion PVA à 10^{-3} près dans un erlenmeyer de 250 ml et diluer avec 50 ml de H_2O dissoudre en tournoyant.
- Additionner tout en tournoyant : 10 ml de H_2SO_4 12N puis 30 ml de xylène.
- Titrer en tournoyant vigoureusement avec la solution de $KBr / KBrO_3$ jusqu'à ce qu'une couleur crémeuse brune apparaisse qui persiste pendant 30 sec au moins.
- Déterminer le volume de $KBr/KBrO_3$ versé en ml.

d) Expression des résultats

La formule qui permet de calculer le taux de monomère libre est la suivante :

$$\% M.R = 10^2 \frac{86,09 V.N}{2 M}$$

V : volume de $KBr/KBrO_3$ versé en litre c'est-à-dire le volume de monomère libre qui réagit.

86.09 g/mol : masse moléculaire de l'acétate de vinyle.

M : Masse de l'émulsion PVA en gramme.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2 : il y a addition de 2 atomes de brome pour une molécule acétate de vinyle.

N : Normalité de la solution oxydante (mole d'électron par litre de solution mol/l).

$$N = \frac{6 \times 27,834}{167,004}$$

m=27.834g Masse de KBrO_3 dans la solution.

M=167.004g/mol masse moléculaire de KBrO_3 .

6 : Equivalents.

Si l'on exprime le volume versé de KBr/KBrO_3 en ml l'expression devient :

$$\% M.R = \frac{4,3.V}{M}$$

Les fabrications de dispersions cherchent toujours à maintenir ce taux de monomère résiduel en dessous de 0.5%.

2.3.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

a) Objet

C'est une technique dans laquelle la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée. L'instrument s'appelle un analyseur thermogravimétrique ou une thermobalance.

b) Principe

L'analyse thermogravimétrique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'étude des propriétés et du comportement thermiques des matériaux. Elle consiste à suivre dans le temps la perte de masse que subit l'échantillon en fonction de la température du chauffage jusqu'à sa dégradation totale, sous pression inerte ou oxydante. Elle permet aussi de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux « bruts de synthèse ».

c) Protocole expérimentale

L'étude de la stabilité thermique des PVA a été menée de 25°C à 600°C, à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique. avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, sous

Chapitre 2 : Partie expérimentale

courant d'azote. La figure 2.10 représente un schéma du principe de fonctionnement de l'ATG.

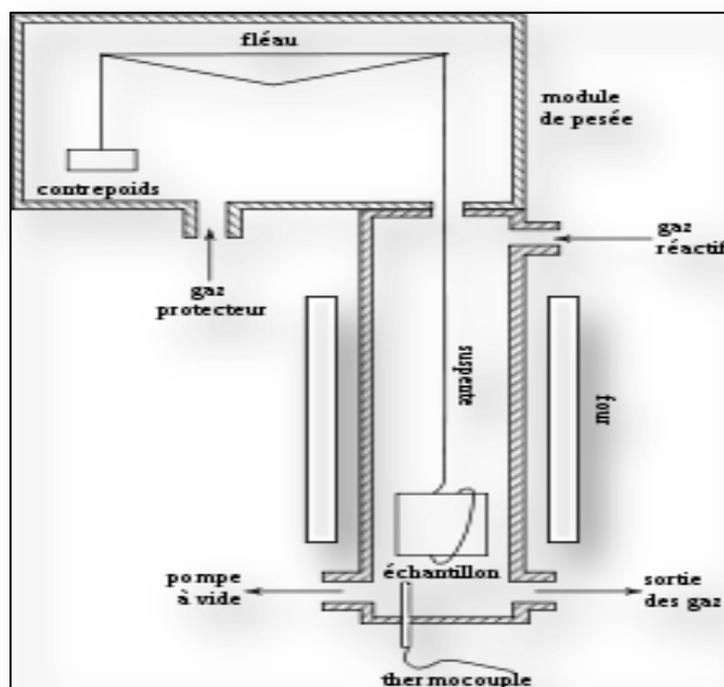


Figure 2.16 : Schéma du principe de l'ATG.

2.3.2.7. La spectroscopie en ATR (Réflexion Total Atténuée)

a) Objet

La spectroscopie ATR est une technique en spectroscopie infrarouge, ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

b) Protocole expérimental

En infrarouge, un faisceau de longueur d'onde compris entre 2.5 et 25 μm c'est-à-dire un nombre d'onde entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} traverse un échantillon. Selon la longueur d'onde et l'analyse, des transitions vibrationnelles peuvent être engendrées, ce qui a pour effet de faire vibrer les liens chimiques. Ceux-ci sont caractérisés par leur bande d'absorption relative à chaque liaison. Ainsi l'intensité du faisceau émis en fonction de la longueur d'onde permet d'obtenir un spectre de l'analyse.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

L'ATR se sert du phénomène de réflexion, lorsqu'un faisceau passe d'un milieu dense à un milieu moins dense la fraction du faisceau incident reflété augmente lorsque l'angle d'incidence devient plus grand. Au-delà d'un certain angle, la réflexion est complète (totale). Le milieu dense utilisé en ATR est un cristal d'indice de réfraction élevé. Le milieu moins dense est l'échantillon à analyser. Celui-ci est disposé sur le cristal et l'échantillon.

Lors delà pénétration du faisceau incident dans le cristal, celui-ci subit une réflexion total atténuée à l'interface entre le cristal et l'échantillon, avant d'être capté par le détecteur [30].

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} .

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- **Informations quantitatives**

L'intensité de l'absorption à un nombre d'onde donné est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons.

L'appareillage utilisé (PERKIN ELMER spectrum one) est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

La figure décrit le schéma d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice.

La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile.

Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

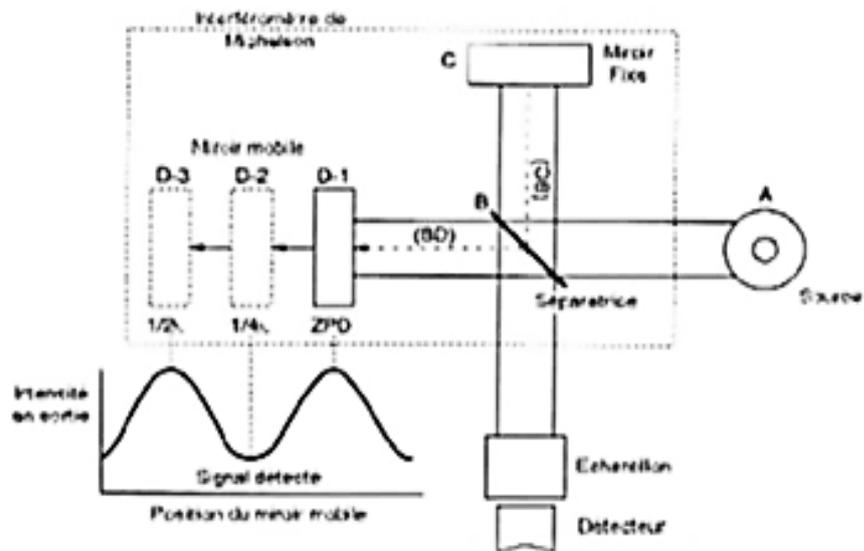


Figure 2.17 : Schéma d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.

2.3.2.8. Analyse de Diffraction des Rayons X (DRX)

a) Objet

La technique de diffraction des rayons X (DRX) est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des matériaux (structure cristalline ou amorphe).

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. C'est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons, qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. La DRX est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée. Toutefois, la matière amorphe diffuse des rayons X dans le cas où elle est partiellement cristallisée (elle contient des zones amorphes et des zones cristallines).

b) Protocole expérimental

La méthode la plus couramment utilisée dans les laboratoires de métallurgie est la méthode des poudres ou méthode de Debye-Scherrer qui a l'avantage d'être simple, nécessite peu de matériels tout en étant très efficace. Elle exige un échantillon poly-cristallin ou un échantillon finement broyé et aggloméré sous la forme d'une pastille.

On prépare l'échantillon sous la forme d'un film aplani dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. Cette méthode consiste à irradier un échantillon poly-cristallin avec un faisceau de rayons X monochromatique. À chaque phase cristalline correspond un spectre Debye et Scherrer bien défini qui constitue sa fiche d'identification. Il est donc facile d'identifier qualitativement une phase en se référant au fichier de spectres et en comparant le diagramme de diffraction obtenu aux diagrammes types indiqués sur les fiches.

L'appareillage est assez simple et permet une approche intuitive et visuelle de l'emploi des rayons X, il consiste en une table de rotation de l'échantillon (angle θ) et du détecteur (angle 2θ) par rapport au faisceau incident de rayons X. Cette source de rayon X doit être monochromatique.

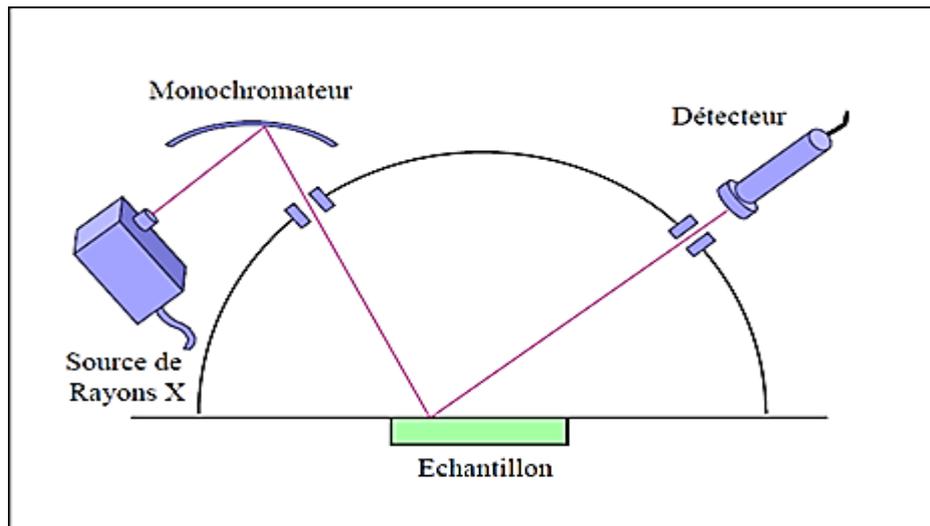


Figure 2.18 : principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X.

2.3.2.9. Essai mécanique de traction

a) Objet

L'essai de traction est l'un des plus utilisés pour caractériser le comportement mécanique d'un polymère. Il est simple de mise en œuvre et il permet d'accéder à des paramètres particulièrement importants, très largement utilisés dans la communauté industrielle pour qualifier les matériaux. Dans notre cas, on veut comparer le comportement mécanique des PVA synthétisés avec celui de polymère issu de la production.

b) Principe

L'essai de traction consiste à soumettre une éprouvette normalisée à un effort de traction et généralement jusqu'à sa rupture. Sauf indications contraire, l'essai est réalisé à température ambiante (20°C) sur une machine qui enregistre simultanément les efforts (F) et les allongements ($L-L_0$).

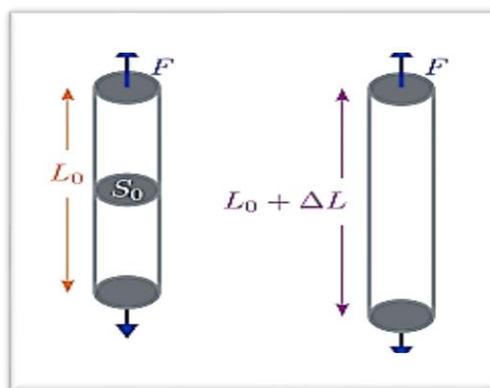


Figure 2.19 : principe de fonctionnement d'un essai mécanique de traction.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

c) Protocole expérimental

- Eprouvette au repos, $F=0$, allongement=0.
- On tire sur l'éprouvette avec une force F_1 qui entraîne un allongement e_1 .
- On supprime l'effort et l'allongement disparaît (cas où on nous sommes encore dans le domaine élastique du matériau)
- On tire avec une force plus importante F_2 qui entraîne un allongement e_3
- On supprime la force F_2 , mais l'éprouvette ne retrouve pas son état initial. (nous avons dépassé le seuil d'élasticité et sommes entrés dans le domaine plastique.). Il reste un allongement e_2
- On exerce à nouveau un effort de traction supplémentaire plus important que l'effort F_2 . Après avoir atteint un maximum, la force décroît et l'éprouvette s'amincit en un endroit (zone de striction), puis une rupture aura lieu. Après cette rupture, on mesure $e_4 = L_u - L_0$

d) Comportement du matériau en cours d'essai (formules)

- Limite apparente d'élasticité (Mpa) : R_e ou $R_{e_{0,2}} = F_e/S_0$
- Résistance à la rupture (Mpa) : R_r ou $R_m = F_m/S_0$
- Allongement (%) : $A\% = (L_u - L_0) \times 100/L_0$
- Module d'Young (Loi de Hooke) : Dans la zone élastique, l'effort (F) de traction est proportionnel à l'allongement ($L - L_0$)

Avec

- L_0 : Longueur initiale entre repères.
- L_u : Longueur ultime entre repères (après rupture de l'éprouvette et reconstitution de celle-ci en rapprochant soigneusement les deux fragments).
- S : Section initiale, c'est l'aire de la section droite de l'éprouvette avant la rupture.
- S_u : Section ultime, c'est l'aire de la section minimale après la rupture de l'éprouvette.
- F_m : La charge maximale supportée pendant l'essai.
- F_u : La charge ultime à l'instant de la rupture.
- F_e : La charge maximale dans la zone élastique.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.4. Résultats et discussion

La synthèse de copolymères de poly acétate de vinyle noté (PVA) à base des monomères acétate de vinyle (AVM) et acrylate d'ethyl-2-hexyl (AE-2-H) ou acrylate de butyle (Abu) par polymérisation radicalaire en émulsion, en présence d'un tensioactif non ionique (DISPONIL OC 25) et un autre anionique (ROPOL DSSM 70 NE) en solution aqueuse dont l'eau utilisée est de deux qualités différentes à savoir une eau de robinet dont la conductivité est de $986\mu\text{S}/\text{cm}$, et l'eau déminéralisée dont la conductivité est de $47\mu\text{S}/\text{cm}$. Les résultats ont montré des polymères de nature visqueuse, de couleur blanche et d'odeur caractéristique. La figure suivante confirme la bonne dispersion des gouttelettes de monomères et la stabilité de l'émulsion.



Figure 2.20 : Photographie au microscope optique (Grossissement x4)

2.4.1. Résultats de mesure de densité

Les résultats de la mesure de densité de PVA ont permis d'obtenir le tableau

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Tableau 2.3 : Résultats de la mesure de densité de PVA.

	Formule de référence	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4	Valeur exigée
Densité (avec eau déminéralisée)	1,039	1,067	1,060	1,067	1,060	1,065±0,005
Densité (avec eau de robinet)	1,060	1,060	/	/	1,070	

Les valeurs de la densité des différentes synthèses avec l'eau de robinet et l'eau déminéralisée sont similaires et comprises dans l'intervalle donné par la norme. On peut en déduire que ni le changement du milieu aqueux ni celui des proportions des comonomères ne peuvent influencer la densité du polymère.

2.4.2. Résultats de mesure de viscosité

Les résultats de mesure de viscosité absolue sont obtenus à l'aide d'un viscosimètre rotatif (BROOKFIELD) à une température de 20°C en Pa.s. Le tableau résume ces résultats.

Tableau 2.4 : Résultats de mesure de viscosité absolue.

	Formule de référence	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4	Valeur exigée
Viscosité (Pa.s) [avec eau déminéralisée]	8,3	6,0	8,2	6,8	6,0	7,0±1,0
Viscosité (Pa.s) [avec eau de robinet]	8,0	7,3	/	/	7,6	

Chapitre 2 : Partie expérimentale

On remarque, d'après les résultats, que la viscosité de polymère des différentes synthèses varie mais ne dépasse pas l'intervalle de la norme sauf pour la formule de référence et la formule 2 dans la synthèse avec l'eau déminéralisée. Il faut noter que malgré ceci, les produits issus de ces deux réactions ont un aspect visqueux et homogène.

2.4.3. Résultats du contrôle d'extrait sec

On appelle extrait sec le rapport à la masse initiale, exprimé en pourcentage, du résidu obtenu par chauffage jusqu'à masse constante, d'une certaine quantité de produit, dans des conditions expérimentales bien définies, en particulier à une température suffisante pour éliminer tous les éléments y jouant le rôle de produits volatils, sans toutefois entraîner une dégradation du produit étudié.

Les résultats du contrôle sont récapitulés dans le tableau

Tableau 2.5 : résultats du contrôle de l'extrait sec.

	Formule de référence	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4	Valeur exigée
Extrait sec % (avec eau déminéralisée)	48	49	49	48	50	50±1
Extrait sec % (avec eau de robinet)	49	50	49	48	51	

On remarque que l'extrait sec tend vers une valeur constante de 50±1% pour les différentes réactions. Nous signalons que l'erreur obtenue est dû essentiellement à la vaporisation qu'en a détectée lors de la manipulation.

On conclut que l'extrait sec est indépendant du type de monomère et/ou la nature de l'eau.

2.4.4. Résultats de mesure du pH

Les valeurs de pH mesurées sont résumées dans le tableau

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Tableau 2.6 : Les valeurs de pH mesurées de PVA des différentes formules.

	Formule de référence	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4	Valeur exigée
pH (avec eau déminéralisée)	4,4	4,48	4,42	4,35	4,36	4,50±0,5
pH (avec eau de robinet)	4,34	4,34	/	/	4,50	

Les valeurs de pH enregistrées montrent une nature acide et varient entre 4,34 et 4,50, des variations qui ne sortent pas de la norme exigée. L'analyse de ces résultats permet de déduire l'absence d'influence de la modification du comonomère et du milieu aqueux utilisés dans la synthèse sur les valeurs de pH.

2.4.5. Résultats de mesure du taux de monomères libres

Cette méthode est basée sur la recherche de l'insaturation de composé de monomère par bromation en utilisant une solution oxydante de bromure.

Tableau 2.7 : Variation de taux de monomères résiduels de PVA des différentes formules.

	Formule de référence	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4	Valeur exigée
Taux de monomères résiduels (%) [47 µS/cm]	0,40	0,38	0,34	0,42	0,30	≤0,50
Taux de monomères résiduels (%) [986µS/cm]	0,57	0,70	/	/	0,61	

Chapitre 2 : Partie expérimentale

On remarque que les taux de monomères résiduels dans les produits issus des réactions dont la phase aqueuse est l'eau de robinet dépassent la norme exigée, contrairement aux produits synthétisés avec l'eau déminéralisée.

On peut conclure que la nature de l'eau, le type et les proportions des comonomères utilisés influencent le taux de monomères résiduels présents dans le polymère.

Tableau 2.8 : Tableau récapitulatif des résultats des tests de contrôle sur les PVA synthétisés avec de l'eau déminéralisée.

Désignations	F référence	F 1	F 2	F 3	F 4	Norme
Densité	1,039	1,067	1,060	1,067	1,060	1,065±0,005
Viscosité (Pa.s)	8,3	6,0	8,2	6,8	6,0	7,0±1,0
Extrait sec (%)	48	49	49	48	50	50±1
pH	4,40	4,48	4,42	4,35	4,36	4,50±0,50
Taux de monomères résiduels (%)	0,40	0,38	0,34	0,42	0,30	≤0,50

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Tableau 2.9 : Tableau récapitulatif des résultats des tests de contrôle sur les PVA synthétisés avec de l'eau de robinet.

Désignations	F référence	F 1	F 2	F 3	F 4	Norme
Viscosité (Pa.s)	8,0	7,3	/	/	7,6	7,0±1,0
Extrait sec (%)	49	50	/	/	51	50±1
pH	4,50	/	/	/	4,34	4,50±0,50
Taux de monomères résiduels (%)	0,57	0,70	/	/	0,61	≤0,50

2.4.6. Résultats d'analyse thermogravimétrique ATG

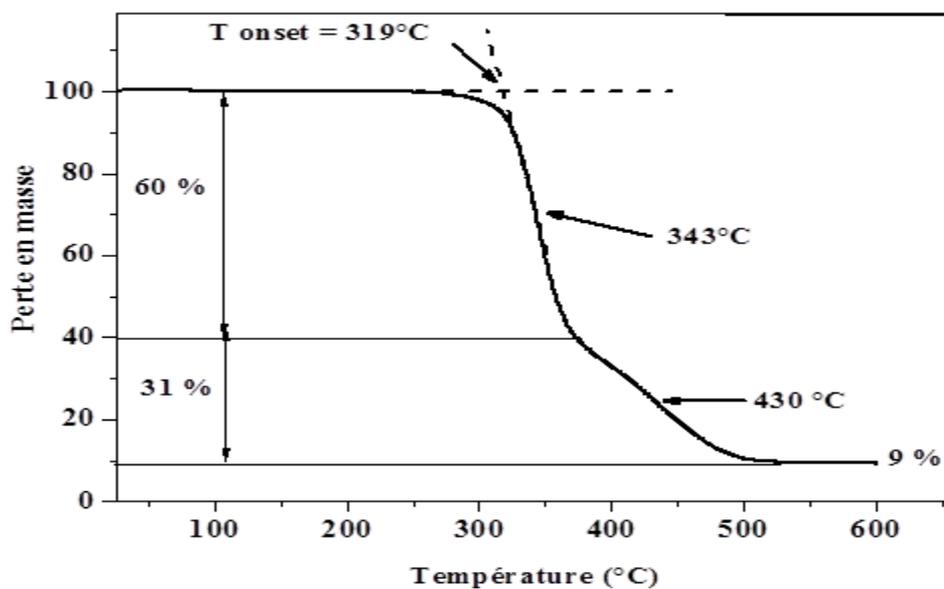


Figure 2.21 : Variation de la perte de masse en fonction de la température, du polymère PVA issu de la production (formule de référence).

Chapitre 2 : Partie expérimentale

A partir de ce thermogramme, on peut observer deux principales étapes de dégradation. La première étape se produit dans le domaine de température de 250 à 375°C. L'intersection des deux tangentes de la courbe représente la température de début de dégradation ($T_{onset} = 319^\circ\text{C}$). La température correspondante à la vitesse maximale de dégradation est déterminée approximativement à partir de milieu de palier et est localisée à 343°C . Dans cette étape, le matériau perd 60% de sa masse initiale.

Dans la deuxième étape de dégradation qui se situe dans un intervalle de température compris entre 375°C et 520°C , le matériau se dégrade plus lentement avec une vitesse maximale de dégradation aux alentours de 430°C et perd 31% de sa masse initiale.

Une masse résiduelle de 9% est formée à environ 520°C et est stable jusqu'à 600°C

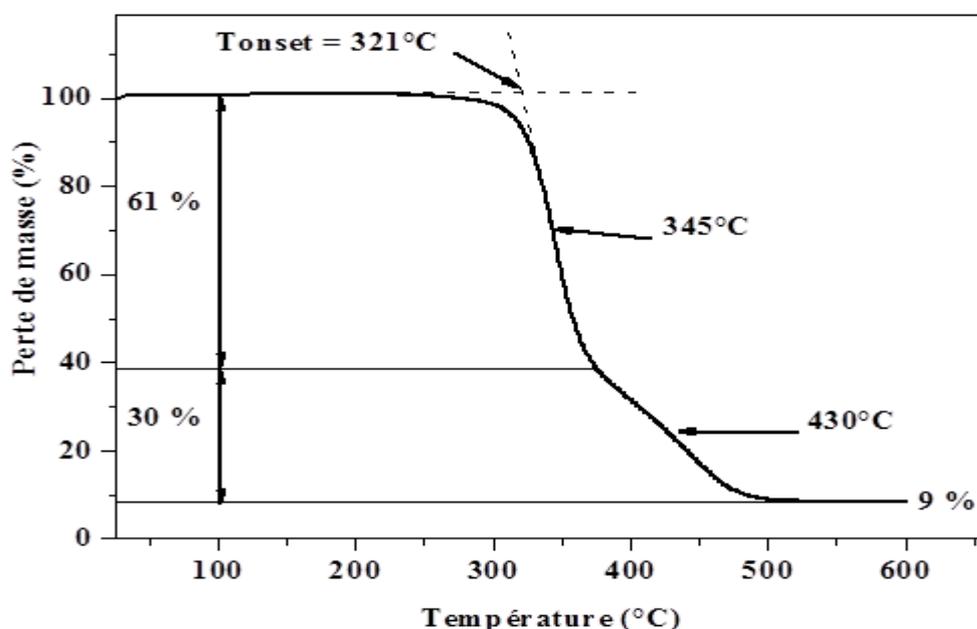


Figure 2.22 : Variation de la perte de masse en fonction de la température, du polymère PVA (formule 4).

Dans la figure précédente, deux étapes principales de dégradation sont notées aussi. La première étape se produit dans l'intervalle de température de 260°C à 375°C . Une chute de masse de 61% de la masse initiale de ce polymère est enregistrée dans cet intervalle.

La température de début de dégradation (T_{onset}) est localisée à 321°C alors que celle qui correspond à la vitesse maximale de dégradation (T_{max}) se situe à 430°C .

Chapitre 2 : Partie expérimentale

La deuxième étape de dégradation s'étale sur un domaine de température allant de 375 au 510°C avec une perte de masse de 30 % et une Tmax de 430°C. Notons que cette étape de dégradation prend fin avec un résidu d'environ 9 % à partir de la température de 510°C.

Tableau 2.10 : Récapitulatif des paramètres thermogravimétriques de PVA.

Formule	T onset (°C)	Intervalle d'étape 1 (°C)	T1 max (°C)	Perte de masse (%)	Intervalle d'étape 2 (°C)	T2 max (°C)	Perte de masse (%)	Résidu %
Formule de référence	319	250-375	343	60	375-520	430	31	9
Formule 4	321	260-375	345	61	375-510	430	30	9

2.4.7. Résultat d'étude par spectroscopie en ATR –FTIR

La figure suivante représente le spectre infra rouge du polymère PVA issu de la production, utilisé par l'Entreprise Nationale Algérienne de Peinture (ENAP).

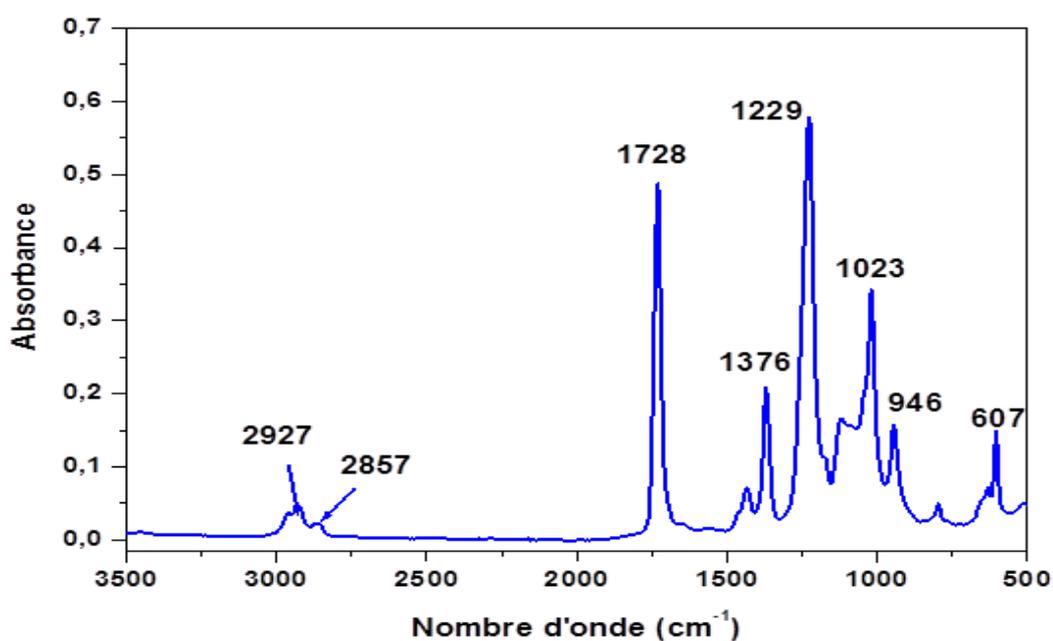


Figure 2.23 : Spectre ATR FTIR du PVA issu de la production.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

En plus des bandes relatives aux vibrations d'élongation des liaisons C-H asymétriques et symétriques localisées respectivement à 2927 cm^{-1} et 2857 cm^{-1} , l'examen du spectre ATR-FTIR du PVA a révélé l'existence de plusieurs bandes caractéristiques relatives aux groupements fonctionnels de ce polymère.

Ce polymère est essentiellement caractérisé par la bande de vibration propre aux groupements carbonylés de la fonction ester située autour de 1728 cm^{-1} .

- Une bande à 1590 cm^{-1} relative aux vibrations d'élongation du groupement (COO) de l'ester.
- Deux bandes à 1450 cm^{-1} et 1376 cm^{-1} relatives à la déformation angulaire des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ respectivement.
- Deux pics situés aux alentours de 1229 cm^{-1} et 1023 cm^{-1} caractérisant les vibrations de la liaison C-O-C asymétrique et symétrique respectivement.
- Un pic à 946 cm^{-1} caractérisant la déformation angulaire des liaisons -CH.

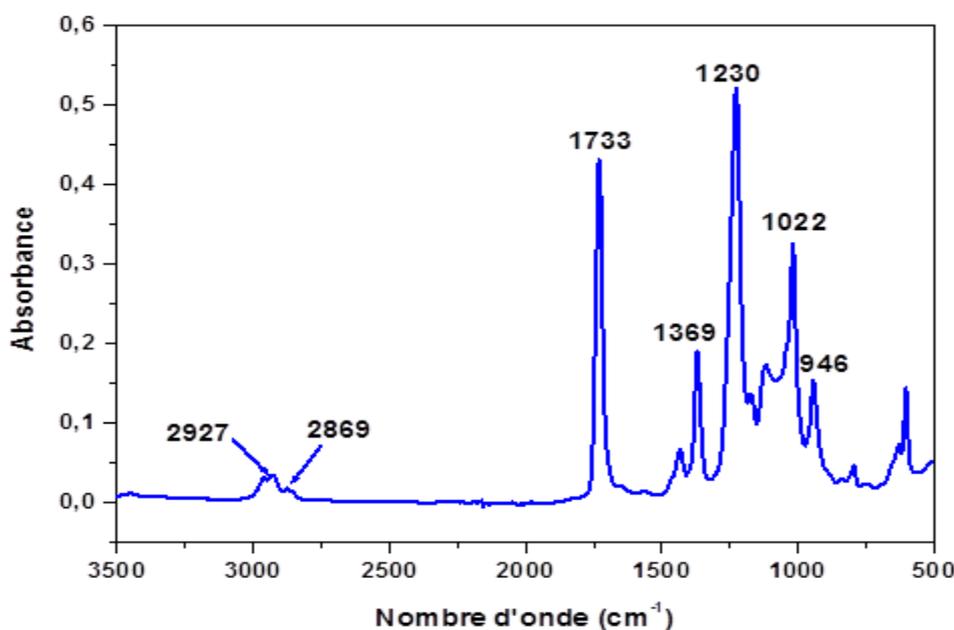


Figure 2.24 : Spectre ATR FTIR du PVA (formule 4).

A partir de ce spectre, on a relevé les mêmes bandes caractéristiques que celles notées pour le PVA issu de production (formule de référence) avec de légers déplacements. Ceci est dû à la similitude des groupements fonctionnels existant au sein des acrylates.

2.4.8. Résultat d'étude par diffraction des rayons X

Cette étude a pour but de déduire la structure du monomère obtenu si elle est amorphe ou cristalline, malgré les changements survenus.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

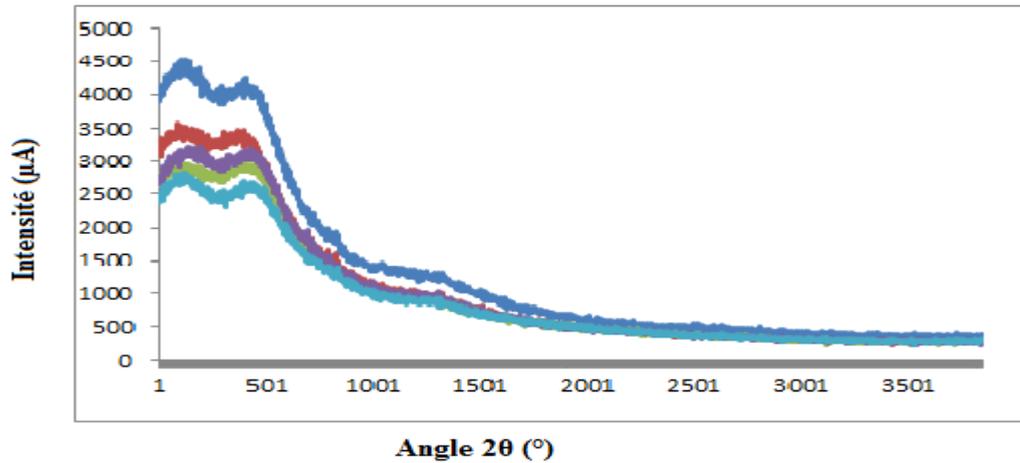


Figure 2.25 : diffractogramme des différents polymères synthétisés avec l'eau déminéralisée.

— Formule de reference — Formule 1 — Formule 2 — Formule 3 — Formule 4

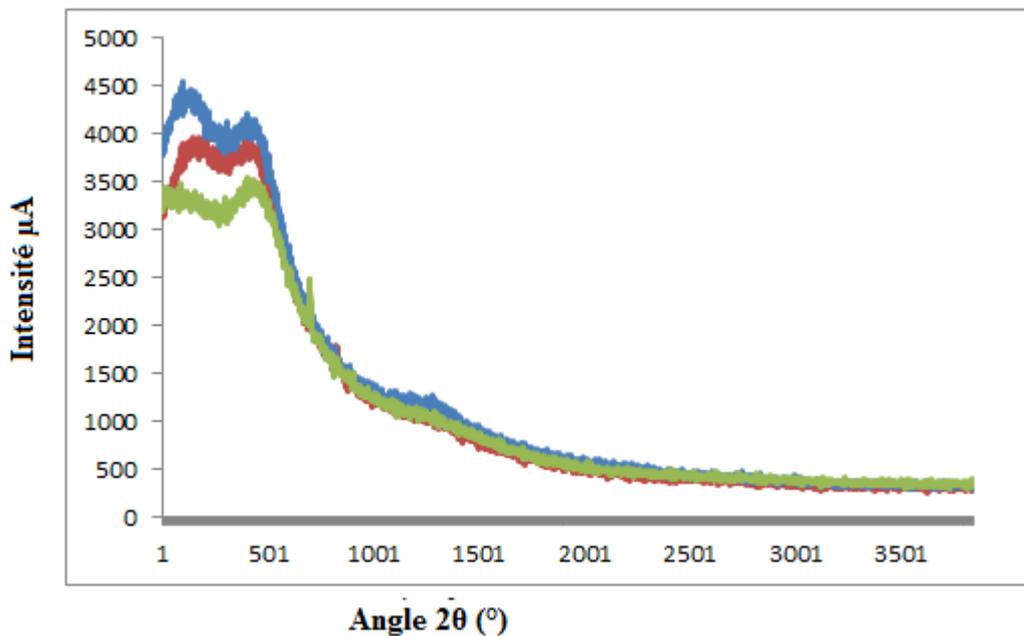


Figure 2.26 : diffractogramme des différents polymères synthétisés avec l'eau de robinet.

— Formule de reference — Formule 4 — Formule de reference (production)

A partir des deux figures, nous pouvons conclure que tous les polymères utilisés lors de ce travail ne présentent aucune diffraction des rayons X. Ils ne manifestent aucune cristallinité donc ils se trouvent dans leur état amorphe.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.4.9. Résultats de test mécanique de traction

Tableau 2.11 : Résultats de test mécanique de traction

		Formule de référence	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4
Avec eau déminéralisée	Force maximale (N)	3,59	13,27	17,06	13,23	10,79
	Module d'Young (MPa)	1,45	84,85	50,53	14,73	139,09
	Allongement à la rupture (%)	627,78	319,20	324,15	368,14	138,76
Avec eau de robinet	Force maximale (N)	9,00	/	/	/	10,53
	Module d'Young (MPa)	17,07	/	/	/	23,48
	Allongement à la rupture (%)	387,79	/	/	/	337,79

Les méthodes de distribution et de polymérisation et les compositions chimiques ont un effet considérable sur les propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, l'allongement à la rupture et la résistance aux tractions.

Cela peut être dû à la morphologie dispersée de manière homogène correspondant à la composition du copolymère. C'est-à-dire des régions riches en acrylate dispersées dans une matrice continue de copolymères riches en acétate de vinyle.

Il est à noter que les résultats montrent des variations dans les propriétés mécaniques. On observe que la résistance à la traction, le module d'Young et l'allongement à la rupture ont considérablement changé d'une forme synthétique à une autre.

Conclusion générale

La qualité du produit mis sur le marché est devenue une arme important pour la commercialisation du produit et par conséquent la survie de l'entreprise. Ce paramètre de qualité est aussi rigoureux dans le cas des peintures ou le liant constitue le cœur de celle-ci. Ce polymère utilisé comme liant dans la peinture doit obéir à des critères du contrôle strict. Dans cet axe, les liants synthétisés par copolymérisation radicalaire à partir de l'acétate de vinyle dans différentes qualités d'eau en émulsion avec respectivement l'acrylate d'ethyle-2-hexyle et l'acrylate de butyle.

Le taux de monomère résiduel a changé d'une valeur de 0.57% pour une réaction avec de l'eau de robinet pour les deux monomères proposés, jusqu'à 0.30% pour d'autres réactions avec de l'eau déminéralisée.

Le pH est pratiquement constant pour toutes les réactions et inclus dans la norme ($4,5 \pm 0,5$), car les quantités du monomère ainsi que celle de bicarbonate de sodium (régulateur de pH) ajouté sont constantes.

L'extrait sec est indépendant du type de monomère et/ou la nature de l'eau, car les résultats ont resté constants et inclus dans l'intervalle de norme ($50\% \pm 1\%$) pour chaque synthèse.

La viscosité du polymère n'a pas de corrélation directe avec la viscosité de la peinture finale, les latex de faible viscosité sont naturellement préférés pour une manipulation facile de la peinture.

La plasticité du liant synthétisé avec l'acrylate de butyle montre un comportement mécanique plus marqué que celui du PVA synthétisé avec de l'acrylate d'ethyle-2-hexyle.

Le test de thermogravimétrie a montré que la substitution du comonomère utilisé n'a pas affecté la stabilité thermique du polymère.

Les spectres ATR ont relevé les mêmes bandes caractéristiques pour chaque polymère avec de légers déplacements pour les différentes synthèses, ceci est dû à la similitude des groupements fonctionnels existant au sein de ces polyacrylates.

Les diffractogrammes ont confirmé que les polymères obtenus ne représentent aucune cristallinité, ils se trouvent dans leur état amorphe, et c'est ce qui est recommandé.

Ces résultats peuvent être améliorés en optimisant la qualité de l'eau utilisée pour l'émulsion en faisant varier la conductivité de cette dernière sans affecter la stabilité de l'émulsion.

Enfin, il est souhaitable d'essayer de modifier le comonomère utilisé comme plastifiant et surtout d'utiliser des dérivés d'acrylate de butyle.

Références bibliographiques

- [1] : P. GRANDO, Connaissance et application des peintures et vernis, LTSF, 2eme édition, Paris, (1954).
- [2] : S. DUQUESNEA, J. LEFEBVREA, R. DELOBELA, G. CAMINO, M. LEBRASA, G. SEELEYC, Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers, part 1: mechanism of degradation, Laboratoire procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels, UPRES EA 1040, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq Cedex, France
- [3] : N.SEMRANI, N.YASSA, mémoire de master : substitution et optimisation d'un catalyseur dans la synthèse de polymère PVA, USTHB 2014/2015.
- [4] : H.DAHMANE, mémoire de master : polymérisation en émulsion d'un polymère vinylique modifié avec VeoVa : étude comparative et application dans une peinture ; Université AMMAR TELIDJI, LAGHOUAT, 2010/2011.
- [5] : M. MEDKOUR, Polymères, Synthèse macromoléculaire, tome1, OPU, Alger, (1992).
- [6] : C. CHASSANIEUX, H. LEFEBVRE, S. PASCUAL, L'indispensable en polymères, Bréal Vasti-DUMAS, (2008).
- [7] : A. BOUDERT, voyage au cœur de la matière plastique, les microstructures des polymères, cnrs édition, (2013).
- [8] : P. COMBETTE, I. ERNOULT, physique des polymères, structure, fabrication, emploi, Québec, presses internationales polytechniques Hermann, (2005), p30.
- [9] : P. SIGWALT, chimie macromoléculaire, Macromoléculaire synthétique, Rueil Malmaison cedex, Paris, (1981), p193.
- [10] : H. HENNING KAUSCH, N. HEYNANS, C. JOHN PLUMMER, P. DECROLY, Matériaux polymères, propriétés mécaniques et physiques, principe de mise en œuvre, presses polytechniques romandes, (2001), p657.
- [11] : A. BOUHAFER, étude de la dégradation d'une peinture de carrosserie automobile mémoire de magister, université de Boumerdes, (2009).
- [12] : E. MARCHAL, polycondensation et polyaddition, Technique de l'ingénieur, traité plastique et composite, AM3042, (1987).

- [13] : J.MERCIER, E. MARECHAL, chimie des polymères, synthèses, réaction, dégradation, Louvain, presses polytechniques et universitaire romandes, (1993), p448.
- [14] : J.NKONGO, mémoire, les polymères dans l'industrie, université de DOUALA Cameroun 2005.
- [15] : P. GRABDO, P.PASTEUR, peinture et vernis, Ed Hermann, Paris, (1966).
- [16] : L. CALVARIN, technique de l'ingénieur, Acétate de vinyle, centre français d'exploitation, J6040, (1994).
- [17] : D. MIS, H. BRISTON, technologie des polymères, DUNODE, (1968).
- [18] : M. FONTANILLE, Y. GNANOU, chimie et physico chimie des polymères, Paris, DUNOD, (2010), p546.
- [19] : M. ASH, I.ASH, Encyclopedia of Plastics, polymers and resins, 4 vol, Chemical Publishing, New York, (1987).
- [20] : L. TESSIER, greffage de films organiques par polymérisation radicalaire électro-amorcé en milieu aqueuse dispersé, thèse de doctorat, l'université Pierre et Marie curie, (2009).
- [21] : Chomg-Shyan Chem Chih-Hung Lin Using a water insoluble dye to probe the particle nucleation loci in styrene emulsion polymerization [journal], Polymer, 1998, Vol40, page 139-147.
- [22] : A. LOVELLE Peter, S. EL-ASSER, emulsion polymerization and emulsion polymers, book, 1998.
- [23] : A. LUCIEN, agent de surface, technique de l'ingénieur, A7610, (1987).
- [24] : S. CHITOUR, physico-chimie des surfaces, OPU, Alger, (1992).
- [25] : C. CHITOUR, physico-chimie des surfaces, E.D.O.P.U, Alger, (1983).
- [26] : S. CHITOUR, chimie physique des phénomènes des surfaces, (1979).
- [27] : H. AZIRA, synthèse de tensioactifs par voie photochimique, thèse de doctorat, USTHB, (2007).

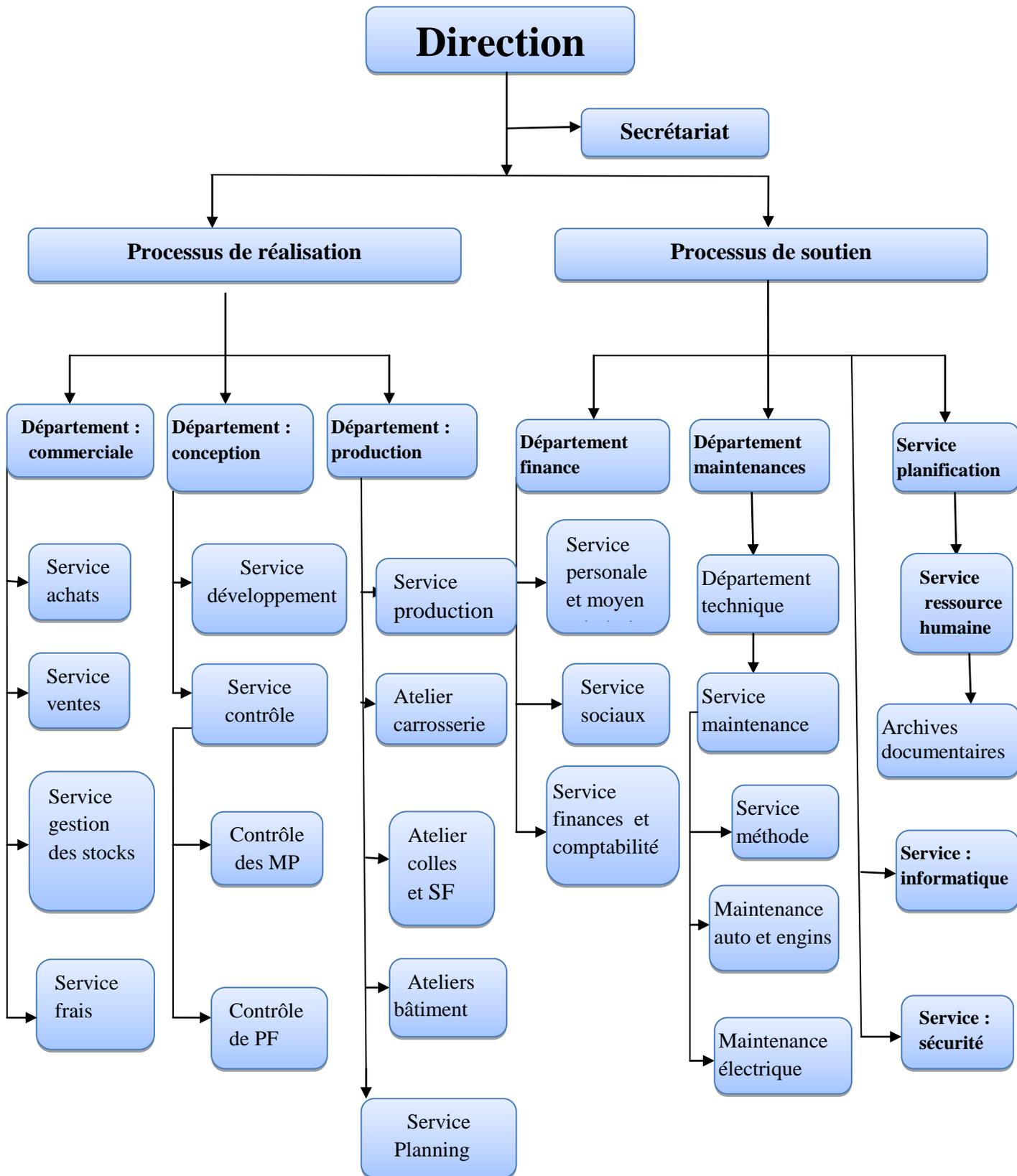
[28] : N. BURRICOND, Technique de l'ingénierie, Acrylate, centre français d'exploitation, J6105, (1993).

[29] : N. BOUNARD, D. LAFON, S. MIRAVAL, J.C. PROTOIS, O. SHNEIDER, fiche toxicologie, service technique et médicaux de l'institut national des recherches et des sécurités, (2006).

[30] : D.A. Skoog, Holler F.J, S.R. Crouch, Principles of instrumental analysis, 6th Edition, p.243-244.

Annexe

Organigramme général de l'unité d'OUED SEMAR :



Fréquences de vibrations et déformations angulaires des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques en FTIR.

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i>	2950-2850
	CH _x <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i> OH <i>déformation</i>	1050-1250
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650
	COO ⁻ <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300
	NH <i>déformation</i>	1650-1550
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Propriétés physico-chimiques des monomères utilisés :

Propriétés physico-chimiques	Acétate de vinyle	Acrylate d'éthyle-2-hexyle	Acrylate de butyle
Masse molaire	86.09 g.mol ⁻¹	184.3 g.mol ⁻¹	128 g mol ⁻¹
T° d'ébullition	72.70 °C	213.5 °C	148.8 °C
T° de fusion	-93°C	-90°C	-64°C
T° d'auto-inflammation	385°C	257°C	297°C
Point éclair (coupe ouverte)	-5°C	92°C	48°C
Point éclair (coupe fermée)	-8°C	71°C	39°C
Masse volumique à 20°C	932.6 kg.m ⁻³	0.878 g.cm ⁻³	0.894g.cm ³
Pression de vapeur à 20°C	120mbar	0.5 mbar	2.7 mbar
Viscosité dynamique à 20°C	0.43 mPa.s	1.7 mPa.S	0.9mPa.S
Enthalpie de vaporisation	345 KJ.mol ⁻¹	43.1 KJ.mol ⁻¹	38.1 KJ.mol-1
Enthalpie de polymérisation	89.1 KJ.mol ⁻¹	61.9 KJ.mol ⁻¹	77.8 KJ.mol-1
Solubilité de l'ester en eau	2,3%	0.01 g/100g	0.2 g/100g
Solubilité de l'eau dans l'ester	0,9%	0.14g/100g	0.7 g/100g
Limite d'explosivité dans l'air			
- Limite inférieure	2,6%	0.7 % vol	1.5 %
- Limite supérieure	13,4%	8.2% vol	2.1%

Propriétés d'eau de robinet et de l'eau déminéralisée :

Propriétés	Eau de robinet	Eau déminéralisée
Masse molaire	18 g.mol ⁻¹	18 g.mol ⁻¹
Enthalpie de fusion	6.01 KJ.mol ⁻¹	-
Capacité thermique	4.18 KJ.Kg ⁻¹	4.18 KJ.Kg ⁻¹
Conductivité	986µS/cm	47µS/cm

Propriétés physico-chimiques de catalyseur et de régulateur de pH :

	Persulfate de potassium	Bicarbonate de sodium
Formule moléculaire	$K_2S_2O_8$	$NaHCO_3$
Masse molaire (g/mol)	270,3	84
Point de fusion	Décomposition vers 100°C	Décomposition vers 120°C
Densité ²⁰	2,48	2,218
Solubilité dans l'eau	60g/l à 25°C	96g/1000g à 20°C
pH	5-8 à 1% en solution	8-8,6

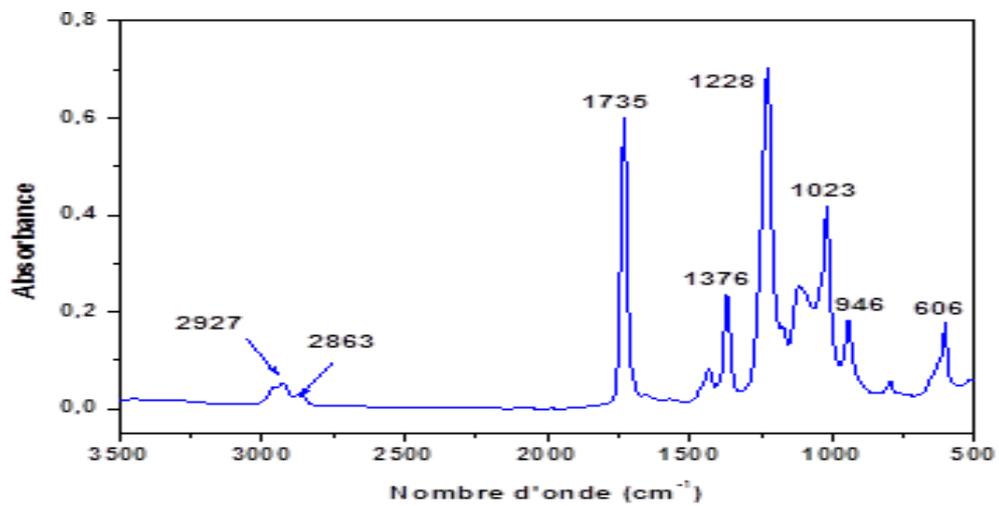


Figure 1 : Spectre ATR-FTIR de PVA (formule 1)

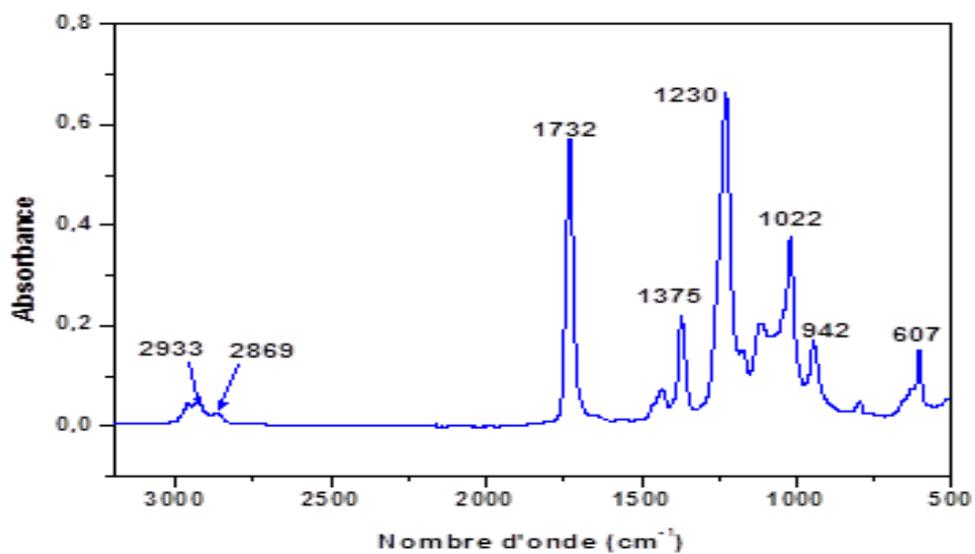


Figure 2 : Spectre ATR-FTIR de PVA (formule 2)

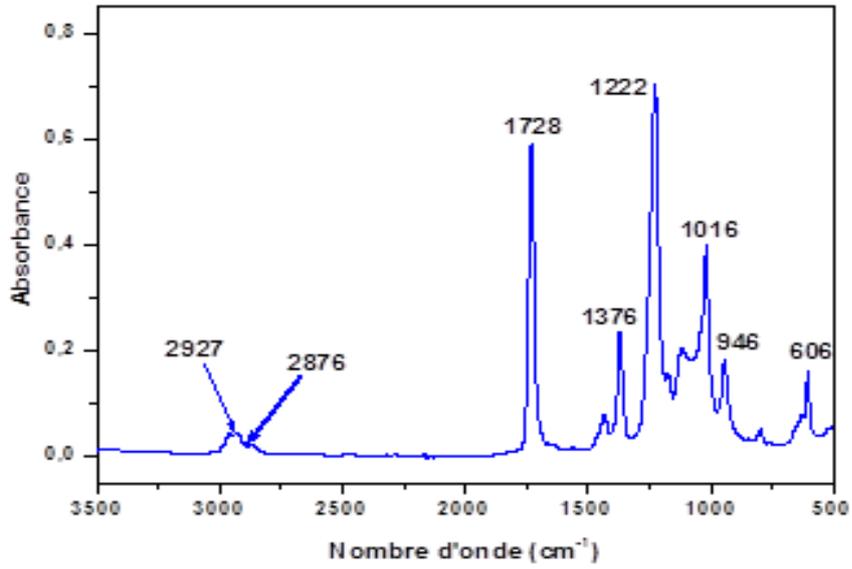


Figure 3 : Spectre ATR-FTIR de PVA (formule 3)

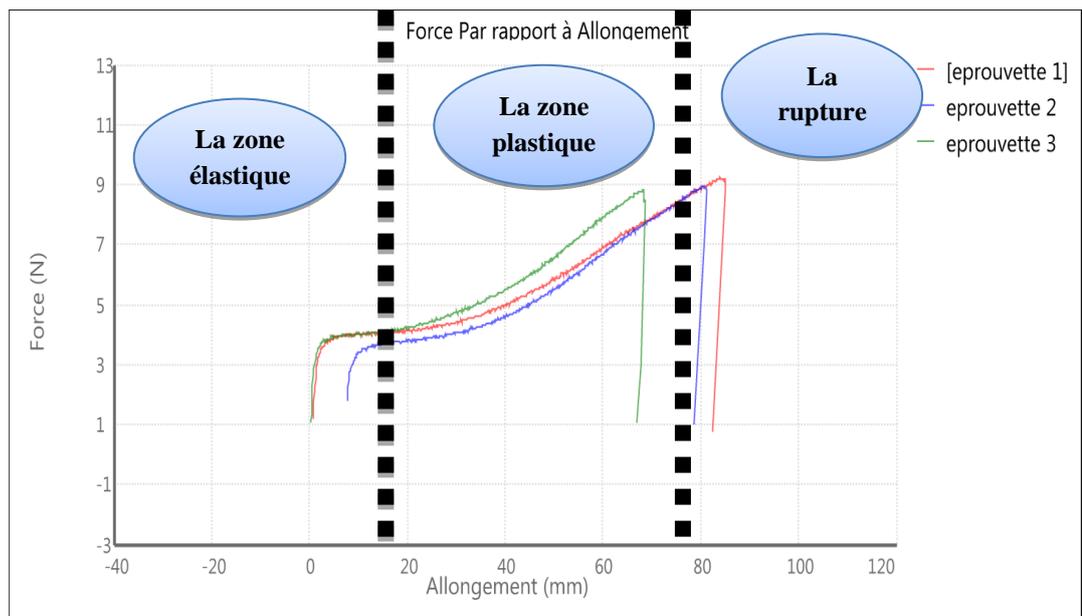


Figure 4 : Graphe de test de traction de PVA issu de production.

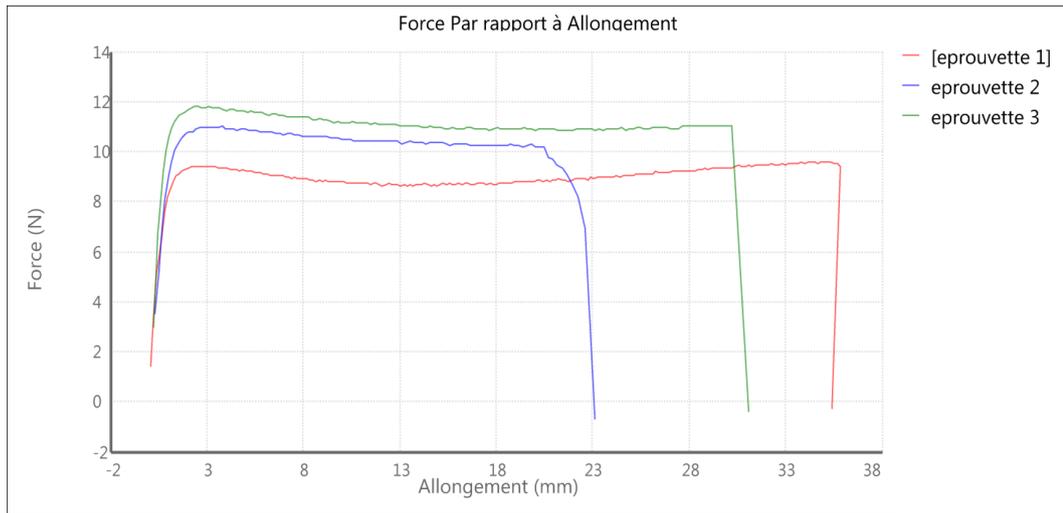


Figure 4 : Graphe de test de traction de PVA (formule 4).

Le procédé de fabrication de PVA

La technique de la polymérisation en émulsion permet de préparer un poly acétate vinyle PVA. Le processus de fabrication à l'échelle industrielle comporte (annexe 5) :

- Un réacteur.
- Cuve d'eau.
- Cuve des monomères.
- Cuve catalytique.
- Condenseur.
- Une dilueuse.

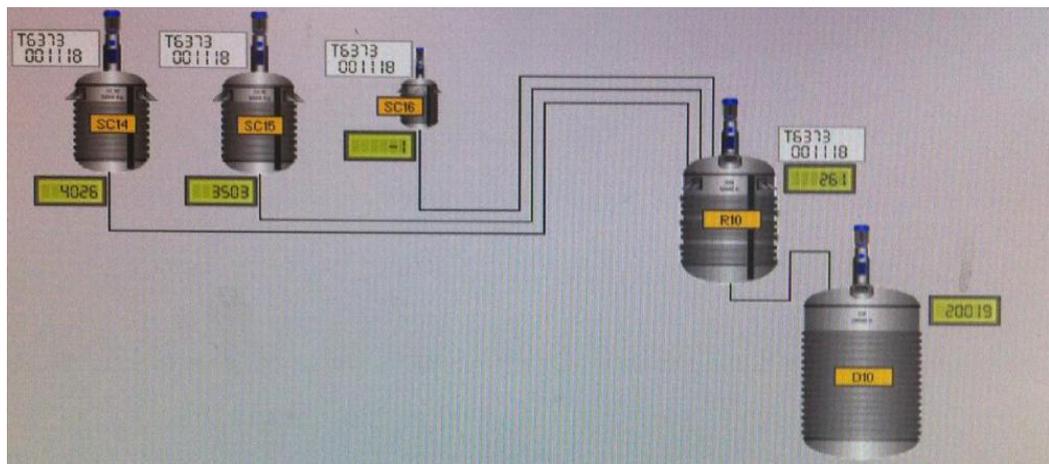


Figure 5 : Schéma représentatif des différentes cuves utilisées au cours de la polymérisation radicalaire de PVA à l'échelle industrielle.

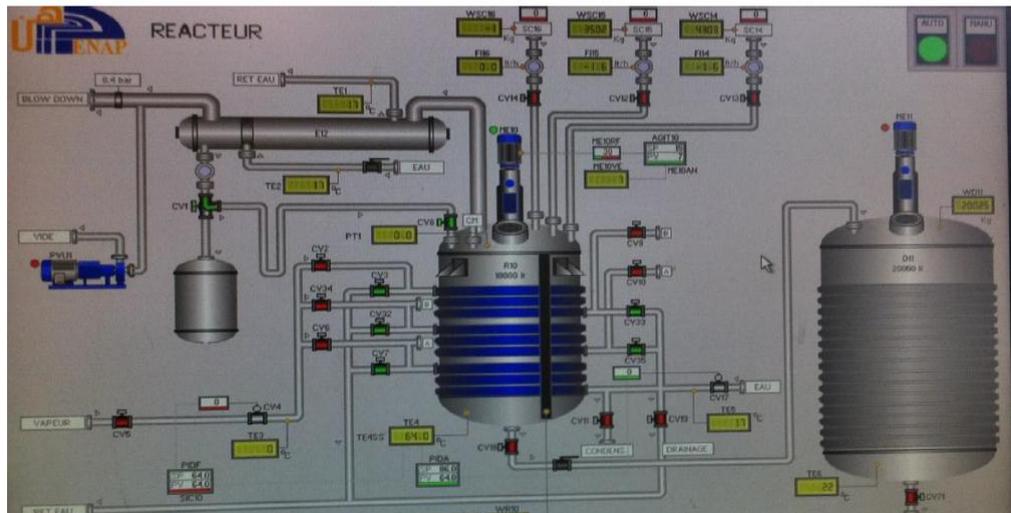


Figure 6 : Le procédé de la polymérisation radicalaire de PVA à l'échelle industrielle.

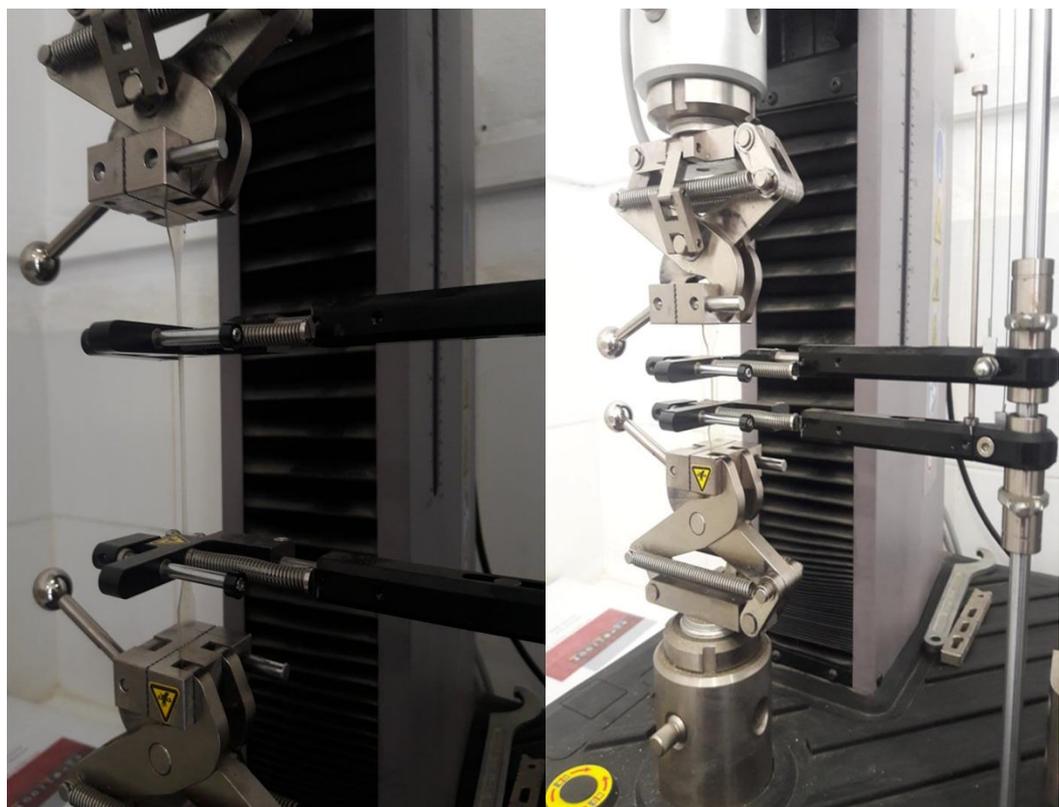


Figure 7 : Appareil de test mécanique de traction (extensomètre)



Figure 8 : Appareil ATR-FTIR



Figure 9 : appareil de DRX



Figure 10 : viscosimètre BROOKFIELD.