



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

Université 20 août 1955 -SKIKDA

Faculté de
Technologie
Département de
Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité: Génie Pétrochimique

Thème

L'effet de styrène allyl alcool sur les résines alkydes

Réalisé par :

- Laouachria Oussama
- Talbi Anis

Encadré par :

Mechati Fedia

Année Universitaire 2023/2024

REMERCIEMENT

Avant toute chose, nous remercions Dieu, le tout puissant, parce qu'il nous a donné la force et la patience.

Nous exprimons notre profonde gratitude et sincères remerciements à l'encadreur de ce travail, Dr. Mechaty fedia, pour son assistance et ses conseils pour assurer le succès de ce travail.

A Dr. Saadi Chahrazed, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de président de Jury.

A Dr. Boulahnech Samia, d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

À toute l'équipe du laboratoire d'analyse au niveau de l'entreprise de l'ENAP SOUK AHRAS En particulier :

Mr. Guéma hichem

Mr. Soukhel brahim

Mlle. Lahfaia Amel

Mr. Sahtout Houcem

Mes sentiments de reconnaissances et mes remerciements vont également à l'encontre de toute personne qui a participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

- A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de L'amour dont il ne cessent de me comble. Que dieu leur procure Bonne santé et longue vie.
- A toute ma famille, et mes chers amis, et mes chères équipes de l'entreprise Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce Mémoire soit possible, je vous dis merci.

Résumé :

Le but de ce travail est de modifier une résine alkyde par le styrène allyl alcool à base d'huile de soja en suivant un processus de fabrication précis. Avant de préparer la résine, l'analyse des matières premières est nécessaire. Nous avons également suivi la préparation du monoglycéride, considéré comme un produit semi-fini entrant dans la fabrication de la résine. La résine fabriquée a ensuite été soumise à diverses analyses pour en garantir la qualité. Les résultats obtenus démontrent que les matières premières utilisées et les produits fabriqués par l'entreprise respectent les normes requises.

Mots clés : résine alkyde, styrène allyl alcool, monoglycéride.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تعديل راتنج الألكيد باستخدام ستيرين اليل الكحول على اساس زيت فول الصويا وفقا لعملية تصنيع دقيقة. قبل تحضير الراتنج يتطلب تحليل المواد الخام. كما قمنا بمتابعة تحضير أحادي الجليسيريد الذي يعتبر منتجًا نصف نهائيًا يدخل في تصنيع الراتنج و بعد ذلك يتم إخضاع الراتينج المُصنَّع لتحاليل مختلفة لضمان جودته و تظهر النتائج المحصل عليها أن المواد الخام المستخدمة والمنتجات المصنعة من قبل الشركة تلي المعايير المطلوبة.

الكلمات المفتاحية راتنج الألكيد و ستيرين اليل الكحول و أحادي الجليسيريد.

Abstract

The aim of this work is to modify an alkyd resin with styrene allyl alcohol based on soybean oil by following a precise manufacturing process. Before preparing the resin, analysis of raw materials is necessary. We also followed the preparation of monoglyceride, considered as a semi- finished product used in the manufacture of resin. The manufactured resin was then subjected to various analyzes to guarantee its quality. The results obtained demonstrate that the raw materials used and the products manufactured by the company meet the required standards.

Keywords : alkyd resin, styrene allyl alcohol, monoglyceride.

Liste des Figure

Chapitre I : Généralité sur les Polymères	
Figure I.1 : Polymères linéaire.	4
Figure I.2 : Polymères ramifié.	5
Figure I.3 : Polymère réticulés.	5
Chapitre II : résine alkyde	
Figure II.1 : Préparation de Glycérophtalique.	15
Figure II.2 : schéma d'industriel de fabrication.	22
Chapitre III : Matériels et Méthodes	
Figure III.1 : Situation géométrique.	28
Figure III.2 : Stastique de l'année 2022.	29
Figure III.3 : Titrage de l'huile par le KOH.	30
Figure III.4 : méthode de mesure de densité par un hydromètre.	31
Figure III.5 : Echelle de GARDNER.	32
Figure III.6 : Appareil de point de trouble.	33
Figure III.7 : Tube congelé avec le thermomètre.	34
Figure III.8 : Appareil de mesure de point de fusion (Fusion- mètre).	35
Figure III.9 : phénomène de réfraction /réflexion.	36
Figure III.10 : Réfractomètre Abbe.	37
Figure III.11 : Montage de la synthèse du polyester (résine alkyde).	37
Figure III.12 : Solubilité de la monoglycéride.	38
Figure III.13 : Viscosimètre de GARDNER.	39
Figure III.14 : Balance et Pycnomètre.	40
Figure III.15 : Disperseur des particules.	42
Figure III.16 : Viscosimètre Coupe Ford.	43
Figure III.17 : Jauge North+Raclette.	44
Figure III.18 : jauge graduées en micromètre.	45
Figure III.19 : Mesure de ES des trois peintures.	45
Figure III.20 : Brillance mètre.	46
Figure III.21 : Application du peintures sur un papier contraste.	46
Figure III.22 : Jauge d'épaisseur de film.	47
Figure III.23 : Peigne pour mesurer l'adhérence et papier contraste.	47
Figure III.24 : Test d'adhérence sur un papier contraste.	47
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	

Figure IV.1: Différentes étapes de formation du mono glycéride.	51
Figure IV.2 : Courbe de l'évolution du viscosité et l'indice d'acide en fonction du temps de la résine référence.	52
figure IV.3: Courbe de cuisson de la résine référence en fonction du temps.	53
Figure IV.4 : Courbe de l'évolution du viscosité et l'indice d'acide en fonction du temps de la résine modifié d'essai 01.	54
Figure IV.5 : Courbe de cuisson de la résine modifié en fonction du temps essai 01.	55
Figure IV.6 : Courbe de l'évolution du viscosité et l'indice d'acide en fonction du temps de la résine modifié d'essai 02.	56
Figure IV.7 : Courbe de cuisson de la résine modifié en fonction du temps essai 02.	56
Figure IV.8 : Courbe de l'évolution du viscosité et l'indice d'acide en fonction du temps de la résine modifié d'essai 03.	57
Figure IV.9 : Courbe de cuisson de la résine modifié en fonction du temps essai 03.	58

Liste des Tableaux

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Tableau III.1 : Composition de la peinture. 42

Chapitre IV.1 : Résultats et Interprétations

Tableau IV.1 : Normes de l'huile de soja. 50

Tableau IV.2 : Normes de (Penta-erythritol – L'anhydridephtalique – Styréne allyl alcohol). 50

Tableau IV.3 : Normes de (xyléne – white spirit). 51

Tableau IV.4 : les normes d'une résine alkyde longue en huile. 52

Tableau IV.5 : Résultats de la caractérisation de la résine référence en fonction du temps. 52

Tableau IV.6 : l'évolution de température en fonction du temps. 53

Tableau IV.7 : Résultats de la caractérisation de la résine modifié (essai01) en fonction du temps. 54

Tableau IV.8 : Résultats de la caractérisation de la résine modifié (essai02) en fonction du temps. 55

Tableau IV.9 : Résultats de la caractérisation de la résine modifié (essai03) en fonction du temps. 57

Tableau IV.10 : Résultats des résines synthétisées. 58

Tableau IV.11 : comparaison entre les Résultats de caractérisations physico-chimiques des deux peintures différentes. 59

Tableau IV.12 : les résultats de brillance. 59

Tableau IV.13 : les résultats de séchage. 59

Liste d'abréviation :

SAA : styrène allyl alcool

ENAP : entreprise nationale des peintres

IA : indice d'acide

VG : viscosité gardnaire

ES: extrait sec

BMI : Bismaleimide

PTFE : polytétrafluoroéthylène

PVDF : polyvinylidène

PVC : chlorure de polyvinyle

PP : polypropylène

PS : polystyrène

TMPT : triméthyloprpane

SOMMAIRE

Introduction général.	1
Chapitre I : Généralité sur les Polymères	
I. Introduction.	4
I.1 Définition.	4
I.2 Architecture macromoléculaire.	4
I.2.1 Polymères linéaires.	4
I.2.2 Polymères ramifiés.	5
I.2.3 Polymères réticulés.	5
I.3 Différent type de polymères.	5
I.3.1 homopolymère.	5
I.3.2. Copolymères.	5
I.4 Les grandes familles des polymères synthétiques.	6
I.4.1 Les thermoplastiques.	6
I.4.2 Les thermodurcissables.	6
I.4.3 Les élastomères ou caoutchoucs.	7
I.5 Application des polymères.	7
I.6 Production des polymères.	8
I.7 La polymérisation.	9
I.7.1 Les types de la polymérisation.	10
I.8 L'estérification.	13
Conclusion.	13
Chapitre II : résine alkyde	
II. Introduction.	15
II.1 Définition.	15
II.2 La longueur en huile.	15
II.2.1 Longs en huile.	15
II.2.2 Moyennes en huile.	16
II.2.3 Courtes en huile.	16
II.3 Composition d'une résine alkyde.	16
II.3.1 Nature d'huiles et d'acides gras.	16
II.3.2 Nature des polyacides.	17
II.3.3 Nature des polyols.	18

II.4 Etapes de fabrication de la résine.	20
II.4.1 Préparation de la mono glycéride.	20
II.4.2 Formation de polyester : estérification.	21
II.4.3 Dilution.	22
II.5 Méthodes d'obtention des résines alkydes.	23
II.5.1 Méthode par fusion(ou en masse).	23
II.5.2 Méthode azéotropique.	23
II.6 Résine alkyde modifiée par SAA (Styrène Allyl Alcool).	23
II. Conclusion.	24
Chapitre III : Matériels et Méthodes	
III. Introduction.	27
III-1 Présentation de l'entreprise ENAP.	27
III.1.1 Historique.	27
III.1.2 Objet Social.	27
III.1.3 Présentation de l'UPSA (unité de production de SOUK AHRAS).	27
III-2 Analyses physicochimiques de la matière première.	29
III.2.1 Analyses physicochimiques de l'huile de Soja.	30
III.2.2 Analyses physicochimiques du penterythritol et styrène allyl alcool.	34
III.2.3 Analyses physicochimiques de l'anhydride phtalique.	35
III.2.4 Analyses physicochimiques du xylène et white-spirit.	35
III-3 Synthèse des résines alkyde.	37
III-4 Contrôle de qualité du résine alkyde modifié par styrène allyl alcool.	38
III.4.1 Contrôle de la viscosité des résines alkydes.	39
III.4.2 Contrôle de la densité des résines alkydes.	39
III.4.3 Contrôle du taux d'extrait sec.	40
III.4.4 Détermination de l'indice d'acide de la résine au cours de la cuisson.	41
III-5 Formulation des peintures.	41
III.5.1 Mode opératoire pour la formulation des peintures.	43
III.5.2 Contrôle final de la peinture.	43
III. Conclusion.	48
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	
IV. Introduction.	50
IV-1 Résultats des Analyses physicochimiques de la matière première.	50
IV.1.1 Huiles de soja.	50
IV.1.2 Penta-erythritol et L'anhydridephtalique et Styrène allyl alcool.	50

IV.1.3 Xylène et White spirit.	51
IV-2 Résultats d'analyse de la résine alkyde modifiée par styrène allyl alcool.	51
IV.2.1 Résultats d'analyse du mono glycéride.	51
IV.2.2 Résultats de la caractérisation de la résine alkyde modifiée par SAA.	52
IV-3 Résultats de caractérisation physicochimique de la peinture.	59
IV. Conclusion.	60
Conclusion général.	61
Références bibliographique.	62

Introduction générale

La résine alkyde est une sorte de résine polyester synthétique créée par la réaction de polycondensation des polyalcools et des acides dibasiques puis modifiée par des huiles ou d'acide gras. Aujourd'hui les alkydes conventionnels sont largement utilisés et grâce à leur structure chimique appropriée. Les propriétés des alkydes peuvent être améliorées. Tandis que des alkydes résines modifiés de façon différente peuvent être produits avec de nouveaux designs.

Les résines alkydes modifiées aux huiles sont obtenues par polycondensation d'un polyacide ou d'un anhydride phtalique en présence d'un agent modificateur, dans ce cas en utilise le styrène allyl alcool le but de ce travail est d'améliorer les caractéristiques de la résine alkyde. Ces améliorations nous apparaissent dans la peinture [1].

Les résines alkydes, souvent utilisées dans les peintures, peuvent offrir plusieurs avantages dans les peintures. Elles fournissent une couche protectrice durable qui résiste à l'humidité, prolongeant ainsi la durée de vie des peintures. De plus, elles peuvent offrir une bonne adhérence et une finition lisse, ce qui facilite le mouvement des peintures.

Les résines alkydes modifiées sont également connues pour leur capacité à sécher rapidement, ce qui permet un temps de séchage plus court pour les peintures, réduisant ainsi les temps d'attente entre les couches de peinture. Leur résistance aux intempéries et aux UV peut également aider à protéger les peintures des dommages causés par les éléments extérieurs.

Le but de ce travail concerne l'étude de modification de la résine alkyde par styrène allyl alcool pour améliorer plusieurs paramètres tels que ; la résistance à la lumière et aux intempéries, la résistance au farinage, la tenue du brillant, la résistance au jaunissement, la stabilité des teintes, et enfin la finition de surface [2].

Dans ce cadre, notre étude est focalisée sur le rôle des modifications d'une résine alkyde longue en l'huile dans la procédure de fabrication du peinture. Ce travail a été réalisé à l'unité de fabrication des peintures (ENAP) de wilaya de Souk Ahras, qui est spécialisée dans la fabrication des peintures et des résines. C'est l'une des meilleures entreprises dans ce domaine en Algérie.

Pour atteindre cet objectif notre mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

- Le premier est consacré à une étude théorique générale sur les polymères.
- Le seconde est consacré à une étude théorique générale sur les résines alkydes.
- Le troisième concerne la description des matériels et méthodes qui contrôles les matières premières, la résine alkyde et la peinture.

Introduction générale

- Le quatrième chapitre récapitule les résultats de cette expérience et ses interprétations.
- Notre mémoire se terminera avec une conclusion générale.

Chapitre I
Généralités sur Les Polymères

Introduction

Les matériaux polymères sont aujourd'hui devenus indispensables dans de nombreuses facettes de la vie courante. Leur omniprésence est due à leur production simple, peu coûteuse et surtout à leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles. D'ailleurs, depuis les années cinquante, cinq Prix Nobel ont été décernés pour des découvertes directement liées aux polymères, soit de l'élaboration de la théorie illustrant le concept de macromolécules jusqu'à la découverte des polymères conducteurs. Les premiers travaux portant sur les polymères étaient principalement axés sur leurs propriétés mécaniques de base : résistance mécanique, résistance thermique, élasticité, transition vitreuse, taux de cristallinité, etc. Au fil du temps, la progression du domaine a amené de nouveaux polymères aux propriétés de plus en plus variées. Cela a permis l'apparition de polymères fonctionnels, ces matériaux pouvant être utilisés pour le développement d'applications technologiques novatrices. Ce type de polymère possède des propriétés électroniques et optiques qui diffèrent de celles généralement observées chez les polymères usuels [3].

I.1 Définition

Les polymères sont des macromolécules composées de multiples unités répétitives liées chimiquement. Ces chaînes longues et complexes sont formées par la polymérisation, un processus où des monomères (unités de base) se combinent pour former des structures plus grandes. Les polymères jouent un rôle essentiel dans de nombreux matériaux et produits, tels que les plastiques, les fibres synthétiques et les matériaux biologiques comme l'ADN et les protéines [4].

I.2 Architecture macromoléculaire

I.2.1 Polymères linéaires :

Le polymère le plus simple est un polymère linéaire. Un polymère linéaire est simplement une chaîne dans laquelle toutes les liaisons carbone-carbone existent en une seule ligne droite.

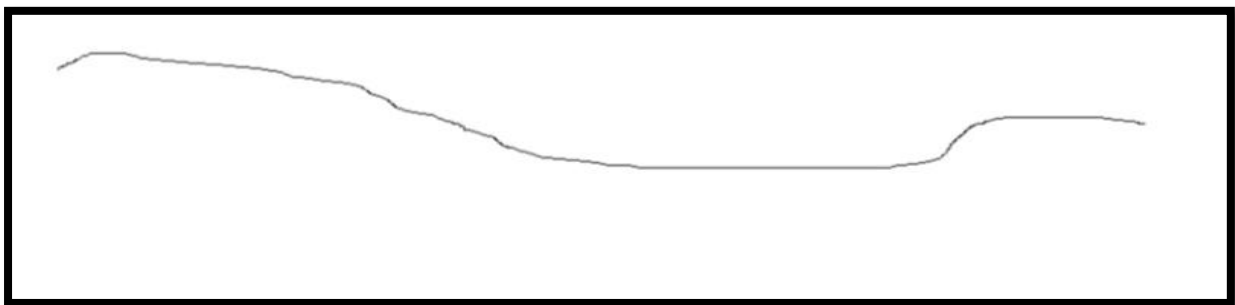


Figure I.1 : Polymères linéaire [5].

I.2.2 Polymères ramifiés :

Les polymères ramifiés sont définis comme ayant des chaînes de polymères secondaires liées à une épine dorsale primaire.

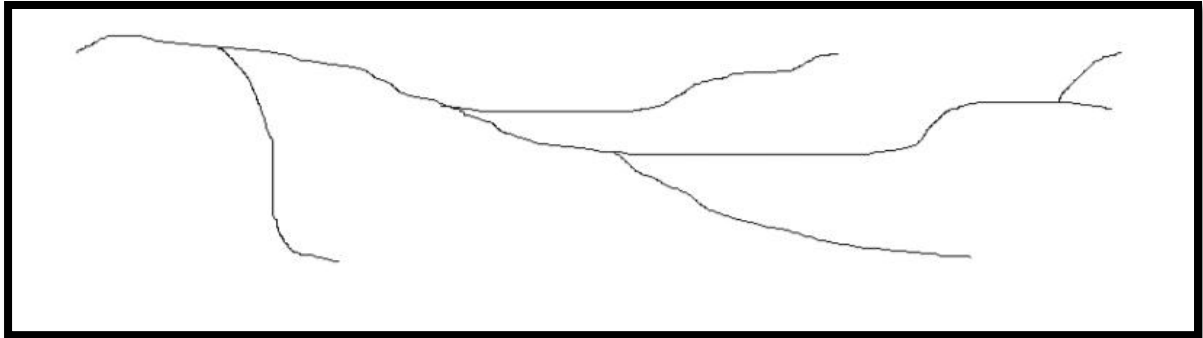


Figure I.2 : Polymères ramifié [5].

I.2.3 Polymères réticulés :

Le polymère réticulé forme de longues chaînes, soit ramifiées ou linéaires, qui peuvent former des liaisons covalentes entre les molécules de polymère.

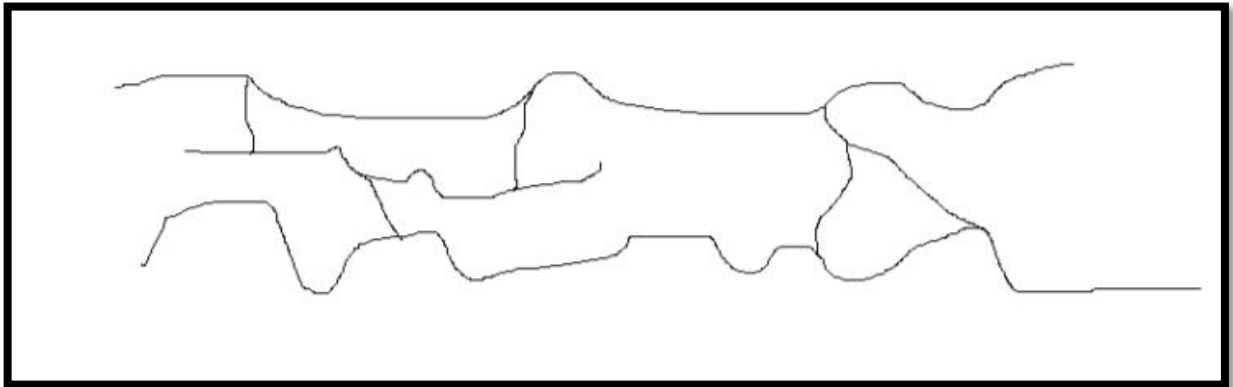


Figure I.3 : Polymère réticulés [5].

I.3 Différent type de polymères

Il existe deux types des polymères :

I.3.1 homopolymère :

Homopolymère est un polymère qui est produit par la polymérisation d'un monomère unique. Par exemple, le polystyrène n'est composé que de résidus de monomère de styrène, ce qui en fait un homopolymère.

I.3.2. Copolymères :

Un copolymère est un polymère constitué de deux ou plusieurs monomères. Par exemple le styrène acrylonitrile-butadiène (ABS). Le processus par lequel un copolymère est formé à partir de multiples espèces de monomères est connu sous le nom de copolymérisation. Il est souvent utilisé pour améliorer ou modifier certaines propriétés des plastiques [6].

I.4 Les grandes familles des polymères synthétiques

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines...

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides... ..etc [7].

I.4.1 Les thermoplastiques :

Les thermoplastiques sont des polymères plastiques qui se lorsqu'ils sont chauffés, ce qui permet de les mouler et de les solidifier à nouveau lorsqu'ils sont refroidis. En raison de leurs propriétés chimiques uniques, les matériaux thermoplastiques peuvent être remodelés et recyclés sans affecter négativement leurs propriétés physiques. Cela fait des thermoplastiques un matériau idéal pour le moulage par injection.

Les matériaux thermoplastiques sont utilisés pour un large éventail d'applications allant des biens de consommation aux équipements médicaux, en fonction du type de matériau .

I.4.2 Les thermodurcissables :

Le polymère thermodurcissable sont des polymères semblables aux thermoplastiques, mais Généralement plus résistants, en raison de leur réticulation. Les thermodurcissables ont également une plus grande résistance à la chaleur. Les résines durcies peuvent ramollir lorsqu'elles sont chauffées, mais elles ne fondent ni ne s'écoulent. En raison de leur irréversibilité inhérente, de nombreux thermodurcissables ne peuvent pas être recyclés.

Exemples :

a) Époxy :

L'époxy, une résine qui présente une résistance élevée et un faible rétrécissement pendant le durcissement, est reconnue pour sa ténacité et sa résistance aux dommages chimiques et environnementaux. La plupart sont des résines en deux parties durcies à température ambiante. Selon la formulation, les résines époxy sont utilisées comme résines de moulage, agents de mise en pot, liants de résine, ou des résines de stratification en fibre de verre ou de construction composite [7].

b) Phénoliques

Les phénoliques sont des composés de moulage thermodurcissables et des adhésifs qui offrent de fortes liaisons et une résistance aux températures élevées. Les adhésifs durables fabriqués à partir de produits chimiques du groupe phénol et de formaldéhyde, les résines

phénoliques sont disponibles sous forme liquide, en poudre et sous forme de film. Il existe des résines phénoliques spéciales qui durcissent à des températures modérées lorsqu'elles sont mélangées avec des accélérateurs appropriés. Les résines d'urée-formaldéhyde peuvent durcir rapidement à des températures modérées, mais n'ont généralement pas les propriétés des résines phénoliques.

c) Bismaleimide

Bismaleimide (BMI) Les résines sont des polyamides aromatiques utilisés dans les composites structuraux de haute performance qui nécessitent une utilisation à plus haute température et une ténacité accrue. Les mélanges d'époxy d'IMC ont montré des températures d'utilisation de 205° à 245 °C et une ténacité accrue. Les résines de bismaleimide (BMI) ont des caractéristiques de traitement semblables aux résines époxy et sont utilisées comme résines de laminage, préimprégnées, adhésives et autres applications composites.

d) Fluoropolymères

Les fluoropolymères, composés de polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de fluorure de polyvinylidène (PVDF), sont utilisés dans des applications nécessitant une résistance chimique supérieure. Le PTFE est souvent utilisé dans des applications nécessitant non seulement une résistance chimique supérieure, mais aussi une résistance supérieure à faible frottement.

I.4.3 Les élastomères ou caoutchoucs :

Les élastomères et le caoutchouc sont différenciés des polymères par la propriété mécanique de revenir à leur forme originale après avoir été étirés à plusieurs fois leur longueur. L'industrie du caoutchouc fait la distinction entre les termes "élastomère" et "caoutchouc" sur la base de la durée nécessaire à un échantillon de matériau déformé pour revenir à sa taille d'origine approximative après l'élimination d'une force de déformation, et de son degré de récupération. L'ASTM D1566 définit un élastomère comme étant « un matériau macromoléculaire qui, à température ambiante, est capable de récupérer une forme et une taille substantielles après élimination d'une force de déformation ». La même norme est plus spécifique et quantitative dans la définition du caoutchouc comme un matériau [7].

I.5 Application des polymères

Les polymères les plus courants (polyester, polyamide ou polyéthylène) ont déjà été cités ci dessus. Il est maintenant temps d'organiser les informations et de montrer à quoi servent les

différents types de polymères. Aujourd'hui, il n'existe pratiquement aucun domaine dans lequel les polymères ne sont pas utilisés. Ils sont utilisés en médecine, en électronique, en cosmétique et ils sont probablement également présents dans votre foyer. Toutefois, les domaines dans lesquels ils sont le plus fréquemment utilisés sont l'industrie et la construction [8].

Voici des exemples sélectionnés d'applications de polymères dans ces industries :

- **Phénoplastiques** : plastiques à base de résines formées lors de la polymérisation du phénol et du formaldéhyde, utilisés dans la fabrication de manches d'outils, de garnitures de frein et d'embrayage, comme additif aux vernis, adhésifs, liants .
- **Résines époxy** : plastiques thermodurcissables utilisés, par exemple dans la production de stratifiés, d'adhésifs métalliques, de vernis anticorrosion et isolants.
- **Polyéthylène** : un composant de divers matériaux d'emballage : films, briques de lait, sacs jetables .
- **Polypropylène** : un composant populaire du câblage, des équipements médicaux, des tissus techniques, des revêtements de sol, des tuyaux et des jouets.
- **Chlorure de polyvinyle** : utilisé, entre autres, dans la production de panneaux de sol, de tuyaux et de tuyaux, et comme ingrédient d'adhésifs et de vernis .
- **Polyamide** : utilisé dans la production de fibres de nylon, ainsi que d'engrenages, de tuyaux sous pression et d'autres pièces de machines, de films d'emballage, de revêtements de sol .
- **Polycarbonate** : en raison de sa haute résistance, il convient à la production de vitrages transparents : dans les bâtiments étroitement surveillés, les avions, les casques spatiaux .
- **Polyuréthane** : utilisé pour créer des mousses utilisées dans les industries du meuble, de l'automobile et du textile, ainsi que dans l'industrie de la construction pour l'étanchéité [8].

I.6 Production des polymères

La production de polymères peut être réalisée selon l'une des deux méthodes suivantes : **polymérisation et polycondensation**. Dans le premier processus, une réaction en chaîne a lieu dans laquelle les monomères se lient les uns aux autres. Cela ne s'accompagne pas de la formation de sous-produits. Pour que la polymérisation ait lieu, il est nécessaire d'utiliser un initiateur – une substance qui initie la réaction dans laquelle elle est consommée. Les monomères de liaison peuvent être à l'origine en phase solide, liquide ou gazeuse. Les plastiques issus de la polymérisation comprennent :

- Polyéthylène LDPE et HDPE.

- chlorure de polyvinyle (PCV).
- polypropylène (PP).
- Polystyrène (PS).

La polycondensation produit une macromolécule, c'est-à-dire un polymère, plus, comme sous-produit, une autre substance, comme l'eau, l'ammoniac ou le chlorure d'hydrogène. Avec cette réaction, la chaîne polymère se développe par étapes. Parmi les plastiques les plus populaires produits par polycondensation figurent :

- Les polyamides.
- Résines phénol-aldéhyde.
- Résines époxydes.
- certains polyesters.

Dans les étapes ultérieures de la production des plastiques, divers types d'additifs, tels que des stabilisants ou des modificateurs, sont souvent nécessaires. Avec eux, il est possible de produire des matériaux aux propriétés spécifiques [9].

I.7 La polymérisation

La polymérisation désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. Les molécules initiales peuvent être des monomères ou des pré-polymères ; la synthèse conduit à des polymères.

En général, en présence de réactifs et de catalyseurs, et sous l'action de la chaleur et de la pression, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques (homopolymère synthétisé) ou différents (copolymère obtenu), liés de façon covalente. On obtient des polymères, de masses molaires éventuellement plus élevées :

- monodimensionnels (linéaires ou ramifiés) car issus de monomères bivalents.
- ou tridimensionnels, issus de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, ou de la réticulation de polymères monodimensionnels.

On distingue les polymères synthétiques comme le polyéthylène, par opposition aux polymères d'origine naturelle tels la cellulose et les artificiels (comme l'acétate de cellulose) qui sont préparés par modification chimique de polymères d'origine naturelle.

En industrie textile, la polymérisation est le processus chimique par lequel des résines ou des plastiques sont fixés à des matières textiles au moyen de la chaleur [10].

I.7.1 Les types de la polymérisation :

Il existe deux grandes voies de polymérisation : la polymérisation en chaîne et la polycondensation.

a) La Polycondensation :

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que H₂O, fonction des monomères en présence. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par additions d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures. Dans la polycondensation, les chaînes de macromolécules croissent par réactions de condensation entre des molécules ayant des degrés de polymérisation différents.

Croissance des chaînes:

Il s'agit de l'étape essentielle qui, avec la terminaison, a une influence déterminante sur les masses molaires et leur distribution. Elle diffère des réactions de propagation des polymérisations en chaînes car :

- il n'y a pas en permanence d'espèce active à l'extrémité des chaînes et chaque étape nécessite une activation,
- la croissance se fait de manière générale selon : x-mère + y-mère = (x+y)-mère.

Cessation de croissance de chaînes:

Dans un grand nombre de cas, la polycondensation s'arrête lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Il reste alors aux extrémités des chaînes des fonctions réactives. Si le milieu réactionnel est modifié, la réaction peut redémarrer. La terminaison de la réaction peut cependant résulter :

- D'une augmentation importante de la viscosité.
- De la destruction des groupes fonctionnels (décarboxylation).
- De la cyclisation en extrémité de chaîne.

Relations utiles:

Dans le cas de la polycondensation d'un monomère AA et d'un monomère BB réalisée en milieu homogène, un certain nombre de relations ont été établies.

Si N_a^0 et N_b^0 sont respectivement les concentrations initiales des groupes fonctionnels A et B, on définit :

- le rapport stœchiométrique, r, par :

$$r = \frac{Na^0}{Nb^0}$$

Eq : I.1

- le degré d'avancement p de la réaction par :

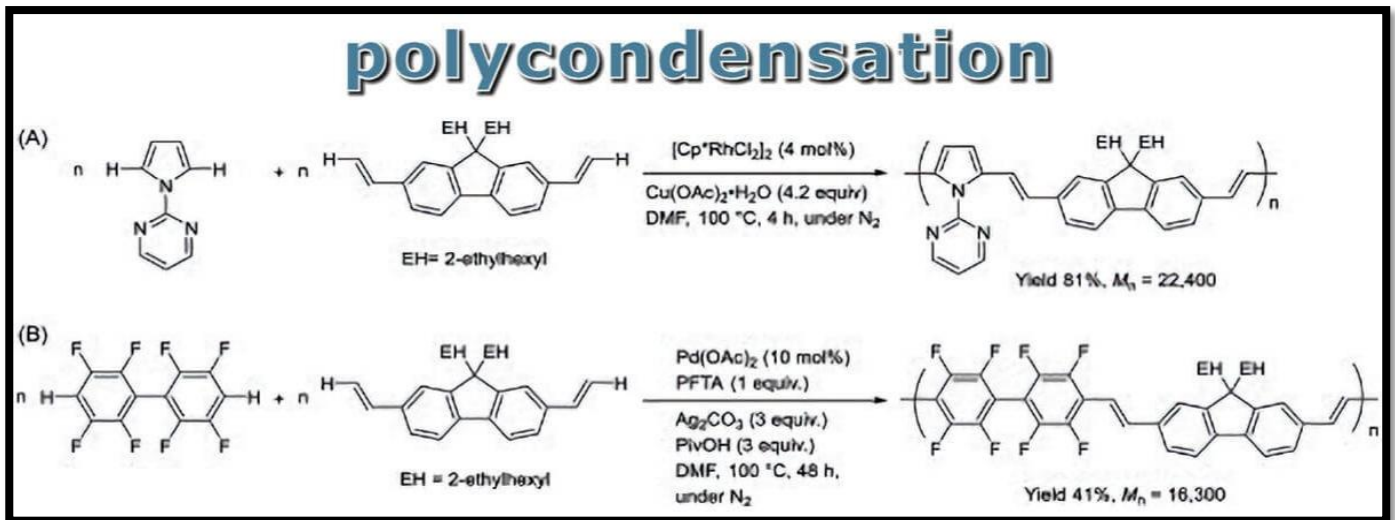
$$P = \frac{(Na^0 - Na)}{Na^0}$$

Eq : I.2

- le degré moyen de polymérisation en nombre par :

$$DPn = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

Eq : I.3



Réaction I.1 : Polycondensation [10].

Bénéfice de la Polycondensation :

- Excellent autonettoyage pour éviter les zones mortes, l'accumulation et la dégradation du produit
- Mélange et malaxage intensifs pour une meilleure homogénéisation
- Taux de cisaillement faible
- Très bon transfert de chaleur
- Renouvellement très efficace de surfaces
- Grand volume pour l'évacuation de vapeurs / volatiles
- Contrôle précis et uniforme de la température du produit grâce à des grandes surfaces d'échange thermique
- Procédés continus
- Traitement de produits collants et hautement visqueux
- Distributions étroites du temps de séjour (écoulement piston)

- Temps de séjour moyen variable et adapté au procédé
- Extrapolation fiable des procédés, du pilote à l'outil industriel
- Taux de conversion élevés
- Réactions chimiques sous conditions stoechiométriques [11].

Degré de polymérisation :

Le degré de polymérisation (DP) définit la longueur d'une chaîne polymère. DP est le nombre d'unités monomères (unités répétitives) constitutives de cette chaîne.

Le degré de polymérisation est directement proportionnel à la masse molaire du polymère.

Il est exceptionnel qu'un polymère synthétique soit formé de chaînes de même degré de polymérisation, on a plutôt une distribution de chaînes de longueurs différentes ; on parle plus précisément de degré de polymérisation moyen en nombre. Il est égal au rapport de la masse molaire moyenne en nombre du polymère à la masse molaire de l'unité monomère, soit :

$$\overline{DP} = \frac{Mn}{M_0} \quad \text{Eq : I.4}$$

Si le degré de polymérisation est compris entre 2 et quelques dizaines, les chaînes sont appelées oligomères.

Influence sur les propriétés physiques :

Les propriétés spécifiques de l'état macromoléculaire (par opposition à l'état simple) apparaissent pour des degrés de polymérisation élevés. En général, la viscosité, la température de fusion, la résistance mécanique et la température de transition vitreuse d'un matériau polymère augmentent avec DP, jusqu'à une valeur limite. Ainsi, les masses molaires de la plupart des polymères linéaires fabriqués industriellement sont de l'ordre de dizaines de milliers de grammes par mole, certaines dépassent le million.

b) Polymérisation par addition :

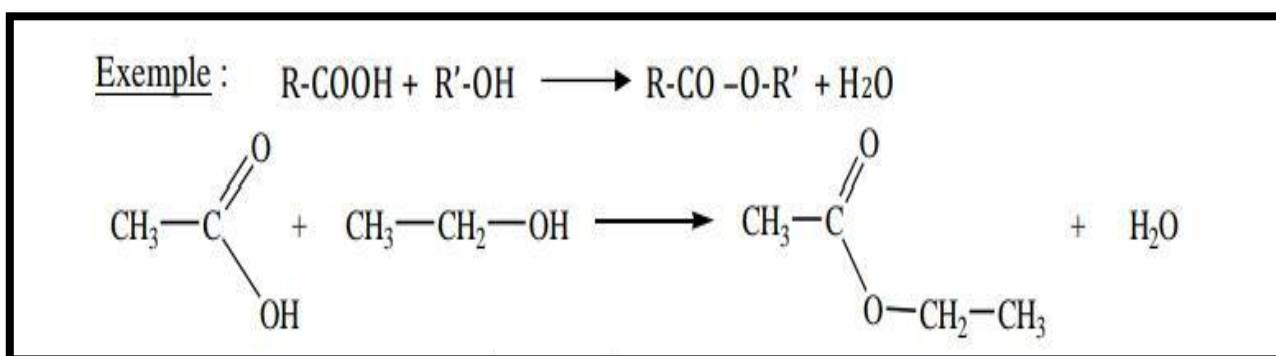
La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçant R^* possédant un centre actif. Les centres actifs peuvent être des radicaux, des anions et des cations. Ils sont capables de réagir avec des molécules monomères insaturées, puis d'assurer la croissance rapide du polymère par addition successive de monomères dans une réaction en chaîne. La croissance de la macromolécule ne s'arrête que

lorsque le centre actif a disparu. Ainsi, une réaction de polymérisation comporte trois phases : amorçage, propagation, interruption [11].

I.8 L'estérification

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester R1-COO-R2 est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique R1-COOH et d'un groupe alcool R2-OH ainsi que formation d'eau H₂O.

La réaction de base est la condensation d'un alcool sur un acide carboxylique avec élimination d'une molécule d'eau, auquel cas la réaction est réversible (rétro-estérification) et renversible (saponification, quand l'hydrolyse de l'ester se réalise dans des conditions basiques, l'H₂O est remplacée par l'ion hydroxyde OH⁻[12]), mais elle peut s'effectuer à partir d'autres réactifs, en particulier à la place de l'acide carboxylique un de ses dérivés, chlorure d'acyle ou anhydride d'acide, changeant le type de réaction et son rendement. Il existe un certain nombre d'autres voies de synthèses impliquant des amides, des nitriles, des éthers, des aldéhydes, des cétones ou d'autres esters [13].



Réaction I.2 : L'estérification [13]

Conclusion

Les polymères représentent une classe de matériaux essentielle et polyvalente, offrant une flexibilité et une diversité de propriétés qui les rendent indispensables dans de nombreux secteurs. Leur capacité à être modifiés et adaptés pour répondre à des exigences spécifiques, combinée à leur légèreté et leur résistance, en font des matériaux de choix pour l'industrie moderne. Toutefois, la recherche continue dans ce domaine est cruciale pour développer des polymères encore plus performants, durables et respectueux de l'environnement, répondant ainsi aux défis technologiques et environnementaux à venir.

Chapitre II : Résine alkyde

Introduction

Les résines ou liants sont des substances macromoléculaires constituant l'élément principal des peintures et des vernis. Les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de ces produits dépendent largement de la résine utilisée. Celle-ci permet la formation d'un film de peinture sur les supports. Les résines existent sous forme solide ou liquide et sont synthétisées par des réactions de polymérisation [14].

II.1 Définition

Les alkydes sont des polymères de condensation obtenus par estérification de polyols avec des acides, généralement de l'anhydride phtalique et des acides gras (Kienle, 1929). En réalité, le terme « alkyde » est synonyme de « polyester ». Cependant, dans le domaine professionnel, on considère aujourd'hui les alkydes comme des polyesters modifiés par des acides gras. Autrefois appelés résines glycérophtaliques ou oléoglycérophtaliques, les premiers alkydes étaient obtenus à partir de glycérol, d'anhydride phtalique et d'acides gras ou d'huiles.

Le glycérophtalique ou glyptal constitue le squelette de la résine formée par polycondensation de polyol et de polyacide. Le glyptal peut être produit par condensation de glycérine et d'anhydride phtalique [14].

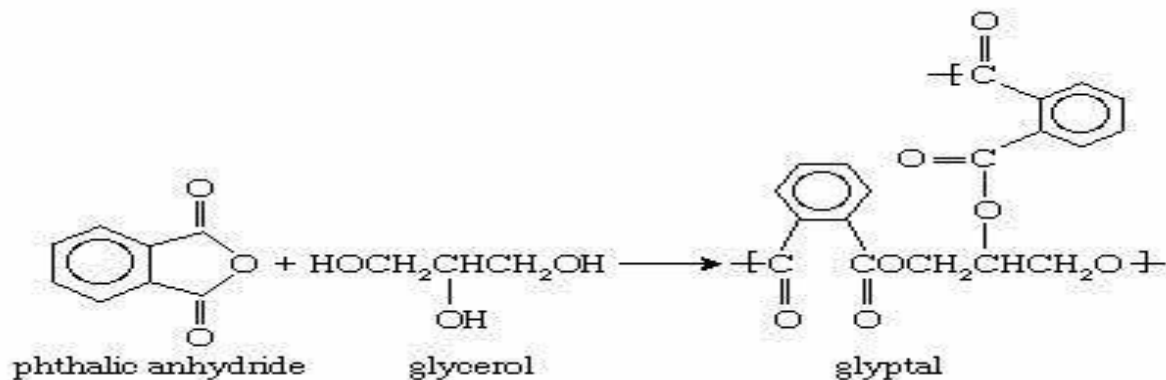


Figure II.1 : Préparation de Glycérophtalique [15].

II.2 La longueur en huile

Les Résines Alkydes sont très prisées dans le milieu chimique et industriel. Jouant le rôle de liant dans les peintures, on y différencie trois catégories principales : les longues en huile, les moyennes en huile et les courtes en huile.

II.2.1 Longues en huile :

Est une Résine Alkyde dont la longueur d'huile varie en moyenne entre 55 à 70 %. En règle générale, les huiles de Soja et de Lin sont les plus utilisées. A noter qu'il faut prévoir plus de temps nécessaire au séchage de ces peintures, par rapport aux Résines Alkydes courtes en huile [16].

II.2.2 Moyennes en huile :

On y incorpore souvent des monoacides (tels que l'acide benzoïque) pour améliorer leurs propriétés de séchage. Comme ils sont moins solubles dans les solvants aliphatiques, Il faut un mélange « aromatiques-aliphatiques ».Les moyennes en huile se caractérisent par une longueur allant de 45 à 55 %, on les utilise dans les peintures séchant à l'air (pour les bâtiments, la marine, carrosserie...), ou par séchage forcé pour liants au four, primaires et / ou finitions bon marché dans diverses applications industrielles [17].

II.2.3 Courtes en huile :

Une Résine Alkyde courte en huile est un produit chimique utilisé principalement dans l'industrie de la peinture. Comme les autres types d'alkydes, celui-ci sert également de liant dans les vernis et les peintures. Les Résines Alkydes courtes en huile se diffèrent de par leur longueur en huile assez courte. Contrairement aux Résines Alkydes longues en huile, les courtes en huile se caractérisent par une longueur allant de 30 à 45%. L'huile habituellement utilisée est le Soja [16].

II.3 Composition d'une résine alkyde

Les principales matières premières pour la fabrication des alkydes sont divisées en trois groupes essentiels: les huiles ou acides gras, les polyacides et les polyols.

II.3.1 Nature d'huiles et d'acides gras :

II.3.1.1 Les huiles :

Selon leur origine, les huiles se divisent naturellement en trois catégories distinctes:

- Les huiles végétales
- Les huiles animales
- Les huiles minérales

Certaines d'entre elles présentent la particularité de réagir avec l'oxygène de l'air, lorsqu'elles sont étalées en couche mince, Cette réaction transforme de manière irréversible. L'huile liquide en film solide. Toutes les huiles possédant cette propriété sont appelés " huiles siccatives". Ce sont essentiellement des huiles végétales ou des huiles d'animaux marins. Les huiles d'animaux terrestres et les huiles minérales ne sont pas siccatives.

a) Les huiles siccatives :

Elles donnent à l'air une pellicule sèche et dure obtenue en 4 à 6 jours, l'exemple de l'huile de lin et de l'huile du bois de chine.

b) Les huiles semi-siccatives :

Elles donnent à l'air une pellicule sèche mais rarement dure obtenue de 10 à 15 jours, l'exemple de l'huile de soja, l'huile de tournesol.

c) Les huiles non-siccatives :

Elles ne donnent jamais de pellicule solide, l'exemple de l'huile de ricin, l'huile de coco et l'huile d'olive [14].

II.3.1.2 Les acides gras :

Ce sont des monoacides aliphatiques, et on peut diviser en trois catégories. Cette classification est le fait de l'insaturation plus ou moins grande de la chaîne carbonée.

a) Les acides gras siccatifs :

Ce sont ceux dont l'insaturation est la plus grande. Les plus importants des acides gras siccatifs sont : l'acide gras de lin et de l'huile de bois.

b) Les acides gras semi-siccatifs :

Ce sont les plus largement utilisées. Les principaux sont : l'acide gras de tall oil, de soja, et de ricin déshydratés.

c) Les acides gras non-siccatifs :

Les principaux sont : l'acide gras de coprah, et l'acide gras synthétique [18].

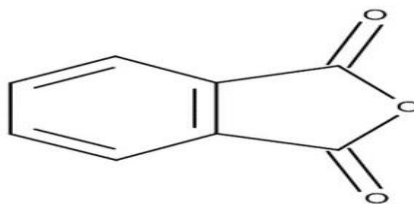
II.3.2 Nature des polyacides :

Le polyacide est un oxyacide contenant l'équivalent de molécules supplémentaires de son anhydride [19].

II.3.2.1 les acides et anhydrides :

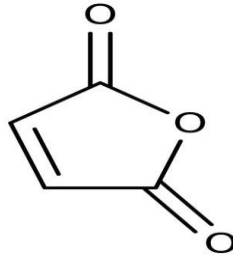
a) Anhydride phtalique :

L'anhydride phtalique est principalement utilisé pour la fabrication de plastifiants (phtalates), et comme intermédiaire de synthèse des résines polyesters insaturés et Résines alkydes.



b) Anhydride maléique :

Obtenu par oxydation catalytique du benzène :

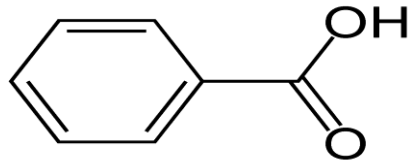


L'anhydride maléique est principalement utilisé :

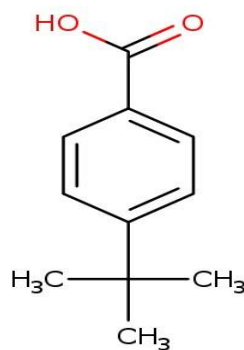
- Dans la fabrication de résines polyesters insaturées et de résines polyuréthanes.
- Pour la synthèse de lubrifiants (comme additif inhibiteur de corrosion) [20].

c) Acide benzoïque :

Cet acide ne peut être utilisé seul. Cependant si une petite quantité d'anhydride phtalique est remplacée par l'acide benzoïque, il agit en limiteur de chaîne et l'on peut baisser l'indice d'acide de l'alkyde sans risque de gélification [18].



d) Acide para tertio butyle benzoïque :

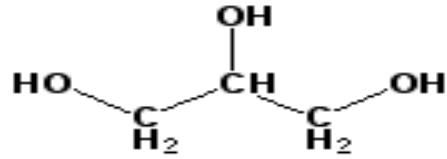


II.3.3 Nature des polyols :

Les principaux polyols utilisés dans les résines alkydes sont :

a. La glycérine :

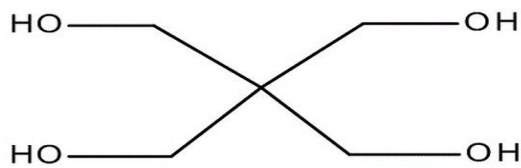
Polyol le plus utilisé et plus courant. C'est un liquide sirupeux, non toxique, miscible dans l'eau, insoluble dans l'éther. Quand elle est anhydre, elle est hygroscopique.



Glycerin

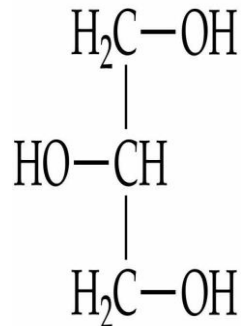
b. Pentaérythritol :

Obtenu par action de l'acétaldéhyde sur le formaldéhyde en présence de chaux.



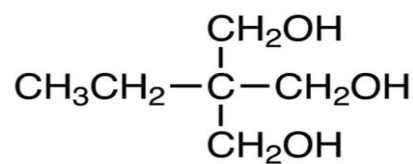
c. Ethylène glycol :

Est le plus utilisé des glycols. Sa volatilité est un désavantage. Souvent combiné avec des polyols de haute fonctionnalité.



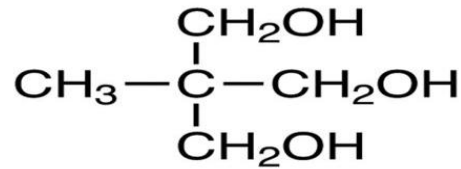
d. Triméthylolpropane (TMP) :

Produit à partir de la condensation de formaldéhyde avec le butylaldéhyde.



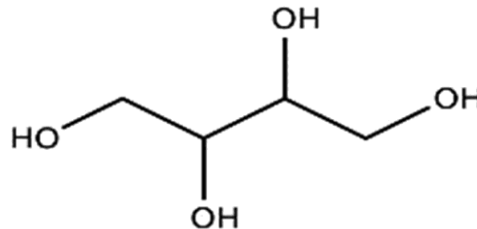
e. Triméthyloléthane :

Par condensation de formaldéhyde avec du propiomaldéhyde.



f. Sorbitol :

Par hydrogénation catalytique du glucose.



Généralement la glycérine et le TMP sont utilisés pour fabrication des alkydes courts ou moyens en huiles, le TMP offrant par rapport à la glycérine certains avantages dont les principaux sont:

- Un meilleur garnissant
- Une meilleure tenue extérieure
- Une souplesse plus grande
- Un jaunissement moindre

Par contre le TMP est plus cher que la glycérine [18].

II.4 Etapes de fabrication de la résine

Ce processus comprend 3 étapes :

- Préparation de la mono-glycéride.
- Polycondensation avec anhydride phtalique.
- Dilution.

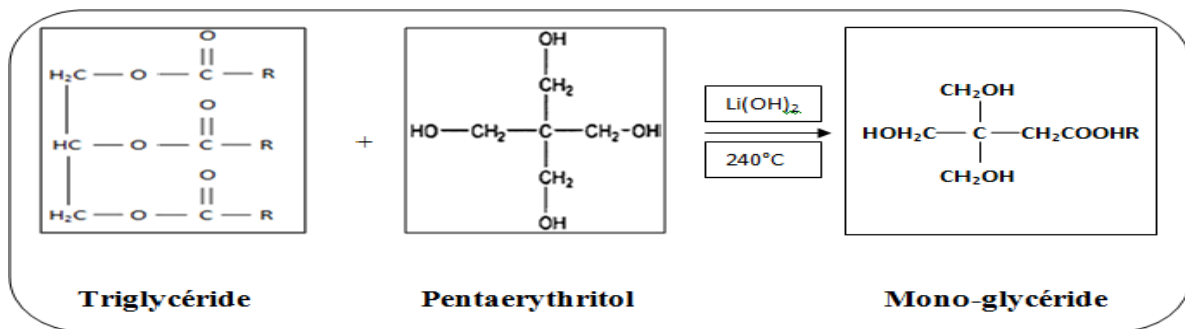
II.4.1 Préparation de la mono glycéride :

Dans cette méthode, l'huile qui est le triglycéride des acides gras est transformée en mono glycéride en résultat de la réaction de l'échange d'ester avec les polyalcools à l'aide d'un

catalyseur. En rajoutant de l'anhydride (polyacide). L'estérification va se dérouler aux températures de 200 – 240 °C jusqu'à obtenir l'acidité désirée et jusqu'à ce que la viscosité soit atteinte. C'est la méthode préférée car c'est la plus économique, elle passe par deux étapes :

➤ Préparation du mélange:

Cette étape se passe dans un réacteur sous une haute température avec la réaction chimique des matières premières (la phase liquide + la phase poudre), et l'ajout d'un catalyseur. Après certain temps précis, il faut vérifier que notre mono glycéride est conforme ou non.



Réaction II.1 : Formation la mono-glycéride [21].

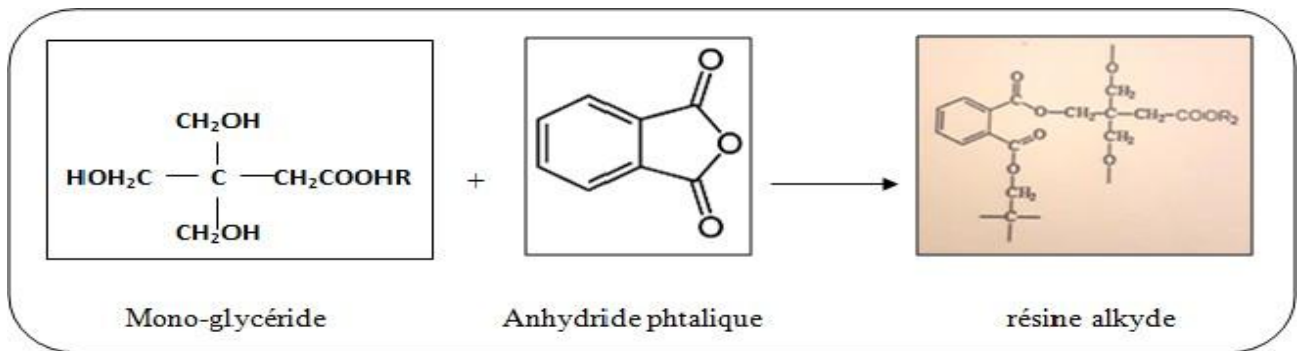
➤ Analyse de la mono glycéride :

Les mono glycérides sont insoluble dans l'éthanol alors que lesdites triglycérides le sont, la méthode consiste donc à déterminer le moment ou le mélange réactionnel est soluble dans au moins trois fois son volume d'éthanol, Il existe deux méthodes :

- L'une concerne le polyol insoluble à froid dans l'éthanol.
- L'une concerne le polyol insoluble à froid, mais soluble à chaud dans le méthanol tel que le pentaérythrite.

II.4.2 Formation de polyester : estérification

La mono-glycéride obtenu dans étapes précédente est refroidi jusqu'à 150°C sous agitation, ajouter l'anhydride phtalique et le complément de penta, laisser réagir pendant une heure, On porte ensuite la température à maximum de 245°C.



Réaction II.2 : Formation la résine alkyde [21].

II.4.3 Dilution :

Quand l'indice d'acide atteint une valeur entre et on passe directement au refroidissement jusqu'à 180°C. On transvase ensuite la résine (60%) vers une Dilueuse contenant 40% du solvant pour obtenir le produit semi fini (résine final).

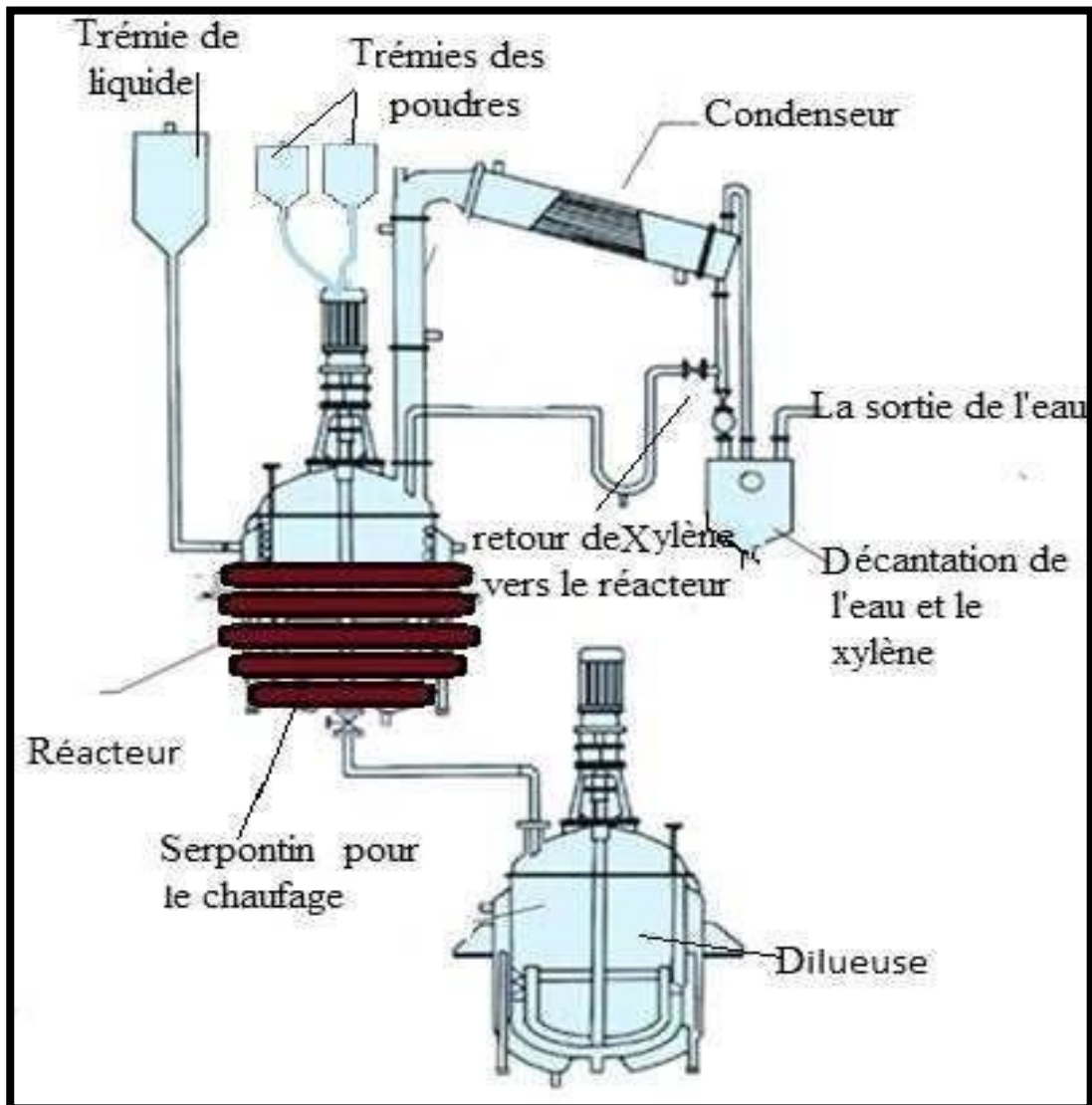


Figure II.2 : schéma d'industriel de fabrication [21].

II.5 Méthodes d'obtention des résines alkydes

Les deux procédés ci-dessus peuvent être conduits suivant deux techniques :

II.5.1 Méthode par fusion(ou en masse) :

La polycondensation se fait par une température supérieure au point de fusion de la constitution le moins fusible sans cependant dépasse 250°C pour des raisons déjà mentionnées.

En fin de réaction, l'eau est difficile à éliminer, et l'application d'un vide partiel est souvent nécessaire pour que la réaction ne s'arrête pas à un état d'équilibre.

II.5.2 Méthode azéotropique :

L'estérification et la polycondensation se fait à la température de la polycondensation. Le solvant le plus généralement utilisé est le xylène, dont la quantité dépend de la température de polycondensation choisie (environ de 5% pour une température de 240°C).

Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant et la séparation eau-xylène se fait dans un décanteur, le xylène reflue au réacteur ce qui permet une élimination continue de l'eau d'estérification. L'avancement de la réaction peut se faire par la mesure de l'eau recueillie.

Toutefois, lorsque l'indice d'acide désiré est obtenu, la viscosité n'est généralement pas suffisante. On poursuit alors la cuisson tout en interrompant le retour du xylène vers la cuve [18].

II.6 Résine alkyde modifiée par Styrène Allyl Alcool :

Les résines alkydes peuvent être modifiées par l'ajout de copolymères de styrène et d'alcool allylique (SAA) pour améliorer leurs propriétés. Les principaux avantages de l'utilisation de styrène allyl alcool dans les formulations de résines alkydes sont :

- Meilleure résistance aux détergents, aux taches et à l'hydrolyse grâce à la teneur élevée en groupements hydroxyle primaires et en hydrocarbures aromatiques du SAA.
- Amélioration de la dureté, du brillant et de la résistance à l'impression.
- Meilleure résistance à l'humidité, au brouillard salin, aux détergents et aux taches.
- Temps de séchage plus rapide lorsque le SAA est combiné à des isocyanates pour former des uralkydes.
- Meilleure résistance à la corrosion lorsque le SAA est modifié à l'anhydride maléique.

En résumé, l'ajout de SAA permet d'obtenir des résines alkydes aux propriétés améliorées, notamment en termes de résistance chimique, de dureté et de durabilité [22].

➤ **L'indice d'acide :**

L'indice d'acide (IA) d'un corps gras est la masse d'hydroxyde de potassium (KOH), exprimée en milligrammes, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans un gramme de corps gras. Il permet de juger de l'état de détérioration des corps gras, car leur teneur en acides libres augmente avec le temps [23].

➤ **Viscosité Gardner :**

La viscosité Gardner est mesurée à l'aide de coupes de viscosité spécifiques telles que la coupe Zahn, la coupe Ford, la coupe ISO, et la coupe DIN, proposées par BYK-Gardner. Ces coupes permettent de déterminer la viscosité cinématique des liquides sans appliquer de force de cisaillement. Pour des mesures de viscosité absolue, un viscosimètre rotatif est utilisé, tandis que pour des liquides non newtoniens, un viscosimètre numérique précis est nécessaire. La viscosité Gardner est essentielle pour contrôler la qualité des peintures, résines, et encres dans diverses applications industrielles [24].

➤ **Coloration Gardner :**

La couleur des liquides transparents est essentielle car un changement peut indiquer une contamination ou des impuretés dans la matière première ou des variations de processus causées par le chauffage et l'oxydation. Des tests visuels ont été établis en comparant l'échantillon à une norme connue. L'étalon auquel l'échantillon se rapproche le plus devient alors la valeur du liquide. Le comparateur d'étalon de couleur liquide Gardner fournit la totalité de l'échelle de couleur Gardner, à laquelle un échantillon liquide peut être comparé visuellement. – Contrôle rapide et facile de la qualité des couleurs des liquides – Conception robuste pour une utilisation en laboratoire et en production – Prix attractif – l'évaluation de la couleur des liquides devient accessible à tous [24].

Conclusion :

Les résines alkydes sont des polymères synthétiques obtenus par polycondensation de polyalcools et d'acides dibasiques, modifiés par des acides d'huile ou gras. Elles se présentent souvent en solutions ou émulsions et sont utilisées principalement dans les opérations de finition des objets manufacturés, comme traitements de surface par peintures, vernis et émaux au four, ainsi que dans les encres d'imprimerie [20]. Les propriétés physico- chimiques des résines alkydes varient en fonction de leur longueur d'huile, avec des solvants spécifiques

Chapitre II : Résine alkyde

pour chaque type. Les résines alkydes peuvent être modifiées pour améliorer leurs propriétés, comme la résistance au feu, et peuvent être utilisées dans des applications telles que les peintures en poudre et les agglomérants pour sables de fonderie [18].

Partie Expérimentale

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Introduction

Dans ce chapitre, en premier lieu, nous avons présenté une brève présentation de l'entreprise où nous avons effectué notre stage. (ENAP), ensuite nous avons cité les différentes méthodes et les modes opératoires suivies pour effectuer les analyses physico-chimiques. Et enfin nous avons terminé ce chapitre avec la méthode de synthèse et la modification des résines alkyde

III.1 Présentation de l'entreprise ENAP :

III.1.1 Historique :

L'ENAP est une importante entreprise nationale dont le siège se trouve à LAKHDARIA (ALGER) ; fondée de la restructuration de la SNIC (Société Nationale des Industries Chimiques) selon le secteur d'activités. L'entreprise est dotée d'équipement ultramodernes et de personnel hautement qualifié. L'effectif total de l'entreprise s'élève à environ 1789 agents. L'ENAP a été transformée en SPA au mois de mars 1990 avec un capital social de 100 millions de DA [18].

III.1.2 Objet Social : l'entreprise publique économique (ENAP) ainsi créée a pour objet de gérer, exploiter et développer les activités de production et de commercialisation des peintures, vernis, encres et émulsions, résines, colles et dérivés, et plus généralement, toutes les Opérations industrielles commerciales ou financières, mobilières ou immobilières pouvant se rattacher directement ou indirectement à l'objet social ou susceptible d'en favoriser l'extension ou le développement.

La distribution des produits « grand public et droguerie » s'effectue principalement par les unités commerciales UCA et UCE (réseaux de distribution indirect), et les distributeurs conventionnés à raison de 79%, les commandes spécifiques des clients industriels se concrétisent directement auprès des unités de production de l'ENAP (circuit direct) à raison de 21% [18].

III.1.3 Présentation de l'UPSA (unité de production de SOUK AHRAS)

➤ Situation géographique :

L'unité de **SOUKAHRAS** est située à l'est de pays, dans la frontière limitrophe de la Tunisie dans la zone industrielle, route allant à Annaba, à pour avantage la facilité d'écoulement des produits par terre et mer et par voie ferroviaire pour une distance de 100 Km. Avec l'unité SIG à l'ouest, cela permet de répartir d'une manière équitable les flux de distribution des produits fabriqués à travers le territoire.



Figure III.1 : Situation géographique [18].

- **Description Générale** : L'unité de SOUKAHRAS a été créée en 1984 avec une capacité moyenne de production de 20.000 T/AN. Elle avait pour but de créer des débouchés et de recouvrir le besoin national en matières de peintures de toutes sortes surtout dans les régions reconnues déshérités.

Cette entreprise produit une multitude de peintures variées dont la majorité est destinée aux bâtiments et selon l'utilisation et l'exigence du client à savoir :

- Peinture industrie divers (automobiles, aviation et électroménagers) ;
- Peinture marine ;
- Peinture retouche pour carrosserie, matériel agricole et ferroviaire ;

➤ **La fiche technique de l'entreprise:**

- ✓ ENAP : Entreprise NAtionale des Peintures.
- ✓ Complexes peintures : Unité de Souk-Ahras.

Soit : a- Peintures industrie : 14000 Tonne/ An.

b- Peintures bâtiment : 26000 Tonne/ An.

- ✓ Superficie totale : 13hectares dont 3 hectares sont recouvertes.
- ✓ Nombre d'employés : 344 agents divisés comme suite 178 permanents, 82 contractuels et 84 dans le cadre CTA (Contrat de Travail Aidé) d'après les statistiques de fin 2018 [18].

➤ Quelques statistiques de l'année 2022 :

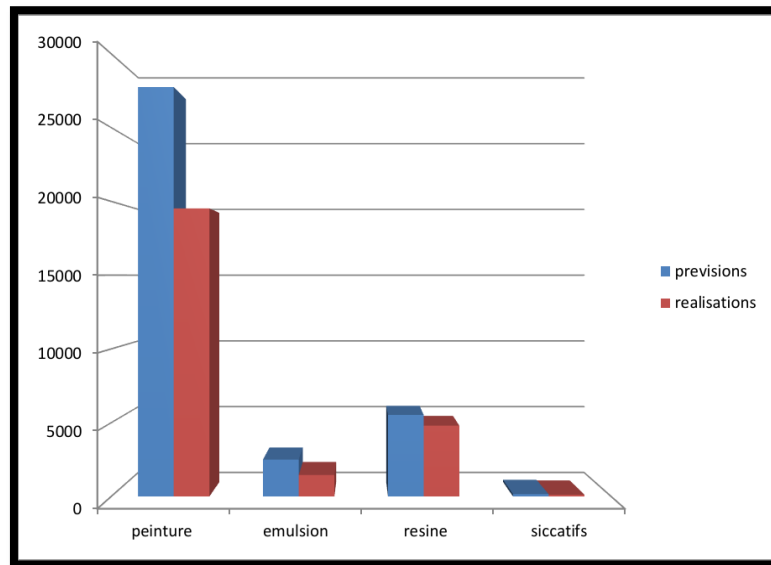


Figure III.2 : Stastique de l'année 2022 [18].

remarque que la production est toujours inférieure aux prévisions et cela peut être dû à la capacité de production est toujours liée au nombre d'équipes mises en œuvre. On a de nombreuses pertes lors de la production.

➤ **Présentation du laboratoire :**

Le laboratoire de l'unité a pour but de développer la qualité des résines et des peintures.

Il est composé de trois services qui sont :

- Contrôle matières premières MP.
- Contrôle produits semi-finis (résines).
- Contrôle produits finis (peinture) (formulation).

➤ **Contrôle matières premières :**

Le but de cette étape est de contrôler les caractéristiques de toutes les matières premières entrant dans la fabrication des peintures qui doivent répondre aux exigences de l'entreprise ou bien la fiche d'homologation du fournisseur, parmi les caractéristiques qu'on doit contrôler : densité, viscosité, pureté, taux d'humidité, indice de réfraction, granulométrie et couleur.

III.2 Analyses physicochimiques de la matière première :

Avant d'entamer l'expérimentation un contrôle rigoureux des matières premières est effectué afin de veiller à la qualité du produit final. La synthèse d'un polyester par une transésterification nécessite :

- L'huile de soja raffinée
- L'anhydridephtalique
- Penta-erythritol
- Styrène allyl alcool
- Xylène
- White-spirit

III.2.1 Analyses physicochimiques de l'huile de Soja :

III.2.1.1 Détermination de l'indice d'acide de l'huile de Soja :

III.2.1.1.1 Définition :

L'indice d'acide noté IA, est un paramètre important qui représente la teneur en matières grasses d'une huile. Il mesure la masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme d'échantillon et est déterminé par titrations avec une solution de KOH, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur [25].

III.2.1.1.2 Principe :

La méthode consiste à titrer l'acidité d'un produit organique par l'hydroxyde de potassium en présence d'un indicateur coloré (phénophtaléine).

III.2.1.1.3 Mode opératoire :

On Pèse 15.5g, qu'on dilue dans 100 ml du Xylène, on agite en chauffant afin homogénéiser le mélange, on ajoute quelques gouttes de phénophtaléine, L'ensemble est dosé par une solution de potasse jusqu'au virage rose violet.

La figure III.3 ci-dessous montre le dosage effectué et la coloration rose violet de la solution.



Figure III.3 : Titrage de l'huile par le KOH

III.2.1.1.4 Expression des résultats :

Pour calculer l'indice d'acide la formule suivante est utilisée :

$$IA = V.f/P \quad \text{Eq III.1}$$

Et :

$$f = M.N \quad \text{Eq III.2}$$

Avec :

- V : Chute de burette en ml
- F : Facteur de dilution de la solution de potasse.
- N : Normalité de la solution de potasse.
- P : Prise d'essai en grammes.
- M : masse molaire d'hydroxyle de potassium.

III.2.1.2 Détermination de la densité de l'huile de Soja :

III.2.1.2.1 Définition :

La densité est définie comme étant la masse du produit contenu dans un volume fixe, dans des conditions de pression et de température bien déterminées. La densité est une caractéristique importante entrant dans la valorisation de la matière première liquide, utilisée comme source de production d'une peinture [25].

La densité relative D_{20}^4 des solides ou des liquides est le rapport entre la masse d'un volume de substance à tester, déterminée à 20 °C, et la masse du même volume d'eau. La densité relative est un nombre sans dimension.

III.2.1.2.2 Principe :

Cette méthode consiste à mesurer la densité suffisamment précises et rapides à l'aide d'aréomètre flotte qui permet de déduire la densité d'un liquide à partir de la profondeur d'immersion repérée sur une échelle graduée.

III.2.1.2.3 Mode opératoire :

On remplit l'éprouvette de l'huile de soja ensuite, on submerge le densimètre dans l'éprouvette après l'écoulement d'un temps de stabilité, on effectue une lecture directe sur le densimètre (Figure III.4).

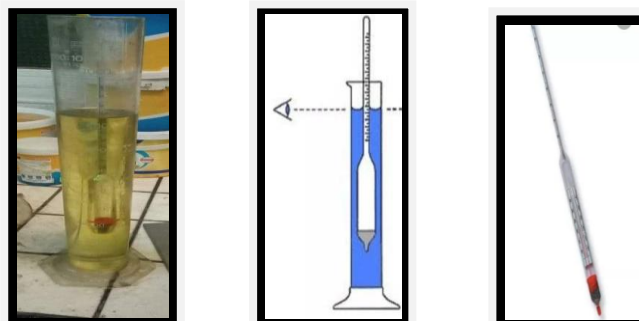


Figure III.4 : méthode de mesure de densité par un hydromètre

III.2.1.2.4 Expression des résultats :

Pour calculer la densité d'un liquide la formule suivante est utilisée :

$$D = \frac{\text{Masse volumique du produit liquide}}{\text{Masse volumique de l'eau}} \quad \text{Eq III.3}$$

III.2.1.3 Détermination de la coloration Gardner de l'huile de Soja :

III.2.1.3.1 Définition :

La méthode d'évaluation s'effectue au moyen de l'échelle de couleur Gardner. Le principe consiste en la comparaison de la couleur de produits liquides optiquement clairs sur la barre de couleur allant du jaune au brun installée sur l'instrument de mesure de la coloration Gardner. Cette méthode est applicable aux huiles siccatives, aux vernis et aux solutions d'acide gras polymérisé, aux résines, et aux produits apparentés [26].

III.2.1.3.2 Principe :

On compare visuellement l'échantillon contenu dans un tube a paroi mince à une échelle de référence constituée des mêmes tubes numérotés de 1 à 18 et contenant un liquide coloré constitué d'une solution de chlorure de fer et de cobalt de différentes concentrations (Figure III.5).



Figure III.5 : Echelle de GARDNER

III.2.1.3.3 Mode opératoire :

On remplit un tube Gardner avec l'échantillon à tester et on déplace le tube le long de l'échelle Gardner (Figure III.6), on fait coïncider l'aspect de la solution (transparence) avec celles dans les tubes de Gardner, jusqu'à ce que la coloration de l'échantillon corresponde à celle de l'un des tubes de l'échelle (ou soit comprise entre deux tubes de l'échelle).

On Indique le numéro du tube de l'échelle Gardner dont la coloration est la plus proche de celle de l'échantillon.

III.2.1.4 Détermination du point trouble de l'huile de Soja :

III.2.1.4.1 Définition :

Le point trouble est la température à laquelle on observe un dépôt dans l'huile, ou la température à laquelle une huile commence à solidifier ; il permet de prévoir le comportement de l'huile à basse température [25].

III.2.1.4.2 Principe :

La norme ASTM D2500 a décrit une méthode pour le point de trouble. Ce dernier est la température d'apparition des cristaux des paraffines ou d'autres produits insolubles par l'abaissement de température.

La fiole, cylindrique du verre claire, le fond plat de diamètre extérieur 33.2 à 34.8 mm, et 115 à 125 de hauteur. Le diamètre intérieur de la fiole peut s'étendre de 30.0 à 32.4 mm, la fiole aura une ligne pour indiquer une taille d'échantillon 54 ± 3 mm au-dessus de fond intérieure. Le bouchon pour adapter la fiole d'essai, et centralisé le thermomètre d'essai. Garniture (Gasket) pour s'adapter confortablement autour de l'extérieur de la fiole d'essai. La garniture peut être faite de caoutchouc, cuire, ou tout autre matériel qui est assez élastique pour s'accrocher dans la fiole d'essai et assez dure à la prise de sa forme. Son but est d'empêcher la fiole d'essai de toucher la veste. Les températures exigées de bain peuvent être obtenues par réfrigération si disponibles, autrement par les mélanges frigorifiques appropriés. Disque, liège ou feutre, 6mm d'épaisseur pour s'adapter profondément à l'intérieur du la jacket (Figure III.6).



Figure III.6 : Appareil de point de trouble

III.2.1.4.3 Mode opératoire :

On introduit l'échantillon jusqu'au trait repère dans le tube à essai, celui-ci est fermé avec un bouchon et on positionne le thermomètre. Le tube est refroidi progressivement avec des bains réfrigérants de plus en plus froids. Les mesures commencent à une température supérieure à 9°C et inférieure de 15°C point d'écoulement présumé, et l'on examine le tube à essai pour chaque baisse de température égale à 3°C (Figure III.7).



Figure III.7 : Tube congelé avec le thermomètre

III.2.2 Analyses physicochimiques du penterythritol et styrène allyl alcool :

III.2.2.1 Détermination du point de fusion :

III.2.2.1.1 Définition :

Le point de fusion ou température de fusion d'un solide est une grandeur physico-chimique qui caractérise à une pression donnée la température de changement d'état solide-liquide d'un corps pur.

III.2.2.1.2 Principe :

La détermination du point de fusion d'un produit cristallisé permet de l'identifier et de contrôler sa pureté. Deux corps purs différents peuvent avoir le même point de fusion, La présence d'impureté dans un produit a en général pour effet d'abaisser sa température de fusion.

III.2.2.1.3 Mode opératoire :

On coupe le tube capillaire en deux parties égales, On prend une partie du tube capillaire et on la remplit avec l'échantillon à tester ; On place le tube capillaire rempli dans l'appareil point de fusion (Figure III.10) ; On met l'appareil en marche et on règle la vitesse et la limite de chauffage en fonction du point de fusion recherché.

On règle la montée de température à la position maximale. Lorsque la température se rapproche à moins de 10°C du point de fusion recherché, on remet le bouton à la position minimale pour affiner la lecture (Exemple : réglage à la position mini dès que la température atteint 140°C pour un point de fusion de 150°C), Dès l'apparition de la première goutte (visible dans la lunette de l'appareil) ; On relève la température affichée qui, correspond au point de fusion. On indique la température à laquelle le produit commence à fondre.



Figure III.8 : Appareil de mesure de point de fusion (Fusion- mètre).

III.2.3 Analyses physicochimiques de l'anhydride phtalique :

III.2.3.1 Détermination du point de fusion :

Le même appareillage et mode opératoire décrit au paragraphe précédent

III.2.4 Analyses physicochimiques du xylène et white-spirit :

III.2.4.1 Détermination de la densité :

La détermination de la densité du xylène et W.S se fait par la même méthode que celle appliquée à l'huile de soja.

III.2.4.2 Détermination de l'indice de réfraction :

III.2.4.2.1 Définition :

On appelle réfraction le changement de direction que subit un rayon lumineux en passant d'un milieu optique donné à un autre. Ce changement est dû à une modification de la vitesse de propagation à partir du point, appelé point d'incidence, où le rayon lumineux incident frappe l'interface.

Lorsque la lumière passe d'une matière à une autre, la vitesse à laquelle la lumière voyage changera en fonction des caractéristiques des matériaux. Le principe peut-être perçu lorsque l'on regarde une paille dans un verre ou un rameur sur un fleuve, tel que cela est montré sur le diagramme. Le ratio ou le changement de vitesse de la lumière s'appelle l'indice de réfraction et les instruments qui le mesurent sont appelés des réfractomètres.

III.2.4.2.2 Principe :

L'instruments qui mesure l'indice de réfraction appelé réfractomètre type **Abbe**, thermostats (Figure III.9). Il est lié à la température (0,00035 par degré au voisinage de 20 °C).

Cette détermination d'indice de réfraction permet :

- D'identifier une espèce chimique.

- De contrôler sa pureté.
- De déterminer la composition d'un mélange (fraction molaire).

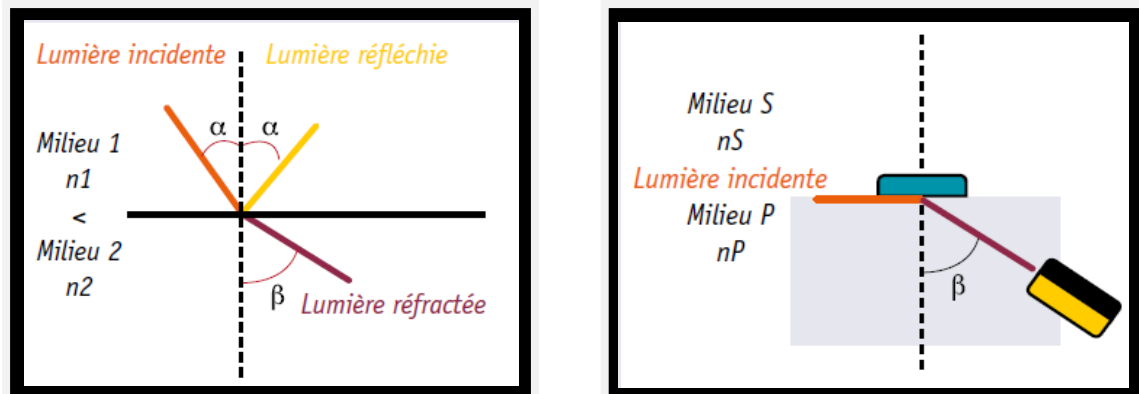


Figure III.9 : phénomène de réflexion /réflexion

Le réfractomètre mesure l'angle de réfraction d'un rayon lumineux qui est relié à l'angle d'incidence selon les lois de **Snell - Descartes**. Pour déterminer l'indice de réfraction d'une substance S, on place cette substance sur un prisme P possédant un indice de réfraction connu et élevé ($n_P > n_S$). D'après les lois de **Snell - Descartes**, l'indice de réfraction de la substance est défini ainsi :

$$n_S = n_P \times \sin(I_1) / \sin(I_2). \quad \text{Eq III.5}$$

n_S: indice de réfraction

I₁: angle d'incidence

I₂: angle de réfraction

III.2.4.2.3 Mode opératoire :

Le thermostat des prismes est un dispositif permettant de maintenir un système à une température relativement stable avec deux prismes : le prisme supérieur sert à l'éclairage et le prisme inférieur est celui qui permet la mesure, la mesure de l'indice de réfraction s'effectue à l'aide du thermostat à circulation d'eau maintenue à 20-25 °C.

On règle l'appareil en plaçant sur le prisme de référence une goutte d'eau distillée et faisant marquer à la division l'indice de l'eau (1,3330 à 20°C) en amenant la croisée des fils du réticule d'observation sur la limite de la zone sombre et éclairée au moyen du vis de réglage.

On dépose ensuite sur le prisme porte échantillon une goutte du liquide à examiner(**xylène**) et on amène les deux prismes en contact, puis on manoeuvre le bouton latéral commandant les prismes compensateurs pour éliminer les bandes colorées à la limite des zones claires et sombres, on amène la ligne de pénombre sur le croisé des fils du réticule de la lunette en faisant tourner le prisme à réflexion totale solidaire de l'échelle de lecture. L'échelle de droite dans l'oculaire indique les indices de réfraction.

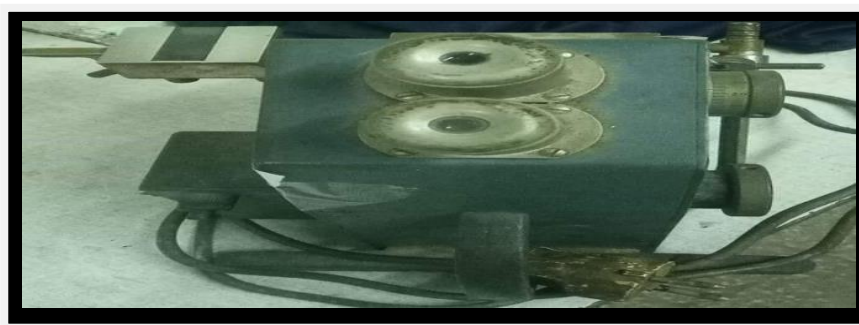


Figure III.10 : Réfractomètre Abbe

III.3 Synthèse des résines alkyde :

III.3.1 Mode opératoire de la première phase de synthèse de la résine :

La synthèse de la résine alkyde passe par deux étapes importantes. La première phase concerne la préparation du monomère, pour notre cas, il s'agit du monoglycéride. Ainsi on considère une masse de 2,5 kg d'échantillon, qu'on place dans un réacteur, sous agitation et chauffage, l'huile de soja est introduite à une température égale à 100°C. Cette étape permet une meilleure solubilisation du polyalcool pentaerhytritol. A cette même température le catalyseur LIOH est ajouté, à ce moment de la réaction on remplit le ballon de gaz inerte et on poursuit le chauffage jusqu'à 250°C. On maintient la réaction sous cette température pendant environ deux heures, jusqu'à l'obtention d'une solubilité totale du milieu réactionnel dans le méthanol à chaud.



Figure III.11 : Montage de la synthèse du polyester (Ballon)

Au cours de cette étape de synthèse de la résine alkyde, on doit effectuer un prélèvement du mélange réactionnel afin de certifier la formation du monoglycéride. L'échantillon prélevé est placé dans un tube à essai contenant de l'éthanol ($\frac{1}{4}$ résine + $\frac{3}{4}$ Ethanol) et on chauffe sur une plaque chauffante jusqu'à ébullition (Figure III.12). Si le mélange est trouble

(hétérogène) cela veut dire qu'il n'y a pas de solubilité, donc on continue la cuisson pendant 20 à 30min environ. Si le mélange est homogène, cela signifie une solubilité dans le méthanol, donc le mono glycéride s'est formé, d'où passage à la deuxième phase, dite phase de la polymérisation.



Figure III.12 : Solubilité de la monoglycéride

III.3.2 Mode opératoire de la deuxième phase de synthèse de la résine alkyde :

Il s'agit de l'estérification du mono glycéride par l'anhydride phtalique et styrène allyl alcool (C'est une réaction de polymérisation (polyestérification) du monoglycéride). Après confirmation de la formation du mono glycéride on passe au refroidissement du mélange à 160°C, à l'aide d'un circuit fermé d'eau froide et l'huile spéciale dans le serpentin qui entoure le réacteur ; on charge progressivement, et sous agitation modérée la deuxième phase qui comprend le polyacide et le polyalcool, on poursuit le chauffage jusqu'à 180°C, et puis on branche le Dean Starck, et on introduit le xylène pour passer au système azéotropique (élimination de l'eau au cours de la réaction). on laisse ce mélange sous l'agitation durant 4 heures ou plus jusqu'à la formation de la résine.

Pour avoir une bonne viscosité et des caractéristiques conformes de la résine alkyde, cette dernière est diluée dans le xylène afin d'atteindre une valeur d'extrait sec conforme. La résine alkyde obtenue est caractérisée par la détermination des a viscosité, densité, taux d'extrait sec, indice d'acide et coloration Gardner.

Au cours de la synthèse des précautions particulières ont été considérées, il s'agit d'un contrôle continu de la température et vitesse d'agitation pour éviter la gélification de la résine.

III.4 Contrôle de qualité de la résine alkyde modifié par styrène allyl alcool

Les résines produites vont subir une série de tests afin de confirmer leurs qualités pour permettre leur utilisation dans la fabrication de peinture.

III.4.1 Contrôle de la viscosité des résines alkydes :

III.4.1.1 Principe :

En utilisant les viscosimètres à bulle de Gardner (échelle de Gardner-Holdt) qui sont utilisés pour juger rapidement la viscosité cinématique des liquides connus comme, par exemple, les résines et les vernis. Le temps nécessaire à la bulle pour remonter est directement proportionnel à la viscosité du liquide « plus la bulle monte rapidement, plus la viscosité est faible ».

III.4.1.2 Mode opératoire :

On remplit le tube Gardner avec l'échantillon exempt de particules et de bulles jusqu'au trait de jauge inférieur et on le bouche à l'aide du bouchon de liège qui doit être enfoncé jusqu'au trait de marquage supérieur (Figure III.13).

et simultanément l'échantillon et le tube standards pour les mettre en position verticale et on note celui des tubes standards qui donne le résultat le plus voisin du tube échantillon pour la vitesse de remonté des bulles. On relève l'indication portée sur le tube standard correspondant.



Figure III.13 : Viscosimètre de GARDNER

III.4.2 Contrôle de la densité des résines alkydes :

III.4.2.1 Principe :

La méthode pour mesurer la densité est basée sur la détermination de la masse du matériel testé qui est placé dans une petite coupe (pycnomètre) d'un volume connu à une température donnée (Figure III.14).



Figure III.14 : Balance et Pycnomètre

III.4.2.2 Mode opératoire :

On pèse le pycnomètre avec son couvercle soit M_1 , la masse obtenue, on remplit le pycnomètre avec le produit à contrôler jusqu'au bord, en évitant la formation de bulles d'air, ensuite, on place le couvercle à fond, dans un mouvement de rotation, et on essuie l'excès du produit qui s'est échappé du pycnomètre, on pèse le pycnomètre rempli de résine avec son couvercle soit M_2 .

III.4.2.3 Expression des résultats :

La densité se calcul par la formule suivante :

$$D = \frac{M_2 - M_1}{100} \quad \text{Eq III.6}$$

$$\text{Densité} = \frac{\text{Masse du pycnomètre rempli du peinture} - \text{Masse du pycnomètre vide (tarre)}}{\text{volume du pycnomètre}}$$

Avec :

M_1 : Poids du pycnomètre vide avec couvercle

M_2 : Poids du pycnomètre rempli avec couvercle

V : Volume du pycnomètre (100 cm³)

III.4.3 Contrôle du taux d'extrait sec :

III.4.3.1 Principe :

Pour la détermination de l'extrait sec, le produit est mis dans une étuve pendant un temps donné à une température constante et ceci en fonction du type de produit (peinture à base de solvant ou à base d'eau, résine ou émulsion). C'est à dire les ingrédients qui après séchage à l'aide d'une étuve restent sous forme de film. L'extrait sec en poids est le rapport entre la masse du polymère à l'état sec et la masse du polymère à l'état humide. Lors de l'essai la température de l'étuve doit égale à 150°C et un temps de séchage de 2h.

III.4.3.2 Mode opératoire :

D'abord la coupelle est pesée à vide soit M_1 la masse obtenue, on considère 2g de résine alkyde qu'on place dans la coupelle la masse obtenue est M_2 . On met la coupelle dans une étuve pendant 2h à 150°C et on laisse refroidir dans un dessiccateur, on pèse à nouveau la masse obtenue est M_3

III.4.3.3 Expression des résultats :

L'extrait sec se calcule par la formule suivante :

$$ES = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} * 100 \quad \text{Eq III.7}$$

Avec :

M_1 : masse de la coupelle vide ;

M_2 : masse de la coupelle avec le produit avant séchage ;

M_3 : masse de la coupelle avec le produit après séchage.

III.4.4 Détermination de l'indice d'acide de la résine au cours de la cuisson :

III.4.4.1 Principe :

La méthode consiste à titrer l'acidité de la résine au cours et à la fin de sa cuisson par de la potasse alcoolique en présence d'un indicateur coloré (phénophtaléine).

III.4.4.2 Mode opératoire :

On pèse une masse x de la résine alkyde en fonction du pourcentage de son extrait sec, qu'on dilue avec 25ml de white spirit, on agite et on chauffe pour homogénéiser le mélange en présence de quelques gouttes de phénophtaléine et on dose avec une solution de KOH jusqu'au changement de couleur au rose-violet.

III.5 Formulation des peintures :

La formulation est une opération industrielle consistant à fabriquer un matériau. Cette opération concerne notamment les produits peintures, parfums, matières plastiques...ect.

La formulation dans les industries comprend l'ensemble des savoirs et savoir-faire nécessaires au développement d'un produit commercial. Les personnels des industries chargés de formuler des produits pour un usage particulier sont appelés des formulaires

Une formulation comprend généralement un ou plusieurs composés actifs ou base, des charges et différents additifs (colorants, parfums, solvants, plastifiants, stabilisants, etc.).



Figure III.15 : Disperseur des particules.

Les produits utilisés pour la formulation de la peinture sont regroupés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Composition de la peinture.

Compositions		Pourcentage %
<i>Les charges</i>	-Carbonate de calcium traité -Carbonate de calcium opacifiant	40%
<i>Les additifs</i>	Antideposant phase solvant AP -Agent mouillant phase solvant -Anti peau	0.6%
<i>Les siccatives</i>	-Resal 2470 -Sictobalt 6% -Sictobalt A 4% -Sictoplamb A 24%	1.8%
<i>Les solvants</i>	-White spirit	12%
<i>Le liant</i>	-Résine	50-60%
<i>Mouillant dispersant</i>	Base azura GF/GT	0.005%

III.5.1 Mode opératoire pour la formulation des peintures :

Dans une cuve propre, on verse une quantité de résine, le mouillant dispersant, l'agent anti-sédimentation et une certaine quantité du solvant. On effectue un saupoudrage de la totalité des poudres sous faible agitation. On laisse disperser à haute vitesse (2500 rotation par minute RPM), pendant un temps de 45 min (temps nécessaire pour avoir une bonne finesse)[5]. La dilution du mélange a lieu lors de l'ajout du reste de la formule. L'homogénéisation du mélange est obtenue par agitation. On effectue un prélèvement d'un échantillon de peinture afin d'effectuer les différents tests de contrôle.

III.5.2 Contrôle final de la peinture :

III.5.2.1 Détermination de la viscosité de la peinture :

a) Principe :

La viscosité des peintures est déterminée en fonction de temps d'écoulement en secondes à un intervalle de température de 20 à 25°C.



Figure III.16 : Viscosimètre Coupe Ford

b) Mode opératoire :

Pour déterminer la viscosité on utilise un viscosimètre coupes Ford, On met la coupe sur son support horizontal après s'être assuré de sa propreté, On bouche l'ajustage à l'aide du doigt placé sous la coupe et on la remplit à ras bord avec le produit du teste. On débouche l'ajustage en mettant le chronomètre en marche, une fois l'écoulement est terminé on arrête le chronomètre au moment de la rupture du filet liquide. La température des essais doit être de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.5.2.2 Détermination de la Finesse de broyage d'une peinture :

a) Principe :

Cette caractéristique permet de déterminer le degré de dispersion des Pigments et des charges d'une peinture, à l'aide d'une jauge North n étale à l'aide d'une raclette dans une rainure de profondeur décroissante un prélèvement du produit et l'on relève le premier point où l'arasement se fait sur le grain de la peinture.



Figure III.17 : Jauge North+Raclette

b) Mode opératoire :

On place la jauge propre et sèche sur une surface plane, on verse à l'extrémité la plus profonde de l'une des rainures (graduation 0) une quantité de peinture suffisante pour qu'elle déborde légèrement de la rainure. A l'aide de la raclette tenue verticalement sur la surface de la jauge ou légèrement inclinée, on étale la peinture dans la rainure jusqu'à dépasser l'extrémité de la rainure (graduation 10). On détermine rapidement la finesse en observant la jauge à contrejour. On relève immédiatement la graduation où le produit a un aspect granuleux en particulier là où sur 3 millimètres il y a au moins cinq particules visibles. La mesure doit être faite immédiatement après l'étalement sinon l'évaporation du solvant faussera les résultats.

c) Expression des résultats :

La finesse est obtenue Pour les peintures brillantes (Figure III.18), le chiffre trouvé doit être compris entre 8 et 9.

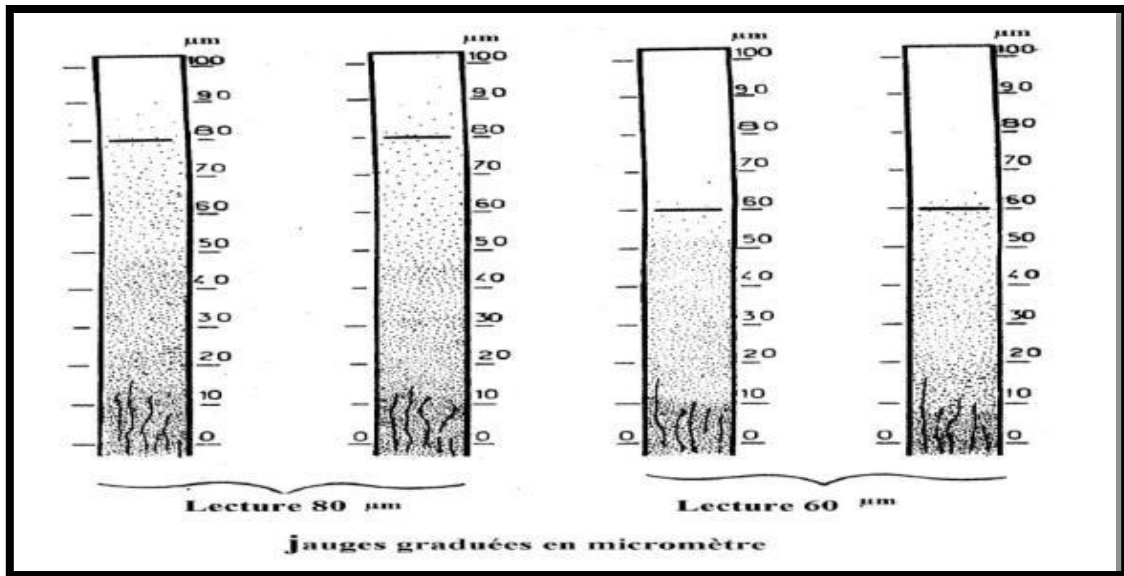


Figure III.18 : jauge graduées en micromètre

Pour la détermination de la densité et l'extrait sec de la peinture (Figure III.19), on utilise les modes opératoire identique à ceux utilisés dans les paragraphes précédent.



Figure III.19: Mesure d'Extrait sec des trois peintures

III.5.2.3 Détermination de la brillance d'une peinture :

a) Principe :

Cette méthode permet la détermination de la réflexion spéculaire (brillance) d'un film sec de peinture ou de vernis à des angles d'incidence ou de réflexion variables. Elle s'applique dans les conditions suivantes :

L'angle de 60° est applicable à tous les films de peintures et de vernis : si la valeur mesurée est supérieure à 70%, l'angle de 20° est le plus adapté dans ce cas (film à brillance élevée). Dans le cas contraire, on utilise l'angle de 85° , c'est-à-dire des films à faible brillance.



Figure III.20 : Brillance mètre

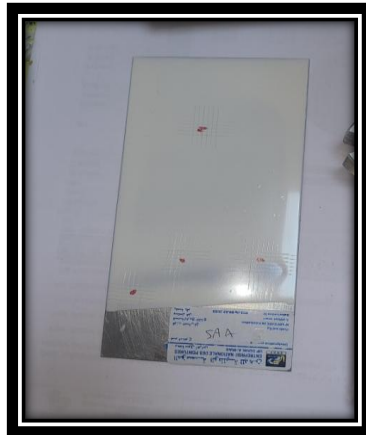


Figure III.21 : Application de la peinture sur un papier contraste.

b) Mode opératoire :

On choisit l'angle voulu, on règle l'appareil en affichant pour cet angle la valeur du brillant de l'étalon à l'aide du potentiomètre de réglage ;on place ensuite la plaque peinte dont on veut déterminer la brillance ;on relève directement la valeur de la brillance affichée. La mesure de brillance de l'échantillon est refaite trois fois en trois endroits différents.

c) Expression des résultats :

On indique la moyenne de trois mesures en précisant l'angle utilisé.

III.5.2.4 Détermination de la durée de séchage :

a) Principe :

Contrôler les paramètres HT, sec et selon le produit à tester.

b) Expression des résultats :

Cette méthode a pour objet de fixer les méthodes de détermination des durées de séchage hors toucher (HT) et sec d'une couche de peinture ou de vernis.

-Hors toucher (HT):Temps au bout duquel le film n'est plus collant au toucher.

-Sec : Temps ou bout duquel le film supporte des conditions normales d'usage.

III.5.2.5 détermination de l'adhérence d'une peinture :

a) Principe :

Cette caractéristique détermine la qualité d'adhésion de la peinture ou de vernis en fonction du temps.



Figure III.22 : Jauge d'épaisseur de film



Figure III.23 : Peigne pour mesurer l'adhérence et papier contraste

b) Mode opératoire :

On fixe un point avec in appareil de mesurer d'épaisseur de film, puis on le gratte avec un peigne pour mesurer l'adhérence. Ensuite on colle un ruban adhésif dessus et on le retire pour voir la résistance d'adhérence.

c) Expression des résultats :

On détermine la qualité de l'adhésion lorsqu'on retire le ruban adhésif, si la peinture n'y colle pas, son adhérence est bonne (figure III.24) .



Figure III.24 : Test d'adhérence sur un papier contraste

Conclusion

Les contrôles des matières première et de la résine alkyde, il est important de respecter les normes et d'éviter les erreurs pour garantir les meilleurs résultats visibles ultérieurement sur la peinture.

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats qu'on a obtenus suite au contrôle des matières premières et après plusieurs expériences avec la résine alkyde modifiée au styrène allyl alcool et son effet sur la peinture.

IV.1 Résultats des Analyses physico-chimiques de la matière première

Les normes de matière première d'une résine alkyde longue en huile.

IV.1.1 Huiles de soja :

Tableau IV.1 : Normes de l'huile de soja.

Huile de soja	Densité	CG	IA
Normes	0.922±0.01	4 max	0.34±0.01
Résultats	0.93	3	0.33
Observation	Conforme	Conforme	Conforme

IV.1.2 Penta-erythritol et L'anhydridephtalique et Styrène allyl alcool :

Tableau IV.2 : Normes de (Penta-erythritol – L'anhydridephtalique – Styrène allyl alcool).

Point de fusion (°C)	Pentaerythritol	L'anhydridephtalique	Styrène allyl alcool
Normes	257±7	131±2	131±2
Résultats	254	130	132
Observation	Conforme	Conforme	Conforme

IV.1.3 Xylène et White spirit :

Tableau IV.3: Normes de (xylène – white spirit).

Normes	Densité	Indice de réfraction
xylène	0.680±0.01	1.491±0.004
Résultats	0.68	1.495
Observation	Conforme	Conforme
White spirit	0.77±0.01	1.432±0.004
Résultats	0.76	1.43
Observation	Conforme	Conforme

IV.2 Résultats d'analyse de la résine alkyde modifiée par styrène allyl alcool

IV.2.1 Résultats d'analyse du mono glycéride :

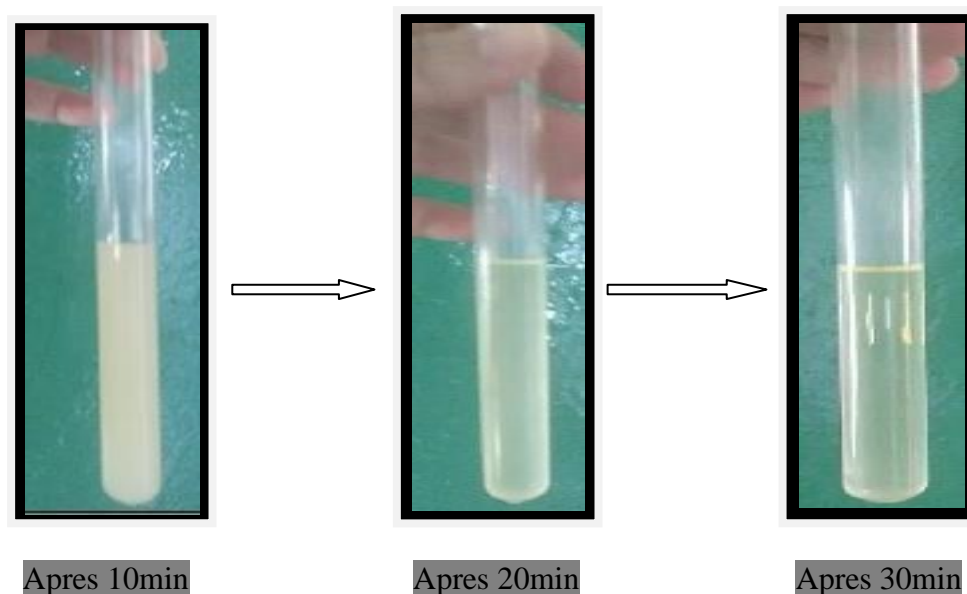


Figure IV.1: Différentes étapes de formation du mono glycéride

Au cours de la première étape de synthèse de la résine alkyde, un test de solubilité a été effectué, ce dernier permet la vérification de la formation du mono glycéride. La figure (IV.1) représente les étapes du test effectué. Le premier prélèvement est soutiré 10 minute après le lancement de la synthèse, le trouble observé indique l'absence du monoglycéride dans le milieu réactionnel, après 20min de réactivité le tube de prélèvement montre une diminution

du trouble donc un début de formation du mono glycéride. A30min, on constate l'absence de trouble et transparence de la solution donc, il y a eu une solubilité des réactifs par conséquent formation du mono glycéride.

IV.2.2 Résultats de la caractérisation de la résine alkyde modifiée par styrène allyl alcool :

Tableau IV.4 : les normes d'une résine alkyde long en huile.

Résine alkyde	IA	Visco	ES (%)	Densité
Normes	10	Y/ Y+	59 à 61	0.91±0.05

Afin d'étudier l'effet du styrène allyl alcool, il faut savoir que le procédé de synthèse décrit précédemment mène à la formation d'une résine alkyde modifié par styrène allyl alcool. Nous étudions la différence entre la résine alkyde modifié et la résine alkyde référence.

A) Résine alkyde référence :

Tableau IV.5 : Résultats de la caractérisation de la résine référence en fonction du temps.

Heure (H)	Viscosité	Indice d'acide
2	N	30
5	S	24
10	T	20
16	V-	16
20	Y+	10

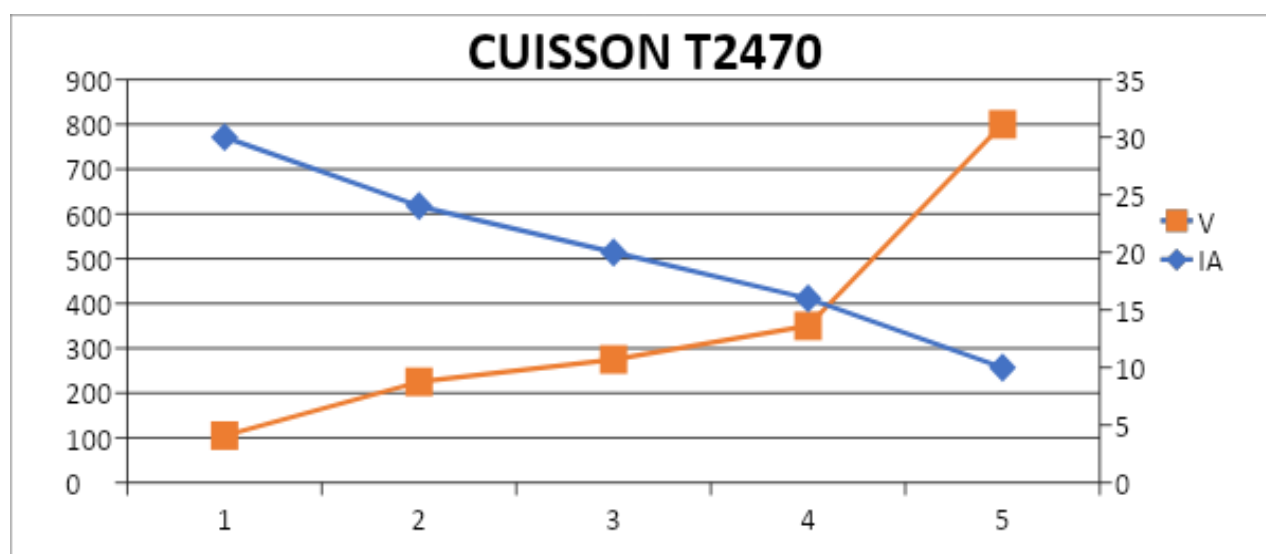


Figure IV.2 : Courbe de l'évolution de la viscosité et de l'indice d'acide en fonction du temps de la résine référence.

- La figure (IV.2) représente l'évolution de la viscosité et de l'indice d'acide d'une résine alkyde longue en huile sans modification. En remarque qu'il ya une dégradation de l'indice d'acide jusqu'à 10 par rapport à une augmentation de viscosité jusqu'à Y+ au cours de la réaction.

Tableau IV.6 : l'évolution de la température en fonction du temps.

Temps	1	2	3	4	6	8	12	22	23
Température	80	180	240	240	160	200	240	240	160

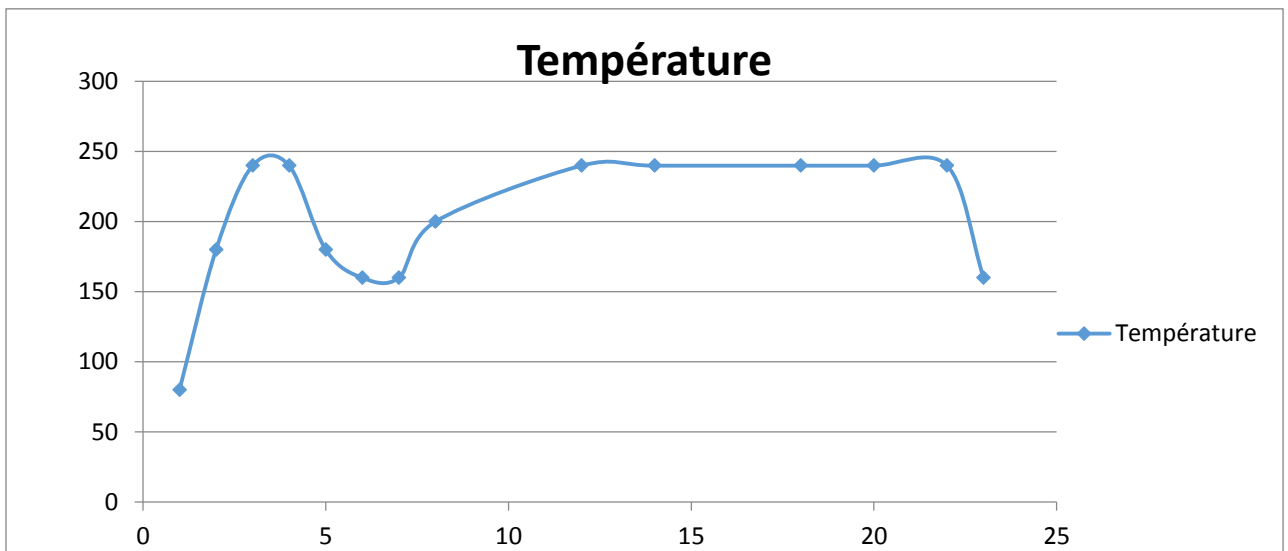


Figure IV.3: Courbe de cuisson de la résine référence en fonction du temps.

- La figure (IV.3) présente la variation de température en fonction du temps estimé de 25 heure.
- La 1ère étape : remplissage la 1 ère phase et en chauffe jusqu'à 240° environ 3 heures.
- Ensuite, la température stable à 240°C jusqu'à 4h pour la formation de monoglycéride.
- 2ème étape entre 4h et 7h on réduit la température jusqu'à 160°C. après le refroidissement en remplir la 2ème phase.
- 3ème étape : mise en chauffe à 240° C
- Entre 15h et 21h la partie cuisson
- Après le refroidissement final à 23h.

B) Résine alkyde modifié par styrène allyl alcool :

Essai 01 :

Tableau IV.7 : Résultats de la caractérisation de la résine modifié (essai 01) en fonction du temps.

Heure (H)	Viscosité	Indice d'acide
2	M	37.80
5	V	24.50
10	X+	19.88
15	Z1	19.66

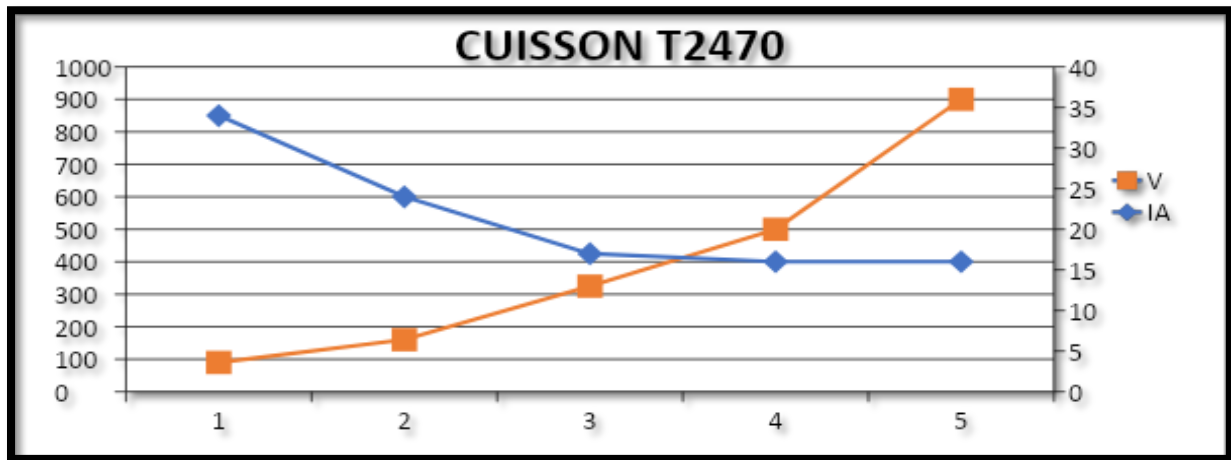


Figure IV.4 : Courbe de l'évolution du viscosité et l'indice d'acide en fonction du temps de la résine modifié d'essai 01.

- D'après la figure (IV.4), On remarque que la diminution de l'indice d'acide est trop lente et n'a pas atteint le niveau requis. (stagner a 19).
- La viscosité augmente et atteint le Z+.
- Il y avait un décalage entre la viscosité et l'indice d'acide conduit à l'échec de l'expérience.
- La réaction est stoppée dans les conditions suivantes : l'indice d'acide 19.66 et viscosité Z+, car nous ne possédons pas les caractéristiques demandées.

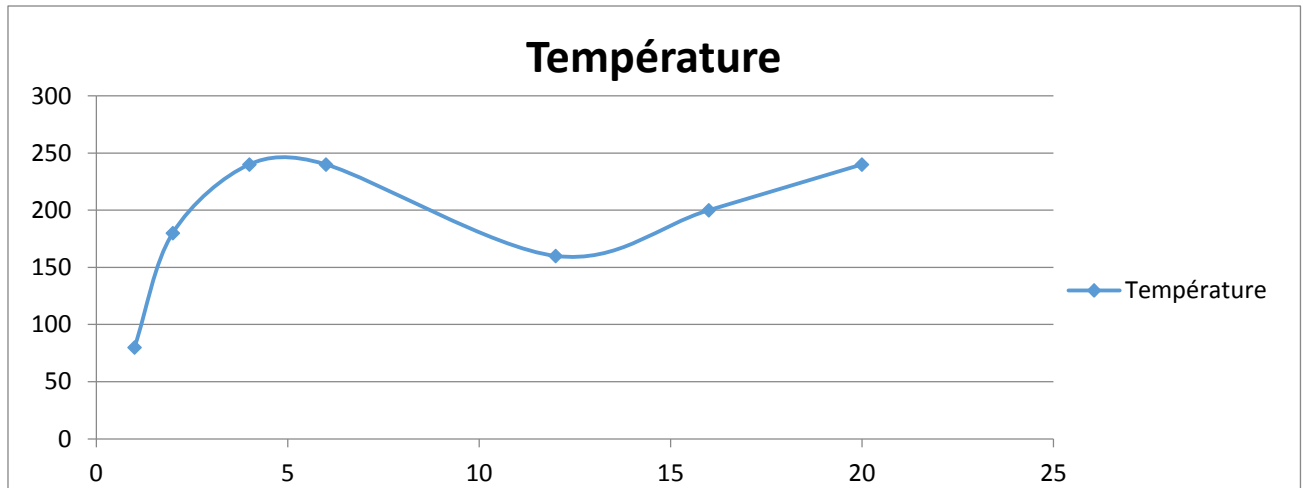


Figure IV.5 : Courbe de cuisson de la résine modifié en fonction du temps essai 01.

- La figure (IV.5) : Nous remarquons des fluctuations de températures qui ne correspondent pas aux température de référence.
- La 1ère phase liée à la charge a pris beaucoup de temps.
- On réduit la température a 160° jusqu'à remplissage de la 2ème phase.
- Mise en chauffe.
- La réaction est arrêtée.

Remarque :

L'essai 01 n'a pas été concluant.

Essai 02 :

Tableau IV.8 : Résultats de la caractérisation de la résine modifié (essai02) en fonction du temps.

Heure (H)	Viscosité	Indice d'acide
2	L+	34.11
4	Q	24.30
6	U	17.19
8	V	16.88
10	Y+/Z	16.40

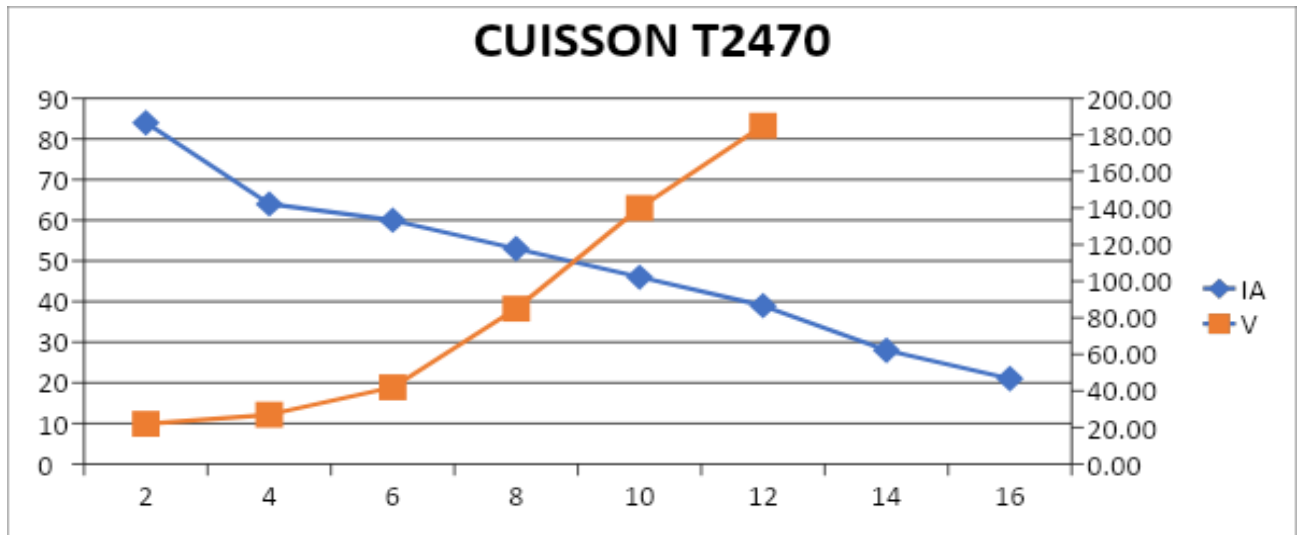


Figure IV.6 : Courbe de l'évolution du viscosité et l'indice d'acide en fonction du temps de la résine modifié d'essai 02.

- D'après la figure (IV.6), on constate une stagnation de l'indice d'acide en 16.
- Augmentation de la viscosité jusqu'à Z+.

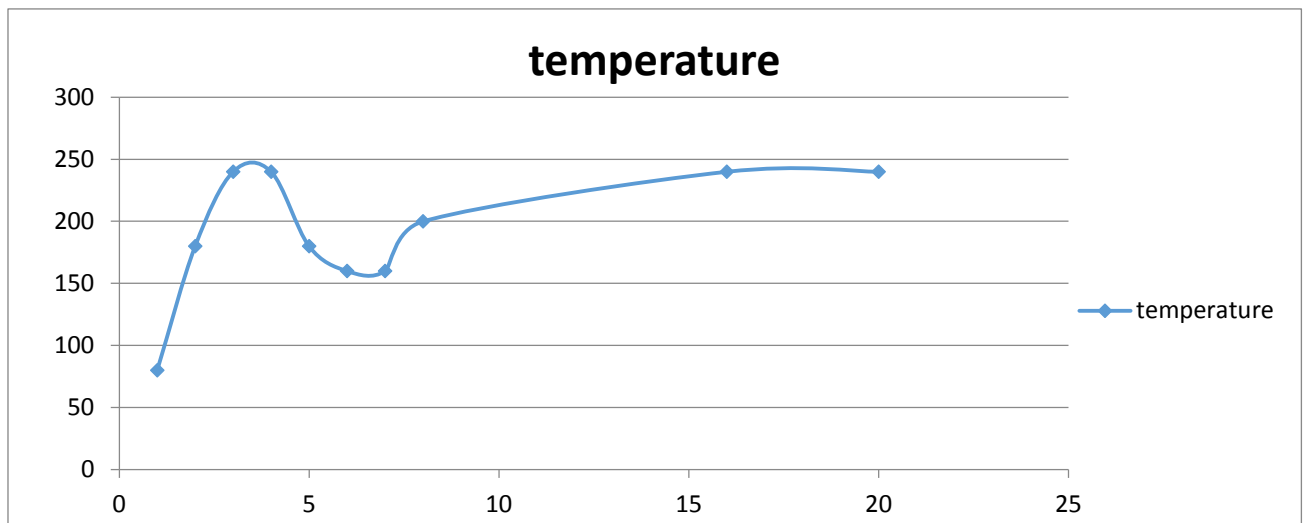


Figure IV.7 : Courbe de cuisson de la résine modifié en fonction du temps essai 02

- La figure (IV.7) : Même chose que l'expérience précédente on a chauffé jusqu'à 240°.
- Réduire la température jusqu'à 160° pour ajouter la 2ème phase.
- La réaction est arrêtée après 20 h.

Remarque :

L'essai 02 n'a pas été concluant.

Essai 03 :

Tableau IV.9 : Résultats de la caractérisation de la résine modifié (essai03) en fonction du temps.

Heure (H)	Viscosité	Indice d'acide
2	K	34.80
4	T	24.17
6	U	17.20
8	V	15.30
10	X	12.70
14	Y	10.94

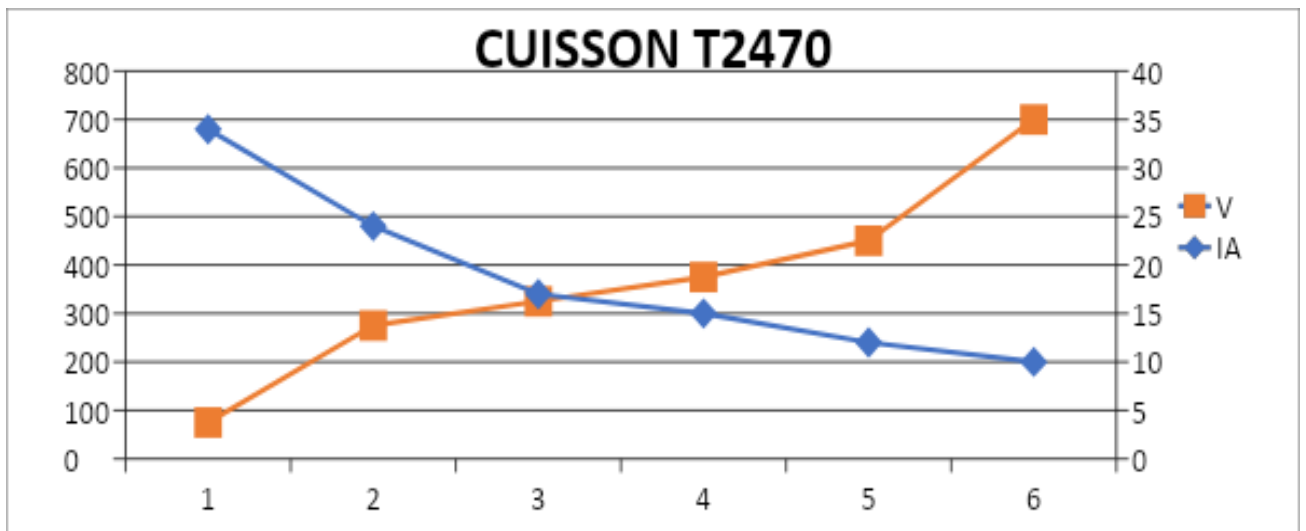


Figure IV.8 : Courbe de l'évolution du viscosité et l'indice d'acide en fonction du temps de la résine modifié d'essai 03.

Dans la figure (IV.8) on obtient les propriétés requises :

- La viscosité Y.
- L'indice d'acide 10.

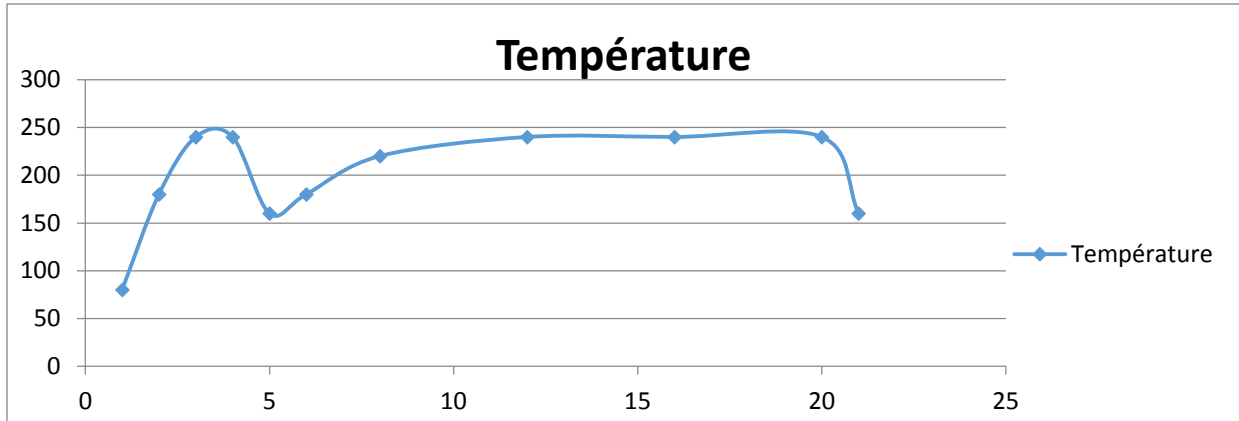


Figure IV.9 : Courbe de cuisson de la résine modifié en fonction du temps essai 03

- La figure (IV.9) : la température monte à 240° lors du remplissage du 1ère phase.
- La température stable à 240° jusqu'à 4h pour la formation de monoglycéride
- Entre 4h et 7h réduire la température jusqu'à 160° pour charger 2ème phase.
- Mise en chauffe à 240°
- Entre 15h et 20h la partie de cuisson
- Le refroidissement final et la dilution

Remarque :

Essai 03 concluant.

Nous l'avons répétée deux fois pour la confirmation.

Le tableau (IV.10) résume l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau IV.10 : Résultats des résines synthétisées.

		Résine alkyde modifié par Styrene allyl alcool		
	Résine alkyde référence	Essai n°01	Essai n°02	Essai n°03
IA	10	19.66	16.40	10.94
Visco	Y+	Z1	Y+ / Z	Y
ES (%)	60	55	64	61
Densité	0.92	0.87	0.98	0.93
Observation	Conforme	Non conforme	Non conforme	Conforme

IV.3 Résultats de caractérisation physico-chimique de la peinture

Etant donné que les caractérisations de la résine alkyde apparaissent sur la peinture, nous avons comparé les résultats de la résine alkyde référence (Gylac) et de la résine alkyde modifié par styrène allyl alcool en termes de qualité de la peinture, les tableaux (IV.11, IV.12, IV.13) regroupent les résultats obtenus.

Tableau IV.11 : comparaison entre les Résultats de caractérisations physico-chimiques des deux peintures différentes.

Résine alkyde Caractéristique	Normes	Résine alkyde référence	Résine alkyde modifié
Visco (CF ₄)	130±15	130	144
Finesse	7±0.5	7	7.5
Densité	1.17±0.05	1.16	1.17
Extrait sec (%)	66±1	65	66
Adhérence	Bonne	Bonne	Bonne

Tableau IV.12 : les résultats de brillance.

L'ongle	20°	60°
Résine alkyde référence	15.3	62.5
Résine alkyde modifié	32	88.06

Tableau IV.13 : les résultats de séchage :

	HT	SEC
Résine alkyde référence	7-8 heures	16-24 heures
Résine alkyde modifié	5-6 heures	14-20 heures

Remarque :

Le styrène allyl alcool améliore clairement les propriétés de la peinture, comme l'illustrent les tableaux précédents, ce qui se traduit par une qualité de peinture supérieure.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les critères corrects sur lesquels nous appuyons pour modifier une résine alkyde longue on huile par styrène allyl alcool, et puisque ses résultats apparaissent sur la peinture. Nous obtenons une grande qualité de peinture supérieure a l'original dans la plupart des propriétés.

Le styrène allyl alcool améliore clairement les propriétés de la peinture.

Conclusion général

L'objectif de ce travail est la synthèse d'une résine alkyde longue en huile modifier avec des bonnes caractéristiques permettant d'améliorer la qualité des produits. Le travail pratique a été réalisé au niveau de l'entreprise ENAP de Souk Ahras, c'est une unité de fabrication de peinture, son but est la fabrication d'une résine alkyde modifié par le styrène allyl alcool, en suivant un processus de fabrication bien définit. Premièrement, on prépare le monoglycéride, puis on ajoute la deuxième phase qui contient du styrène allyl alcool, il y a donc une estérification pour obtenir une résine alkyde long en huile, et enfin la dilution. Avant de préparer la résine, l'analyse des matières premières est nécessaire, alors on a commencé par analyser toutes les matières premières qui entrent dans la fabrication de la résine : l'huile de soja, pentaérythrite, anhydride phtalique et maléique, xylène et white spirite, plus en déterminant : La densité, l'indice d'acide, le pourcentage d'extrait sec, l'indice de réfraction, le point de fusion, le point trouble ; la coloration Gardner ; la viscosité...etc.

En comparant les résultats expérimentaux avec les données de référence, nous avons trouvé que la résine alkyde modifié plus conforme et efficace que la résine alkyde simple.

On a également suivi la préparation du mono glycéride qui se considère comme produit semi fini qui entre dans la fabrication de la résine. La résine fabriquée a subi des différentes analyses afin de prouver sa bonne qualité.

Nous avons utilisé de la peinture pour confirmer nos résultats en mettant en évidence les qualités des résines alkydes modifiées.

En effectuant des expériences sur des peintures à base de résines alkydes modifiées, nous avons remarqué une amélioration notable sur certains paramètres tels que :

- Stabilité des teintes
- Amélioration de brillance
- Augmentation de viscosité, densité
- Résistance aux rayures, aux impacts et aux jets
- Finition de surface
- Résistance aux jaunissement
- Réduction de temps de séchage.

Et nous avons obtenus une qualité de peinture supérieure.

Références bibliographiques

- [1]-Isimsan <https://www.isimsan.com.tr> > ...PDFAlkydesResines
https://www.google.com/url?q=https://www.isimsan.com.tr/images/urunkataloglar/alkydes_resines.pdf.
- [2]-w.google.com/<https://construction.groupeberkem.com/actualites/avantages-resines-alkydes-peintures>.
- [3]-COURS DE DECOUVERTE (POLYMERES) Dr F.Z.BENABIDU NIVERSITE Ferhat ABBAS SETIF-1.
- [4]-PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES Basic Principles and Issues Second Edition S. F. SUN St. John's University Jamaica, New York.
- [5]-L'actualité chimique février – mars 2012 / les fibres chimiques à usages textiles.
- [6]-Des matériaux 3è / Baïlon, Dorlot / 978-2-553-00770-5.
- [7]-Polymer Properties Database.
- [8]-LibreTexts libraries (Chemistry LibreTexts).
- [9]-CHIMIE DES POLYMERES : Synthèses, Analyses et Applications MARREF Mohamed UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE FACULTE DE CHIMIE MOHAMED BOUDIAF D'ORAN (U.S.T.O).
- [10]-Généralités sur les polymères Julien PINAUD IUT Nîmes – SGM.
- [11]-https://www.mdpi.com/journal/polymers/sections/Polymer_Applications.
- [12]-Copyright © 2003 – 2021 Polymer Science Learning Center.
- [13]-Tsegaye Gashaw Getnet ,OrcID,Milton E. Kayama ,Elidiane C. Rangel OrcID and Nilson C. Cruz , Thin Film Deposition by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges Containing Eugenol: Discharge and Coating Characterization.
- [14]-M. Rahim, B. Bouchareb, H. Khachine, Formulation d'une peinture Glylac 2000 super à base d'un émulsifiant, Mémoire de l'ingénieur, Guelma, 2007.
- [15] -Our blog education.
- [16]-LORN Chemicals Algérie <https://lorncchemicals.com> > produit Résine Alkyde.
- [17]-K. Amrani, M. Bourdjiba, synthèse d'une résine alkyde courte modifiée par une Résine formophénolique, Mémoire de l'ingénieur, Guelma, 1998.
- [18]-documentation ENAP (souk ahras).
- [19]-<https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/6980/polyacide>.
- [20]-INRS <https://www.inrs.fr> INRS.
- [21]-I.Debruyne.Soja : transformation et Techniques d'ingénieur. (2001)1- 6.] .Aspects indus.

[22]-LyondellBasell Industries.

[23]-<https://chimactiv.agroparistech.fr/fr/aliments/analyse-matieres-grasses/methodes-analyse/2>.

[24]-<https://www.byk.com/en>.

[25]- S.R. RAKOTORIMANA : contribution à l'amélioration de la comptabilité de l'huile d'arachide artisanale par raffinage mémoire d'ingénieur en génie chimique.

[26]-L.Boudia , L.Boudjelil , Évaluation de l'altération de huile de soja au cours de la friture de poisson dans les restaurants universitaires Bastos et H asnaoua, master en sciences agronomique, Université de Mouloud Mammeri Tizi-ouzou,2017.