



**TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR**

Réf. : **A3231 V1**

Plastifiants

Date de publication :
10 février 1992

Cet article est issu de : **Matériaux | Plastiques et composites**

par **Pierre VERRIER**

Pour toute question :
Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **20/05/2020**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.168.36**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Plastifiants

par Pierre VERRIER

*Ingénieur ENSIC (École Nationale Supérieure des Industries Chimiques)
Ancien « Research Associate », Exxon Chemical International - Bruxelles*

1.	Généralités.....	A 3 231 - 2
1.1	PVC flexible.....	— 2
1.2	Domaines d'utilisation des plastifiants.....	— 2
2.	Théories de la plastification.....	— 3
2.1	Théorie de la lubrification.....	— 3
2.2	Théorie des gels.....	— 3
2.3	Théorie du volume libre.....	— 3
2.4	Théorie mécanistique.....	— 3
3.	Principaux types de plastifiants.....	— 4
3.1	Propriétés exigées de l'association polymère-plastifiant.....	— 4
3.2	Phtalates.....	— 4
3.3	Époxydes.....	— 4
3.4	Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques : adipates, sébaçates, azélates, etc.....	— 5
3.5	Polyesters ou plastifiants polymériques.....	— 5
3.6	Phosphates.....	— 5
3.7	Autres plastifiants primaires.....	— 5
3.8	Plastifiants secondaires (ou extendeurs).....	— 5
3.9	Quelques données économiques.....	— 6
	3.9.1 Consommation de plastifiants.....	— 6
	3.9.2 Prix des plastifiants.....	— 6
	3.9.3 Accessibilité aux matières premières des phtalates.....	— 6
4.	Mise en œuvre des plastifiants.....	— 6
4.1	Plastisols.....	— 6
4.2	Mise en forme à l'état fondu.....	— 7
5.	Influence sur quelques caractéristiques physiques des PVC flexibles.....	— 7
5.1	Généralités.....	— 7
5.2	Dureté Shore A (et éventuellement D).....	— 8
5.3	Module à 100 % d'allongement. Facteur d'efficiency.....	— 8
5.4	Flexibilité à froid.....	— 8
5.5	Permanence.....	— 9
6.	Considérations sur l'optimisation d'une formule.....	— 9
6.1	Recherche d'une formulation techniquement acceptable.....	— 9
6.2	Optimisation économique de la formule.....	— 10
	6.2.1 Choix guidé par des considérations techniques.....	— 10
	6.2.2 Optimisation purement économique.....	— 10
6.3	Analyse de l'ensemble des facteurs contribuant aux coûts.....	— 11
7.	Toxicologie, environnement, hygiène, analyse.....	— 11
7.1	Non-toxicité des plastifiants.....	— 11
7.2	Protection de l'environnement.....	— 11
7.3	Hygiène et sécurité.....	— 11
7.4	Analyse des plastifiants.....	— 11
	Pour en savoir plus.....	Doc. A 3 231

Les matières thermoplastiques ne sont que très rarement utilisées sans adjuvant. De fait, l'ensemble des propriétés recherchées pour l'objet fini requiert un savant dosage de produits d'addition à action spécifique. L'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est un plastifiant dont la définition donnée dans la norme ISO 472 (1988) **Plastiques. Vocabulaire** est la suivante.

Plastifiant : substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité.

Son action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse ou une diminution du module d'élasticité de l'objet plastifié.

1. Généralités

1.1 PVC flexible

Près de 85 % des plastifiants sont utilisés pour la fabrication de PVC flexible (ou souple, ou plastifié). Historiquement, c'est grâce, entre autres, aux plastifiants que la mise en œuvre du PVC a été possible. On a constaté alors que la matière thermoplastique qui résulte de cette plastification *externe* (sans réaction chimique) conservait ses propriétés sur une très longue période ; on peut donc considérer, avec juste raison, le PVC flexible comme un matériau différent du PVC non plastifié dit *PVC rigide*. Puisque le PVC flexible résulte du mélange de deux constituants (l'un liquide, l'autre solide) en proportions très larges (de 20 à plus de 600 pcr de plastifiant), la gamme des souplesses obtenues est extrêmement étendue. Cela explique pourquoi les domaines d'utilisation sont nombreux et variés.

pcr : partie pour cent parties de résines (en masse).

Le tableau 1 résume la répartition des utilisations du PVC flexible en Europe en 1990, correspondant, en tonnage, à 35,4 % des PVC fabriqués avec ou sans plastifiant.

Nota : bien que le PVC flexible présente un rapport qualité/coût hautement compétitif pour la fabrication d'une quasi-infinité d'objets souples, il a cependant ses limites et on lui préfère des plastiques plus techniques pour des utilisations de haut de gamme (PE pour de grandes performances en isolation électrique) ou très spécifiques (PE-LLD pour film des sacs de supermarché).

PE-LLD : polyéthylène linéaire basse densité.

Historique

Le concept de plastification d'un solide par un liquide est vieux comme le monde (argile + eau) et a été utilisé avec les premières matières plastiques de synthèse.

Certains composés chimiques (les esters d'alkyle) utilisés comme plastifiants pour des plastiques spécifiques (esters de cellulose) se sont révélés très efficaces pour d'autres polymères d'usage plus universel (essentiellement le PVC). Simultanément, les matières premières et les méthodes de fabrication de ces plastifiants se sont révélées très économiques.

La disponibilité en grandes quantités, ainsi que le coût des matières premières (§ 3.9.3), expliquent que les *orthophtalates* d'alcools en C₈ à C₁₁ (§ 3.2) dominent actuellement largement le marché des plastifiants, représentant plus des trois quarts du volume total des plastifiants.

Tableau 1 – Consommation de PVC plastifiés en Europe en 1990 (CEE + Autriche + Suisse + Scandinavie)

	(kt)
PVC flexibles :	1 823
— tissus enduits	229
— films et feuilles	364
— revêtements de sol	275
— tubes et tuyaux	210
— fils et câbles électriques	445
— autres	300
PVC total (rigide et flexible)	5 158
Pour information, total des plastiques courants (PE, PP, PS, PUR, PVC, ABS)	20 894

Source : Modern Plastics International (janv. 1991).

La grande variété chimique des plastifiants utilisables et le choix des quantités incorporables au PVC, ainsi que celui des procédés possibles pour la transformation des PVC flexibles, permettent :

- de moduler les propriétés du produit fini selon les prescriptions du cahier des charges ;
- de choisir le ou les procédés les mieux adaptés, en fonction des machines disponibles et des séries à réaliser ;
- d'optimiser les prix de revient en maîtrisant tous les facteurs de coût.

En ce qui concerne les plastifiants, cet article s'attachera à donner au transformateur les moyens d'utiliser les plastifiants au mieux de leurs possibilités.

1.2 Domaines d'utilisation des plastifiants

Comme nous l'avons déjà dit, le PVC est la matière plastique qui utilise la plus grande quantité de plastifiants de toutes sortes (85 %).

Environ 35 autres polymères se partagent l'utilisation d'un peu plus de 10 % des plastifiants :

- les **esters ou éthers de cellulose** plastifiés avec des phtalates (§ 3.2) (surtout ceux de faible masse moléculaire) qui leur confèrent une souplesse compatible avec l'usage final ;
- un grand nombre de **résines thermodurcissables** (époxydes, phénoliques, mélamines) et les **polyamides**, dans lesquels des plastifiants sont employés en tant qu'agents de mise en œuvre ;

— les **résines acryliques ou styréniques** pour peintures, dans lesquelles les plastifiants facilitent l'application sous forme de films ;
 — différents **adhésifs et hot-melts** constitués de résines de types cellulósiques, polystyréniques, polyéthyléniques, etc.

Enfin, de nombreux **élastomères** sont formulés avec de grandes proportions d'huiles dites « extendeurs » (§ 3.8). Traditionnellement, ces extendeurs d'élastomères, qui sont des plastifiants au sens strict, ne sont pas comptabilisés dans la littérature spécialisée. Certains de ces extendeurs peuvent être utilisés comme plastifiants secondaires pour les plastiques « plastifiés ». Pour ajouter à la confusion dans les statistiques (§ 3.9), ils peuvent être remplacés par des esters classiques (phtalates) pour conférer aux caoutchoucs des propriétés bien déterminées.

2. Théories de la plastification

La compréhension du mécanisme de plastification s'est affinée au cours du temps, mais nombre de phénomènes ne sont encore que partiellement quantifiés. Cela tient à ce que les polymères qui fixent les molécules relativement simples des plastifiants sont des ensembles complexes comportant, dans le cas des polymères semi-cristallins, des domaines cristallins et des domaines amorphes qui réagissent différemment vis-à-vis des plastifiants.

2.1 Théorie de la lubrification

La théorie de la lubrification postule que le plastifiant, par insertion entre deux chaînes de polymère, réduit les forces de liaisons inter-chaînes. Cette théorie reflète ce qui se passe à des températures légèrement inférieures à la température de fusion, pour lesquelles l'effet plastifiant est très dépendant du coefficient de friction des chaînes de polymère mais, à plus basse température, cette théorie conduit à représenter les portions de chaînes de polymère – non liées à d'autres chaînes – comme *solvatées* dans le plastifiant, ce qui n'est pas le cas.

2.2 Théorie des gels

La théorie des gels postule que la rigidité d'un polymère provient d'une structure tridimensionnelle. Le plastifiant agirait en brisant un certain nombre de ponts interchaînes et, masquant les centres de forces attractives, en solvant les chaînes polymères en ces points.

De nombreux chercheurs ont tenté de faire une synthèse entre les deux théories énoncées ci-dessus sans rendre compte des aspects les plus remarquables des plastifiants.

2.3 Théorie du volume libre

Nota : le lecteur pourra utilement se reporter, dans ce traité, à l'article *Comportements physique et thermomécanique en relation avec la structure* [A 3 110].

La théorie du volume libre explique le fait que, même à 0 K, le volume d'un cristal réel inclut des « trous » qui permettent des mouvements limités des éléments de la structure maillée. Cette possibilité de mouvement en tous sens augmente avec la température. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur ses différentes sources.

La figure 1 schématise les différents moyens dont on dispose :

- augmenter le nombre de chaînes, donc de groupes terminaux (diminution de la masse moléculaire) ;
- augmenter le nombre ou la longueur des chaînes latérales par réaction chimique avec le plastifiant (plastification *interne*) ;
- faciliter les mouvements des chaînes principales en introduisant chimiquement dans ces chaînes des segments de faible encombrement stérique, donc de grande mobilité (plastification *interne*) ;
- insérer entre les chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et de relativement faible masse moléculaire (plastification *externe*).

L'augmentation de la température fait passer la matière à l'état *plastique* dans lequel peut être effectuée la mise en œuvre.

Cette théorie explique l'abaissement du point de transition vitreuse d'un polymère avec l'addition d'un plastifiant.

2.4 Théorie mécanistique

Enfin, on a proposé une synthèse des théories précédentes en incluant un concept cinétique (théorie mécanistique). Le polymère plastifié est en équilibre dynamique résultant d'une solvation et d'une désolvation du plastifiant sur certains sites sensibles de la chaîne du polymère et peut donc être considéré comme une *solution solide*. Ce concept a donné naissance à une approche thermodynamique de la plastification faisant appel à des notions de pression interne, de paramètre de solubilité et de densité d'énergie de cohésion pour expliquer certaines des propriétés des plastifiants vis-à-vis du polymère.

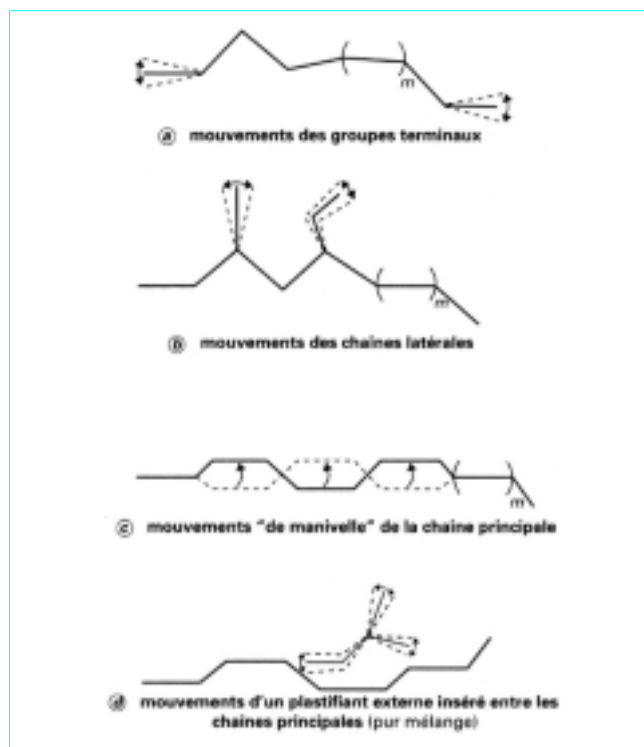


Figure 1 – Sources de volume libre utilisées pour la plastification

3. Principaux types de plastifiants

3.1 Propriétés exigées de l'association polymère-plastifiant

Un plastifiant est jugé à ses qualités, essentiellement fonction de l'usage que l'on veut faire du plastique dans lequel il est incorporé.

Dans tous les cas, les propriétés suivantes sont indispensables :

- excellente **compatibilité** plastifiant-polymère ;
- action **plastifiante** efficace ;
- **permanence** raisonnable de façon à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit ;
- **stabilité** suffisante (thermique, oxydative, UV, etc.) pour assurer, d'une part, une mise en œuvre sans décomposition notable du plastifiant et, d'autre part, la longévité souhaitée pour le produit plastifié.

D'autres propriétés peuvent être appréciées ou même exigées selon l'utilisation :

- performances électriques (résistance d'isolement) ;
- tenue thermique aux hautes ou aux basses températures ;
- résistance à l'extraction par les solvants et par l'eau (savonneuse), résistances aux salissures et à la migration ;
- bonne tenue au feu ;
- faible odeur, non-toxicité ;
- facilité de mise en œuvre, etc.

Il tombe sous le sens que le composé chimique idéal qui réunirait toutes ces qualités n'existe pas et qu'en conséquence un plastifiant est considéré comme optimal quand il offre le **meilleur compromis entre ces diverses propriétés**. Cela explique pourquoi un très grand nombre de produits ont été proposés comme plastifiants (plus de 20 000), parmi lesquels 160 environ ont connu un certain développement commercial et seulement une cinquantaine se trouvent encore sur le marché. Les esters de masse moléculaire comprise entre 350 et 500 sont majoritaires. L'aspect économique (disponibilité, coût) est de première importance pour le choix d'un plastifiant.

Les principales familles de plastifiants, décrites ci-après, sont rassemblées dans le tableau 2.

3.2 Phtalates

Les phtalates d'alcools en C₆ à C₁₂ (nombre de carbones des radicaux R et R' ci-dessous) peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils présentent le plus souvent un ensemble des propriétés requises acceptable.

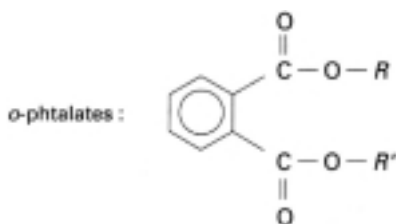


Tableau 2 – Différents types de plastifiants utilisés aux États-Unis

	(% en valeur)
Phtalates	71
Époxydes	7
Diesters d'acides aliphatiques	5
Polyesters (ou plastifiants polymériques)	4
Phosphates	2
Extendeurs (ou plastifiants secondaires)	2
Tous les autres	9

Source : Modern Plastics International 61 (9) p. 74-5 (sept. 1984).

Les moins coûteux : le **DOP**, ou la gamme des *isophtalates*, **DIOP**, **DINP**, **DIDP**, sont les plus courants.

DIDP : phtalate de diisodécyle

DINP : phtalate de diisononyle

DIOP : phtalate de diisooctyle

DOP : phtalate de dioctyle [ou de di (éthyl-2 hexyle)]

Nota : les règles pour l'établissement des abréviations des plastifiants d'après la nouvelle norme **NF ISO 1043** Partie 3 (1989) sont données dans l'article *Symboles* [A 3 012] du présent traité.

Des analyses fines du rapport performances/coût pour les applications classiques ont provoqué une certaine désaffection pour le **DOP** qui, d'une part de 80 % du marché des phtalates dans les années soixante, est passé à moins de 50 % au début des années quatre-vingt-dix, pour l'Europe.

Les phtalates d'alcools linéaires ou *semi-linéaires* de même masse moléculaire sont à recommander pour leurs performances aux basses températures, mais sont plus onéreux.

Alcool semi-linéaire : mélange de l'alcool linéaire avec les alcools homologues de degré de ramification faible.

Le **BBP** (phtalate de butylbenzyle) est physicochimiquement bien adapté à la plastification du PVC, mais son prix, difficilement compressible, en fait une spécialité utilisée soit pour faciliter la mise en œuvre, soit pour renforcer la résistance aux taches des revêtements de sol et de murs (article *Mise en œuvre des Plastisols* [A 3 665], dans le présent traité).

Citons également le **DIUP** (phtalate de diisoundécyle) dont un exemple d'application pour la plastification de PVC sera donné dans le paragraphe 6.2.1.

3.3 Époxydes

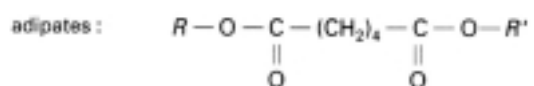
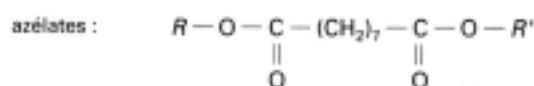
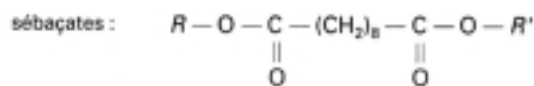
Ce sont, le plus souvent, les dérivés époxydés d'acides gras dont les plus connus sont l'**huile de soja époxydée**, les **époxy-stéarates** et **époxy-tallates d'octyle**.

Tallate : sel ou ester des acides gras du tallol, résine liquide obtenue comme sous-produit de la pâte à papier.

Ces produits sont principalement utilisés comme **coadjuvants dans les systèmes de stabilisation thermique** des mélanges de PVC plastifiés. Comme les quantités à mettre en œuvre sont relativement importantes (de 3 à 7 pcr), leur action plastifiante ne peut être négligée. Ils sont en effet d'excellents plastifiants par eux-mêmes, mais leur prix très élevé limite, en général, leur utilisation comme plastifiants à des cas exceptionnels.

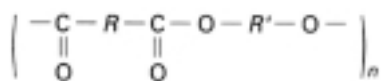
Il faut signaler les bonnes performances à froid de l'**époxy-stéarate d'octyle**.

3.4 Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques : adipates, sébaçates, azélates, etc.



La linéarité d'une partie de la chaîne carbonée de ces esters se traduit par une amélioration des caractéristiques aux basses températures des produits plastifiés. Il existe toute une série de ces esters, en particulier les adipates, fabriqués à partir d'acide adipique par réaction avec des monoalcools linéaires ou non. Ces plastifiants sont toujours considérés comme des spécialités (à cause de leur coût) et utilisés, en association avec des phtalates, pour obtenir les caractéristiques requises aux **basses températures**. Leur compatibilité avec le PVC est d'ailleurs limitée quand ils sont utilisés seuls.

3.5 Polyesters ou plastifiants polymériques



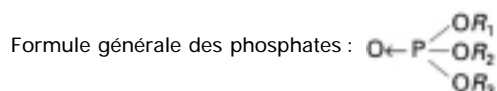
Ce sont les produits de la réaction d'un diacide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont des **polyadipates de glycol**, de masses moléculaires variées (de 800 à 10 000).

La volatilité de ces produits est, bien entendu, fonction de leur masse moléculaire. Plus celle-ci est élevée, plus faible sera leur perte par évaporation à une température donnée.

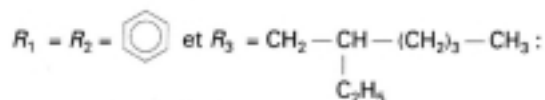
Ces plastifiants, souvent difficiles à mettre en œuvre, ne s'utilisent que dans les applications **pour températures élevées**, où ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés. Leur excellente résistance à l'extraction par les solvants et l'eau savonneuse augmente avec leur masse moléculaire.

3.6 Phosphates

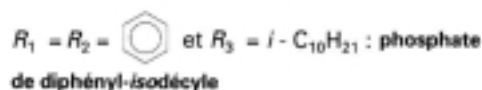
Très utilisées dans les anciennes formulations du PVC, les *orthophosphates* d'alkyle ou (et) d'aryle sont souvent *mixtes*. Le plus ancien est le phosphate de tricrésyle mais les phosphates de diphenyl-octyle (ou de diphenyl-*isodécyle*) sont, en général, préférés car ils confèrent de bonnes performances à froid.



Exemples



phosphate de diphenyl-octyle



Leur utilisation quasi unique exploite leur excellente résistance à la propagation de la flamme par formation d'une couche carbonée isolant la zone ignée de l'air ambiant. Pour augmenter l'effet ignifugeant, on peut utiliser des alcools chlorés estérifiant l'acide *orthophosphorique*.

3.7 Autres plastifiants primaires

Comme il a été dit, de nombreuses substances sont utilisables en tant que plastifiants, ou l'ont été quand leur prix les rendait attrayantes pour les formulateurs. Elles sont, le plus souvent, du type **diester** - obtenu par réaction soit d'un monoalcool sur un diacide, soit d'un dialcool sur un monoacide, par exemple le benzoate de glycol ou l'*isobutyrate* du triméthyl-2,2,4 pentane diol-1,3 (*TXIB*[®] d'Eastman Kodak).

On trouve aussi d'autres esters :

- des monoesters (oléates, palmitates, pélargonates) ;
- des tris ou polyesters (trimellitates et pyromellitates pour les hautes températures, citrates, pentaérythrates...).

Il faut mentionner aussi un ester alkylsulfonique de phénol et de crésol : *Mesamoll*[®], commercialisé par Bayer, surtout en Europe.

Dans le domaine des plastifiants externes dits *ultra-permanents*, la recherche n'a pas permis d'obtenir des substances assez bon marché pour être utilisées comme plastifiants polyvalents. Des polymères de l'*isobutylène* ou de polyéthylène glycol sont, cependant, employés dans le polyéthylène. L'*Evaloy*[®] de Du Pont de Nemours (copolymère d'éthylène et de propylène, incorporant un agent compatibilisant) est une résine qui plastifie relativement bien le PVC, mais elle est très onéreuse.

3.8 Plastifiants secondaires (ou extendeurs)

Ce sont des produits qui, employés seuls, conduisent à des polymères plastifiés ayant des performances médiocres. Leur principal inconvénient est une compatibilité très limitée qui se traduit par de l'**exsudation**. Cela peut être, en partie, pallié par l'addition d'un plastifiant primaire qui augmente la compatibilité du plastifiant secondaire.

Nota : cette compatibilité est, en général, estimée par un test visuel dit « à la boucle » préconisé par la firme ICI et repris sous une forme différente par l'ASTM. On examine l'exsudation qui se manifeste après un temps donné sur la face interne d'une feuille de plastique plastifié de dimensions spécifiées et pliée sur elle-même selon une boucle de dimensions également précisées.

La figure 2 indique les limites de compatibilité de mélanges DOP + chloroparaffines (plastifiant secondaire) et DIDP + chloroparaffines, à la température ambiante par le test ICI.

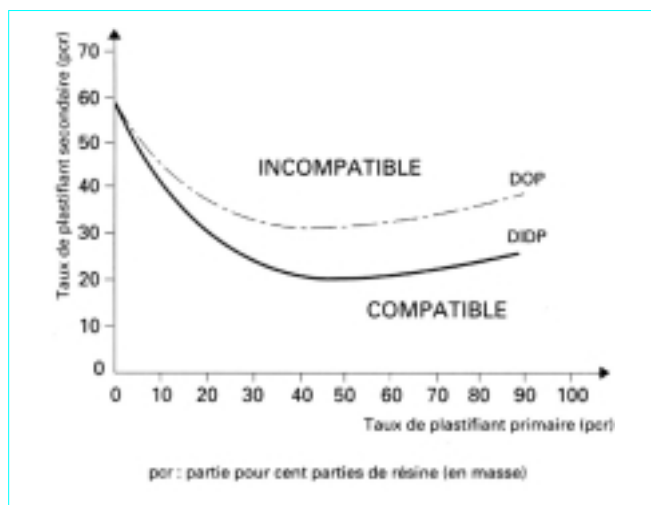


Figure 2 – Domaines de compatibilité (au test ICI) de mélanges de PVC contenant une chloroparaffine à 52 % de chlore, vis-à-vis du DOP et du DIDP

Les limites de compatibilité des plastifiants secondaires dépendent du type du plastifiant primaire associé. La compatibilité diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire du plastifiant primaire.

■ Les plus courants des plastifiants secondaires sont les **chloroparaffines** contenant de 20 à 70 % de chlore. Si la paraffine est linéaire, la stabilité thermique de la chloroparaffine est suffisante pour permettre sa mise en œuvre à chaud (en particulier dans le PVC) en ajoutant seulement une quantité raisonnable de stabilisant thermique (§ 6, tableau 5).

■ Des polymères [copolymères de styrène ou poly (α -méthylstyrène)] sont utilisables dans, par exemple, le poly (acétate de vinyle).

■ Des produits aromatiques provenant de coupes pétrolières, bien que compatibles, sont fortement à déconseiller à cause de leurs risques cancérigènes. Les aromatiques chlorés sont prohibés en Europe et aux États-Unis.

L'utilisateur éventuel de ces produits est attiré par leur prix qui semble intéressant *a priori*, mais souvent à tort, pour réduire le coût du mélange plastifiant (§ 6).

3.9 Quelques données économiques

3.9.1 Consommation de plastifiants

La consommation mondiale était estimée en 1991 à environ 3 millions de tonnes, alors que celle de l'Europe était de l'ordre de 1 million de tonnes. Une croissance de 2 à 4 % par an pour les années à venir dans les pays industrialisés est prévisible.

Dans les pays peu développés, les taux de croissance pourraient être beaucoup plus élevés ($\geq 10\%$) si les conditions économiques le permettent, car l'histoire montre que le PVC flexible est, des matières plastiques, celle qui se développe en premier (chaussures ; câbles électriques).

3.9.2 Prix des plastifiants

Le prix au kilogramme d'un phtalate polyvalent de bonne qualité oscille entre $\pm 30\%$ de celui du PVC *suspension*.

Le prix du DOP est toujours utilisé comme référence.

Les spécialités se vendent de 1,5 à 3 que le DOP et même 5 fois plus cher ; les extendeurs de 50 % à 20 % moins cher.

3.9.3 Accessibilité aux matières premières des phtalates

Les phtalates sont obtenus par estérification de l'anhydride phtalique sur un ou des alcools.

■ L'anhydride *orthophtalique* est d'une grande disponibilité puisqu'il est fabriqué à partir de l'*ortho*xylène coproduit en partie égale avec le *para*xylène, lequel est consommé en grande quantité pour la fabrication d'acide téréphtalique conduisant aux polyesters du type PET.

■ La majorité des alcools sont produits par synthèse oxo (c'est-à-dire hydroformylation) d'oléfines *semi-longues* provenant d'oligomérisation du propylène et des butènes (de 5 à 12 atomes de carbone) ou par hydroformylation du propylène suivie d'une dimérisation (aldolisation). La pureté du propylène disponible oriente vers l'une ou l'autre de ces techniques. La première permet d'obtenir toute une gamme d'oléfines, d'où découle une gamme d'alcools de structure *iso* (de l'hexyle au tridécyle, sans hiatus, l'alcool en C₁₂ étant très rare). La deuxième technique, exigeant un propylène de haute pureté, conduit au seul éthyl-2 hexanol.

■ Les alcools *linéaires* (ou *semi-linéaires*) sont le résultat de la synthèse oxo sur des oléfines provenant d'une oligomérisation de l'éthylène de type Ziegler.

4. Mise en œuvre des plastifiants

La première étape de la mise en œuvre comporte toujours un prémélangeage des ingrédients de la formule. Le tableau 3 donne, à titre d'exemple, trois formules de base simplifiées, pour divers usages du PVC plastifié.

Tableau 3 – Formules simplifiées (en parties en masse) pour PVC flexibles			
	Cuir synthétique	Câble électrique	Revêtement de sol (dalle rigide)
PVC	100	100	100
Plastifiant	70	55	20
Charges	10	50	600
Stabilisant	2,5	6	1

4.1 Plastisols

Nota : pour plus de détails, se reporter à l'article spécialisé [A 3 665] dans le présent traité.

La mise en œuvre peut être faite au moyen de plastisols dont la fusion est schématisée sur la figure 3. Le mélange de PVC avec ses adjuvants se trouve sous forme liquide à la température (proche de l'ambiante) à laquelle se fait la mise en forme : cette dispersion de solides (PVC et charges) dans un liquide (plastifiants) est appelée **plastisol**.

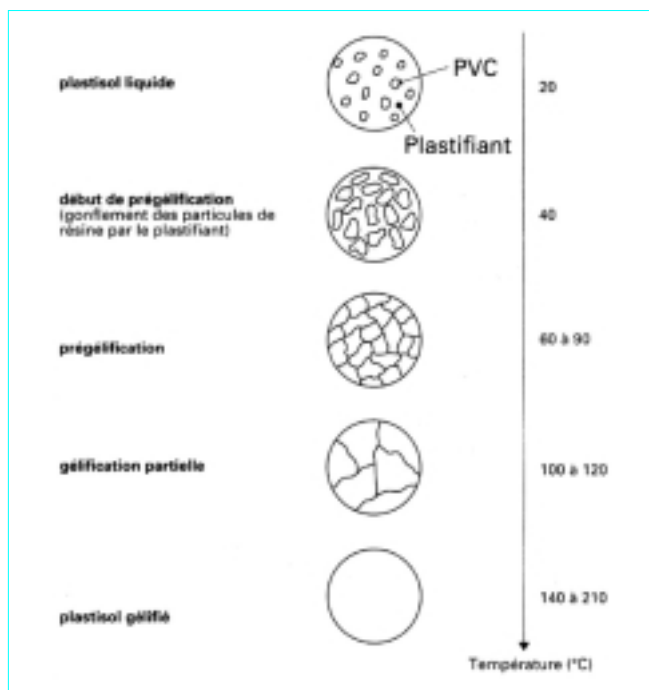


Figure 3 – Prégélification et gélification d'un plastisol

Pour fabriquer du cuir synthétique par exemple, le plastisol est étalé à la racle sur un substrat (tissu de coton) à la température ambiante. Par chauffage dans un four ou dans une étuve, le mélange se gélifie à partir de 50-60 °C (gel sans grande cohésion mécanique) avant de *fondre* à 160-180 °C en un film ayant des propriétés mécaniques optimales après refroidissement. Il est bien évident que l'absorption du plastifiant par le PVC (qui conduira ultérieurement, après passage à température élevée, à la formation d'un PVC flexible) doit être minimisée pendant la mise en place. (On utilise pour cela une variété de PVC obtenue par polymérisation en émulsion ou en microsuspension.)

Le plastifiant joue également un rôle important à cette étape car son pouvoir plus ou moins solvant peut provoquer une augmentation plus ou moins rapide de la viscosité de la pâte. Ce *mûrissage* est très gênant dans les industries qui préparent les plastisols longtemps avant leur mise en place avant fusion.

Les plastisols trouvent des applications :

- soit pour des produits plats fabriqués sur des métiers à enduire et formés éventuellement de plusieurs couches sandwiches incluant des couches expansées : revêtement de sol jusqu'à 4 m de largeur ; revêtement de murs ; cuir synthétique ; etc. ;
- soit pour des produits de formes variées et compliquées, fabriqués :

- par rotomoulage (poupées, ballons...),
- par trempage (gants...),
- par embouage (bottes d'équitation...),
- par coulée (bouchons-capsules, nappes décoratives).

Ces techniques permettent la reproduction fidèle de détails très fins, s'accommodent d'un investissement modéré et permettent des fabrications en séries très limitées (quelques centaines de pièces ou de mètres de tissu enduit).

Elles ont cependant deux inconvénients :

- le PVC pour pâtes ou plastisols est environ 30 % plus onéreux que le PVC polymérisé en suspension ou en masse mis en œuvre à l'état fondu ;

- le chauffage des produits lors de la fusion du plastisol est réalisé couramment au moyen d'un gaz chaud qui entraîne vers la cheminée des quantités appréciables de produits volatils, dont les plastifiants. Dans l'utilisation de ces procédés se posent avec acuité les problèmes d'abattement des fumées, ou leur récupération, pour limiter la pollution atmosphérique.

4.2 Mise en forme à l'état fondu

La majeure partie du PVC flexible (70 % environ) est mise en forme alors que le mélange des ingrédients se trouve à l'état fondu (entre 160 et 180 °C). Cette masse fondue est ensuite refroidie pour qu'elle conserve sa forme.

Cette technique utilise comme machines de transformation des calendres pour les produits plats (feuilles, films), des extrudeuses (pour les fils électriques et les profilés divers), des moules d'injection-moulage (pour les chaussures).

L'alimentation des différentes machines est grandement facilitée par la forme sous laquelle se présente le mélange de PVC :

- soit une **poudre sèche** (*dry-blend*) qui s'écoule aisément comme un fluide dans les trémies d'alimentation ;
- soit des **granulés** résultant de la transformation de cette poudre sèche dans une extrudeuse-granulatrice (fusion, extrusion, refroidissement, découpage).

Les variétés de PVC qui conviennent à cette technique proviennent des procédés de polymérisation en masse ou en suspension. Les conditions opératoires du dernier stade de la fabrication du polymère conduisent à l'obtention de particules très poreuses. Les plastifiants mis en présence de ces grains de PVC sont d'abord adsorbés dans les pores puis progressivement absorbés au sein de la résine par diffusion, dispersant finement avec eux les autres adjuvants liquides de la formule. La vitesse d'absorption augmente bien évidemment avec la température. Pour la quasi-totalité des mélanges de PVC flexibles, même les mélanges très plastifiés (contenant jusqu'à 130 pcr de plastifiant ou plus), le mélange PVC (solide) + plastifiant (liquide) devient une poudre sèche appelée *dry-blend*, dès que les ingrédients sont portés à une température comprise entre 100 et 120 °C dans un mélangeur spécialement conçu à cet effet. Porter le mélange à une température supérieure aboutirait à la formation de conglomerats de PVC partiellement fondus et que l'on ne peut plus mettre en œuvre. C'est ce *dry-blend* qui est utilisé pour la fabrication de granulés sur les machines de transformation (calendres ou extrudeuses).

5. Influence sur quelques caractéristiques physiques des PVC flexibles

5.1 Généralités

Les qualités d'un plastifiant se mesurent aux propriétés qu'il confère aux objets en plastique dans lesquels il est incorporé. Les critères de jugement varient suivant l'utilisation des produits finis. Le chapitre le plus important du cahier des charges concerne les caractéristiques mécaniques des objets plastifiés dans diverses conditions d'application des contraintes :

- caractéristiques en traction à vitesse imposée à la température d'utilisation ;
- résistance à la déchirure ;
- variation des propriétés après un ou plusieurs cycles sous contraintes (vieillesse artificielle à haute ou basse température, exposition au rayonnement UV) ;
- température de fragilité à froid ;
- flexibilité.

De plus, pour les propriétés électriques, on retiendra la mesure de la résistance d'isolement pour les câbles électriques (les propriétés diélectriques étant spécifiées pour les câbles téléphoniques seulement).

Selon l'utilisation, on peut aussi trouver des exigences sur les résistances à la migration, aux salissures et aux micro-organismes. Dans le cas des objets plastifiés destinés au contact alimentaire, des tests d'odeur et de goût du contenu sont également exigés.

Parmi les caractéristiques mécaniques, on retiendra trois mesures des plus courantes qui montrent que la valeur des caractéristiques dépend de la concentration et du type de plastifiant.

5.2 Dureté Shore A (et éventuellement D)

On mesure la profondeur d'enfoncement d'une aiguille normalisée (NF ISO 868 de sept. 1986) dans un morceau de plastique épais (5 mm au minimum). À concentration égale de plastifiant, la dureté Shore augmente avec la masse moléculaire du plastifiant (figure 4). Il est hasardeux d'en tirer un moyen de contrôle de qualité car les modes opératoires sont rarement suivis de façon fiable.

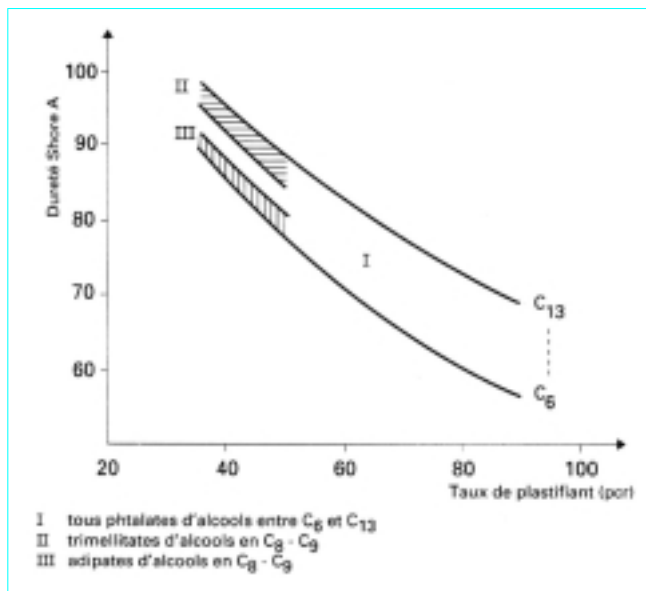


Figure 4 - Variation de la dureté Shore A en fonction de la nature et du taux de plastifiant

5.3 Module à 100 % d'allongement. Facteur d'efficacité

Quand on étire une éprouvette de forme spécifiée [haltère type H (norme NF T 51-034)], on peut suivre la courbe de contrainte en fonction de l'allongement (figure 5). La contrainte nécessaire pour allonger l'échantillon d'une longueur égale à la longueur initiale est le **module à 100 % d'allongement** qui fournit une excellente mesure des propriétés mécaniques dans la zone de déformation viscoélastique. La figure 6 analyse les variations de ce module à 100 % avec la concentration de plastifiant et son type.

L'usage veut aussi que l'on mesure les valeurs de l'allongement à la rupture et de la contrainte à la rupture, indiquant les limites d'utilisation du PVC plastifié. Ces valeurs sont souvent exigées par le cahier des charges. Néanmoins, comme le PVC flexible n'est jamais amené à ses conditions de rupture dans son utilisation normale, il est justifié de prendre le **module à 100 % d'allongement** comme critère pour définir le **facteur d'efficacité du plastifiant**. Le DOP qui est, comme on l'a déjà vu, un produit de référence (ne serait-ce que par sa pureté isomérique) a, par hypothèse, un facteur d'efficacité de 1. Si deux formulations de PVC flexible sont à base l'une de DOP et l'autre d'un autre plastifiant (P) et que les deux PVC flexibles se révèlent avoir le même module à 100 %, le facteur d'efficacité du plastifiant P est le rapport de la quantité de P à la quantité de DOP. On l'appelle aussi **facteur ou taux de substitution** du DOP par le plastifiant P.

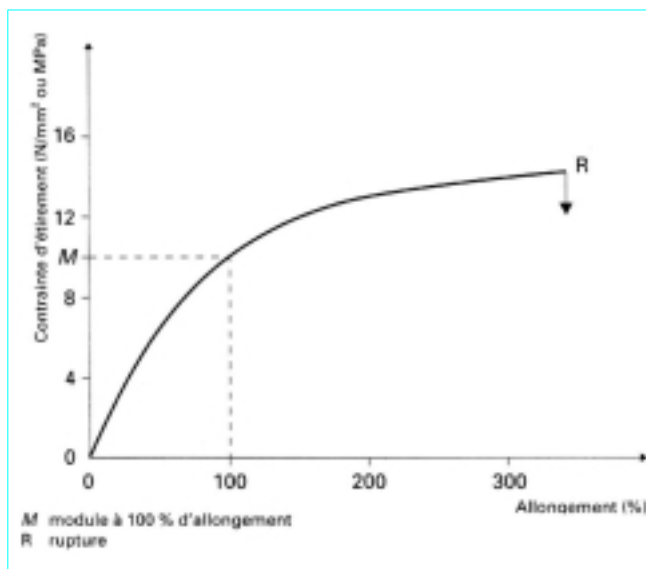


Figure 5 - Courbe de traction contraintes - allongements permettant la détermination du module à 100 %

L'expérience prouve qu'à efficacité *corrigée* les mélanges plastifiés possèdent le même ensemble de caractéristiques mécaniques (dureté et caractéristiques de traction) pour un large éventail de concentrations de plastifiants d'une même famille.

5.4 Flexibilité à froid

Cette caractéristique fait l'objet de l'essai dit de Clash-Berg (norme NF ISO 458 de sept. 1986).

La flexibilité est souvent définie à partir des mesures du **module apparent de rigidité en torsion** et appréciée d'après la valeur de la température de fragilité de Clash-Berg. Sur la figure 7, on voit que les différents plastifiants se classent de façon très distincte : les composés *linéaires* (phtalates de *n*-alcools ou adipates) révélant des performances aux basses températures bien supérieures à celles des phtalates d'alcools ramifiés pour une même teneur en plastifiant.

Dans une série déterminée (phtalates ramifiés par exemple), il faut remarquer que la longueur de chaîne de l'alcool n'influe pratiquement pas sur la température de fragilité à concentration égale. Cela signifie qu'à efficacité égale (caractéristiques mécaniques de traction ajustées grâce au facteur de substitution), une formule sera d'autant plus performante aux basses températures que la chaîne alkyle est plus longue.

Nota : il existe d'autres méthodes d'appréciation de la flexibilité à froid qui permettent un classement comparatif mais donnent des résultats moins quantifiables que la méthode de Clash-Berg.

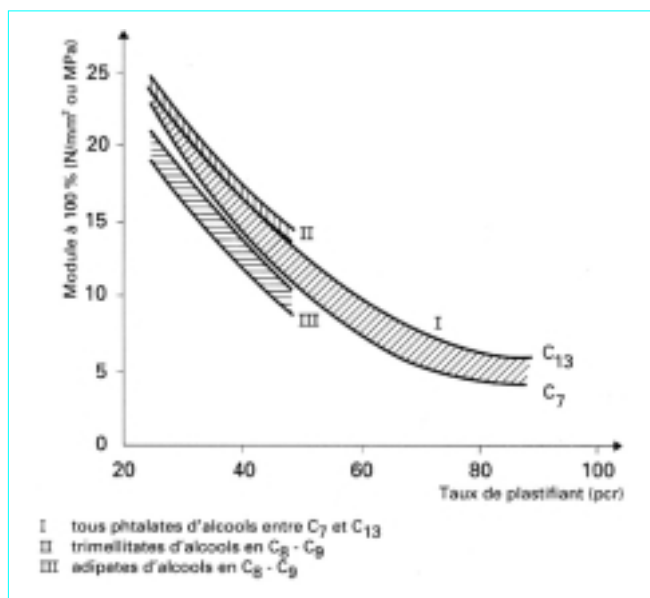


Figure 6 - Variation du module à 100 % d'allongement en fonction de la nature et du taux de plastifiant

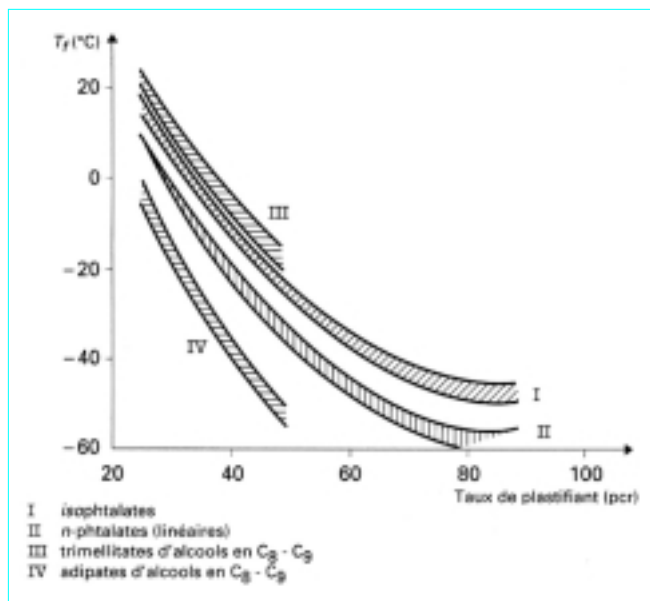


Figure 7 - Variation de la température de fragilité de Clash-Berg en fonction de la nature et du taux de plastifiant

5.5 Permanence

Une autre caractéristique des objets plastifiés est extrêmement importante à l'usage ; elle concerne la rémanence de l'ensemble des propriétés après une certaine durée d'utilisation. Certains produits finis sont soumis à des températures relativement élevées en service (60 à 90 °C – et même 105 °C – pour des câbles électriques). Il est évident que les caractéristiques mécaniques du PVC flexible seront directement fonction de la **quantité résiduelle de plastifiants**.

C'est pourquoi les plastifiants de masse moléculaire plus élevée sont préférés pour ces applications. La perte par évaporation passe du simple au triple du DIDP (*R* et *R'* en C₁₀) au DOP (*R* et *R'* en C₈).

Pour les produits soumis à des expositions à un rayonnement UV intense, la structure des chaînes alkyle a une influence prépondérante. Les plastifiants linéaires sont moins vite dégradés que ceux qui sont ramifiés. Par contre, ces derniers induisent une dégradation superficielle du PVC qui, dans certaines conditions, jouerait un rôle protecteur.

Le type de plastifiant a également un rôle important dans la mise en œuvre. Il est évident, par exemple, qu'un plastifiant très solvant permettra des températures de transformation relativement basses. Ce sujet demanderait des développements qui dépassent les limites de cet article. Les outils de transformation sont tels aujourd'hui que le type de plastifiant n'est pas une entrave à la faisabilité d'un objet, mais le choix inadéquat du plastifiant peut altérer considérablement la cadence donc la rentabilité de la fabrication.

6. Considérations sur l'optimisation d'une formule

Bien que le choix du plastifiant soit relativement limité, il faut l'orienter de façon à en retirer les plus grands avantages. Ce paragraphe est destiné à faciliter l'optimisation – en particulier du point de vue économique – des ingrédients d'une formule contenant un plastifiant.

6.1 Recherche d'une formulation techniquement acceptable

Le formulateur (éventuellement assisté d'un programme d'ordinateur) peut rapidement proposer une formule de base qui, d'expérience, satisfait à la plupart des exigences du cahier des charges (en général, les propriétés en traction à vitesse imposée). Il lui faut ensuite modifier quelques facteurs pour répondre à des exigences annexes et étudier l'ensemble des solutions. Le choix du mélange de plastifiants est très souvent la clé à utiliser.

Par **exemple**, le problème de la permanence des propriétés mécaniques après exposition prolongée à haute température peut être résolu en utilisant soit le phtalate qui satisfait correctement au cahier des charges, soit un mélange contenant un plastifiant spécial peu volatil et très permanent (trimellitate ou pyromellitate) mais onéreux, avec un plastifiant moins onéreux et moins permanent.

Autre **exemple**, pour atteindre des performances à basse température, on peut utiliser des phtalates linéaires ou des mélanges de phtalates d'alcools oxo ramifiés avec des adipates, ou même de l'époxystéarate (qui pourrait faire diminuer le taux de stabilisant thermique).

6.2 Optimisation économique de la formule

6.2.1 Choix guidé par des considérations techniques

La démarche décrite ci-avant permet de proposer plusieurs formules. L'optimisation du prix de revient du produit fini conduira au meilleur choix.

Comme l'illustre le tableau 4, en supposant que ne se pose pas de problème d'épaisseur de paroi pour assurer l'isolation électrique, le coût de l'isolation électrique est essentiellement fonction du carré de l'épaisseur de paroi, donc la sélection d'un plastifiant *permanent* tel que le DIUP conduira à des économies de matière considérables.

Épaisseur de paroi (mm)	Plastifiants (2)				
	DOP ou DIOP (C ₈)	DINP (C ₉)	DIDP (C ₁₀)	50 % DIDP + 50 % DIUP (C _{10,5})	DIUP (C ₁₁)
0,25	non	non	non	non	oui
0,5	non	non	non	oui	oui
0,75	non	non	oui	oui	oui
1,25	non	oui	oui	oui	oui

(1) Après 168 heures de vieillissement accéléré à 113 °C, l'allongement à la rupture doit dépasser 65 % de sa valeur initiale (Test des Underwriters'Laboratoires).

(2) Classés par ordre croissant de leur permanence.

6.2.2 Optimisation purement économique

L'incidence économique sur le choix du plastifiant n'est pas toujours aussi simpliste. L'optimisation du choix du plastifiant nécessite un développement approfondi.

Le choix final d'un plastifiant doit apporter à la formule où il intervient un prix de revient minimal, toutes autres choses égales par ailleurs.

Il est évident que les compounds de PVC sont transformés en objets d'un *volume* bien défini. La **masse volumique** de la composition vinylique, vendue au kilogramme, est donc de première importance.

Le calcul du prix de revient par unité de volume réserve parfois des surprises comme le montre l'exemple ci-après.

Une formule standard d'une composition vinylique d'isolant pour câbles électriques est proposée de quatre façons différentes dans le tableau 5 :

- avec le seul DOP ;
- avec un mélange DOP + chloroparaffines ;
- avec du DIDP, sans modification de la teneur en charges ;
- avec du DIDP, en ajustant la teneur en charges de telle sorte que la masse volumique de la composition vinylique soit la même que celle contenant du DOP seul.

Les mesures effectuées sur ces différentes compositions vinyliques montrent que leurs propriétés sont, dans leur ensemble, tout à fait comparables. Notons que, dans la deuxième formulation, l'addition d'une quantité plus grande de stabilisant thermique contrebalance la présence de chloroparaffines.

Plastifiant utilisé	DOP	DOP + chloroparaffines	DIDP	DIDP + charges supplémentaires
Formule exprimée en pcr :				
• PVC.....	100	100	100	100
• plastifiant primaire.	50	30	55	55
• plastifiant secondaire.....	...	30
• charges.....	50	50	50	58
• stabilisant.....	2	5	2	2
Masse volumique du compound (g/cm ³).....	1,433	1,480	1,407	1,433
Coût du compound par kilogramme.....	0,797 5	0,786 0	0,802 4	0,778 1
Coût du compound par litre = C ₁	1,142 8	1,163 3	1,129 0	1,115 0
Coût du plastifiant primaire par kilogramme = C ₂ (1).....	1,00	1,00	1,00	1,00
Coût volumique comparatif du compound = C ₁ /C ₂	1,143	1,163	1,129	1,115
Coût calculé du plastifiant à coût égal de formule.....	DOP	chloroparaffines	DIDP	DIDP
	1	0,65	1,036	1,075

(1) Les plastifiants primaires phtalates sont actuellement vendus au même prix que le DOP.

Les prix *relatifs* des ingrédients, bien que variables selon les circonstances économiques, sont une bonne indication de l'échelle des prix au kilogramme :

- prix du PVC et des phtalates..... 1,00
- prix des chloroparaffines..... 0,75
- prix des charges d'excellente qualité..... 0,15
- prix du stabilisant (*package*)..... 1,80

Les masses volumiques des compositions vinyliques (*compounds*) sont calculées à partir de celles des ingrédients et de leurs teneurs (mélanges sans changement de volume).

PVC	DOP	DIDP	Chloroparaffine à 52 % de Cl	Charges CaCO ₃	Stabilisant
1,4	0,986	0,968	1,25	2,71	5,00

Les résultats des calculs (tableau 5) révèlent que :

- l'utilisation du plastifiant secondaire n'est intéressante que pour un prix de chloroparaffine très inférieur à celui du DOP (65 % de son prix) ;
- l'utilisation du plastifiant à haut taux de substitution (1,10 pour le DIDP) permet des économies substantielles sur le poste dépenses en plastifiant ;
- l'utilisation du plastifiant à haut taux de substitution permet souvent de réajuster la masse volumique de la composition vinylique par addition supplémentaire de charge, ce qui conduit à des économies encore plus intéressantes.

6.3 Analyse de l'ensemble des facteurs contribuant aux coûts

Nous nous limiterons aux facteurs qui influent sur le choix des plastifiants :

- coûts de mise en œuvre (énergie, main d'œuvre, etc.) ;
- pertes de matières durant la mise en œuvre et éventuellement coût de la récupération des effluents (l'utilisation du DIDP à la place du DOP divise le volume de plastifiants dans les effluents par un facteur 3) ;
- coûts induits par les problèmes d'environnement et d'hygiène (§ 7) ;
- longévité des produits finis.

Il est évident que, pour les trois derniers points, les plastifiants *permanents* (donc à masse moléculaire élevée) sont préférables.

7. Toxicologie, environnement, hygiène, analyse

7.1 Non-toxicité des plastifiants

Les plastifiants ont souvent soulevé des controverses dans le domaine de la toxicologie car, dans les PVC flexibles, ils sont mis au contact des aliments (emballages de viandes et fromages, capsules de boissons gazeuses...) ou du sang à transfuser. Les calculs les plus pessimistes conduisent à des ingestions possibles de 2,2 g de DOA et de 13 à 20 mg de DOP par personne et par an.

Tous les essais sur animaux (rats, souris, hamsters, chiens et primates) ont porté sur des doses ingérées bien supérieures, dont les effets sont d'ailleurs très différents d'une espèce à l'autre. Il n'a pas été observé de toxicité *subchronique* (pas d'effet observable sur l'ensemble des espèces citées) pour des doses inférieures à 50 mg/kg par jour pour le DOP et 150 mg/kg par jour pour les DINP et DIDP. Il en est de même pour les altérations des mécanismes de reproduction (dans l'état actuel des recherches).

7.2 Protection de l'environnement

Les plastifiants, bien que peu volatils, se retrouvent dans l'atmosphère et, en fin de compte, s'accumulent dans les sédiments des rivières et des mers. Malgré les cris d'alarme des écologistes, il n'y a pas lieu de concevoir de craintes démesurées à cet égard.

Les industriels devront, cependant, limiter les rejets des plastifiants dans l'atmosphère (en particulier, pour les procédés utilisant l'air pulsé pour la fusion des plastisols). Les règles sont différentes de pays à pays, mais deviennent de plus en plus restrictives. Des systèmes de lavage et de récupération de fumées sont ou seront obligatoires. Il est bon de rappeler que l'utilisation des plastifiants de masse moléculaire élevée résout le problème en partie, en diminuant les pertes dans les effluents.

7.3 Hygiène et sécurité

Les doses limites dans l'air pour l'exposition des personnes sont susceptibles d'évoluer ; elles se situent actuellement pour les phtalates à 5 mg/m³ en Allemagne.

7.4 Analyse des plastifiants

L'analyse des plastifiants s'effectue très aisément par **chromatographie en phase gazeuse**. Les techniques les plus sensibles (colonnes capillaires, détecteur à ionisation de flamme) permettent de séparer facilement les phtalates de différentes masses moléculaires et les différents esters. Les techniques de chromatographie sur couches minces rendent possibles l'isolement et l'analyse des époxydes et des chloroparaffines. Seuls les plastifiants polymériques posent un problème à l'analyste car leurs masses moléculaires trop élevées ne permettent pas d'utiliser les méthodes d'élution : les techniques classiques d'analyse (saponification, analyse élémentaire ou analyse des fractions) aident toutefois, et si nécessaire, à identifier ces polyesters.

L'analyse des plastifiants est le plus souvent précédée par leur séparation du polymère. Celui-ci est dissous dans les solvants adéquats (tétrahydrofurane pour le PVC). Les charges et les solides sont séparés par filtration. Le polymère est alors reprécipité (par addition d'alcools légers pour le PVC), le plastifiant peut être concentré dans l'éluant.

Plastifiants

par Pierre VERRIER

Ingénieur ENSIC (École Nationale Supérieure des Industries Chimiques)
Ancien « Research Associate », Exxon Chemical International - Bruxelles

Références bibliographiques

- [1] SEARS (J.K.) et DARBY (J.R.). - *The technology of plasticizers*. Willey & Sons Ed., 1 166 p. (ouvrage encyclopédique donnant près de 1 500 références sur 240 p. et décrivant les propriétés physiques de l'ensemble des plastifiants utilisés aujourd'hui et les propriétés des produits plastifiés) (1982).
- [2] NASS (L.I.) et HEIBERGER (C.A.). - *Encyclopedia of PVC*. Marcel Dekker Inc. Ed., Vol. 2, Chapitre 3 : KRAUSKOPF (L.G.). - *Plasticizers : types, properties and performance* (311 réf.) (1988).

Normalisation

NF ISO 868 9-86 Plastiques et ébonite. Détermination de la dureté par pénétration au moyen d'un duromètre (Dureté Shore) (indice de classement : T 51-109).

NF ISO 458/1 9-86 Plastiques. Détermination de la rigidité en torsion des plastiques souples. Partie 1 : Méthode générale (indice de classement : T 51-102).

NF : normes françaises éditées par l'AFNOR (Association Française de Normalisation).

ISO : normes internationales éditées par l'ISO (International Organization for Standardization).

Principaux fournisseurs de phtalates (et leurs marques commerciales)

BASF AG (*Palatinal*) - BASF (Cie française).

Exxon Chemical Co. (*Jayflex*) - Exxon Chemical France.

Hüls AG (*Vestinol*) - Hüls France.

ICI Ltd (*Hexaplast*) - ICI France SA.

PDF MANQUANT

GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre, leurs compléments et mises à jour,** et bénéficiez des **services inclus.**



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- > + de 350 000 utilisateurs
- > + de 10 000 articles de référence
- > + de 80 offres
- > 15 domaines d'expertise

- Automatique - Robotique
- Biomédical - Pharma
- Construction et travaux publics
- Électronique - Photonique
- Énergies
- Environnement - Sécurité
- Génie industriel
- Ingénierie des transports
- Innovation
- Matériaux
- Mécanique
- Mesures - Analyses
- Procédés chimie - Bio - Agro
- Sciences fondamentales
- Technologies de l'information

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com

LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

ACCÈS



Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE



www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com