

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

LARDJANE NADIA

Ingénieur d'État en chimie industrielle, option génie de l'environnement de l'Université
des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB)

Pour l'obtention du titre de
Magister En Génie de l'Environnement

Option : Génie de l'Environnement

Thème

Caractérisation et étude d'impacts de nouvelles
formulations à base de polychlorure de vinyle

Soutenu le 14 septembre 2005 devant le jury suivant :

Président :	M ^{me} A. HELLAL	Professeur	ENP
Rapporteur :	M ^{me} N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineurs :	M ^{me} D. HARIK	Maître de conférences	ENP
	Mr. A. NAMANE	Chargé de cours	ENP
	Melle Y. DJEMAI- ZOGHLACHE	Chargé de cours	ENP
Invités :	Mr. H. BENAÏSSA	Police scientifique	El Biar)
	M ^{me} N. LASSAS	Société CABEL	(Gué de Constantine)

ENP 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger.

ملخص

محتوى هذا البحث يتمثل في دراسة خصائص جديدة من مادة ال (PVC) نصف الصلب و اللين ، وهذا باستعمال ثلاثة أنواع من الملينات : دي ايزو نونيل فتلات، دي ايزو ديسيل فتلات و دي أوكثيل فتلات.

قمنا بتتبع مستوى التغير في المادة بدراسة الخاصة الفزيائية و ذلك باستعمال تجارب الجر و الصلابة. فمنا أيضا بإخضاع مادة ال (PVC) الى شعاع من النيوترونات بالإضافة الى هذا قمنا بتجارب لاضهار مدى انتقال مكونات ال (PVC) الى وسط مائي و وسط حمضي في درجة حرارة 25° و 50°

في الأخير تم إخضاع مادة ال (PVC) الى عوامل طبيعية في التربة. تغيرات بنية البوليمير تتبعناها باستعمال و سائل التحليل الطيفية تحت الحمراء (IRTF) و فوق لبنفسجية -المرئي-.

النتائج المحصل عليها تثبت أن نوعية و كمية الملينات لها تأثير مباشر على خصائص مادة ال (PVC).

كلمات مفاتيح: PVC, ملينات, تفكك حراري, خصائص ميكانيكية, حزمة بروتونات, انتقال عناصر إضافية, تحاليل طيفية

Résumé

Le présent travail porte sur la caractérisation et l'étude d'impacts de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC). Pour cela des plaques semi-rigides et plastifiées ont été réalisées, trois plastifiants ont été considérés : le di-octyle phtalate (DOP), le di-iso décyle phtalate (DIDP) et le di-iso nonyle adipate (DINA). L'évolution de la masse volumique, de la dégradation thermique ainsi que celle des propriétés mécaniques (essai de traction et dureté shore D) a été étudiée en fonction de la teneur en plastifiant. Un bombardement par un faisceau de neutrons a été également effectué. Il a été suivi par une caractérisation par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et UV visible.

Des essais de lixiviation ont été réalisés dans deux milieux simulateurs à savoir une solution d'acide acétique et l'eau distillée à 25 °C et 50°C en se basant sur le phénomène de variation de masse. Un essai d'enfouissement des plaques de PVC dans le sol, auprès d'une décharge, a été effectué pendant 06 mois. La densité et les propriétés mécaniques ont été évaluées. Les modifications de structure du polymère ont été suivies par spectroscopies IRTF et UV visible.

Les résultats ont montré que la nature et la teneur en plastifiant influent sur les propriétés du PVC ainsi que sur la migration des additifs.

Mots clés : PVC, Plastifiant, Dégradation thermique, Propriétés mécaniques, bombardement par les neutrons, migration, additifs, analyses spectroscopiques.

Abstract

The aim of this work is the characterization and the impact study of new formulations based on polyvinylchloride. For that purpose semi-rigid and plasticized sheets were realized, three plasticizers were considered: the di-octyle phtalate (DOP), the di-iso décyle phtalate (DIDP) and the di-iso nonyle adipate (DINA). The evolution of the density, thermal degradation as well as the mechanical properties (tensile test and Shore D hardness) was studied. A bombardment by a beam of neutrons was investigated. It was followed by spectroscopic characterizations. Tests of lixiviation were carried out in two simulators mediums, the acetic acid solution and distilled water at 25 °C and 50°C while being based on the phenomenon of variation of mass. The ageing of the PVC in the soil was investigated near a discharge for 06 months. The modifications of the structure of polymer were followed by Fourier transform infrared spectroscopy (IRTF) and UV visible. The results showed that both nature and content of the plasticizer influence the PVC properties and the migration of the additives.

Key words: PVC, Plasticizer, thermal degradation, Mechanical properties, bombardment by the neutrons, migration, additives, spectroscopic analyses.



DEDICACES

À mes très chers parents

À mes très chères sœurs

À mon très cher frère

À mes beaux-frères

À toute ma famille

À tous mes amis (es)



Mes louanges à ALLAH le tout puissant qui ma aidée à réaliser ce modeste travail

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement du département de Génie de l'environnement de L'École Nationale Polytechnique.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mes chaleureux remerciements à madame N. BELHANECHÉ, professeur à L'ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, qui m'a guidée et orientée tout au long de la réalisation de mon travail en prodiguant ses conseils précieux et ses encouragements.

Je tiens à remercier madame A. HELLAL, professeur à L'ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

*Mes remerciements sont adressés à :
Madame D. HARIK, maître de conférences, monsieur. A. NAMANE, chargé de cours e mademoiselle Y. DJEMAI. ZOGHLACHE, chargés de cours, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.*

Mes remerciement vont également à madame LASSAS, chef de service au laboratoire de chimie (société CABEL) de Gué de Constantine et monsieur H. BENAÏSSA, Responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier du laboratoire de chimie de la police scientifique à Château Neuf pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'invités, ainsi que pour toute l'aide qu'il nous ont fournie pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à madame N. DENNI, chef de département de chimie de la police scientifique ainsi qu'à monsieur S. Ait- Ali pour m'avoir permis d'effectuer les analyses par infrarouge à transformée de Fourier.

Je tiens à remercier monsieur K. OUREBIH chef de département (société CABEL) ainsi que tout le personnel technique de la société CABEL pour leur aide.

Mes remerciements vont également à monsieur ABDALAOUI, responsable du laboratoire de chimie (TP1G ENPC El Harrach), pour m'avoir permis d'effectuer les essais de densité.

Ma reconnaissance va également à messieurs Guedioura, directeur de la division réacteur, Izeroukene et Mecheri, chargés de recherches, auprès du centre de recherche nucléaire de Draria.

Je tiens à remercier aussi mesdemoiselles D. ATEK, C. ZEDDAM, A. BENAHMED-DJILLALI., monsieur T. AHMED ZAID, madame G. AMA, AREZKI. MERZOUK, NAILI. ALI, LARDJANE BRAHIM, LARDJANE. TAYEB et madame KHALI - LARDJANE ZAHIA pour leur précieuse aide.

Je remercie vivement: Louiza, Meriem, Doucha, Soumia, Aziz, Said, Naziha, Lila Asma, Fatiha, Noura, Aicha, Wahiba et Hadjira pour leur contribution.

Un énorme remerciement assez particulier est adressé aux docteurs : CHABANE, TAREB, KHELLIL NOURA ainsi qu'à tout le personnel de l'hôpital Sanatorium de Tizi Ouzou. .

Que tous mes collègues et amis trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie pour leur présence et leur soutien moral dans les moments difficiles.

SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
<i>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATIERES PLASTIQUES</i>	
I.1. Les matières plastiques.....	4
I.2. Du pétrole au monomère.....	4
I.3. Du monomère au polymère.....	5
I.4. Du polymère à la matière plastique.....	5
I.4.1. Les lubrifiants	5
I.4.2. Les stabilisants.....	6
I.4.3. Les plastifiants.....	7
I.4.4. Classification des principaux additifs des plastiques.....	9
I.5. Classification des matières plastiques.....	9
<i>CHAPITRE II : LE POLYCHLORURE DE VINYLE</i>	
II.1. Introduction.....	11
II.2. Préparation	11
II.3. Gélification.....	12
II.4. Stabilisation thermique du PVC.....	12
II.5. Mode d'action de l'huile de tournesol époxydée sur la dégradation thermique du PVC.....	13
II.6. Mise en œuvre.....	14
II.7. Propriétés du PVC.....	14
II.7.1 Propriétés physiques.....	14
II.7.2. Propriétés chimiques.....	15
II.7.3. Propriétés thermiques.....	15
II.7.4. Propriétés mécaniques.....	15
II.8. Applications du PVC.....	16
II.9. Etude d'impacts.....	16
II.9.1. Effets sur la santé.....	16
II.9.2 Effets sur l'environnement.....	17
II.9.2.1. impacts sur l'air.....	17
II.9.2.2. impacts sur le sol et l'eau.....	18

CHAPITRE III: VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

III.1 Vieillissement.....	19
III.2. Processus physiques.....	19
III.2.1. Processus physiques sans transfert de masse.....	19
III.2.2. Processus physiques avec transfert de masse.....	20
III.3. Processus chimiques.....	21
III.4. Essais prévisionnels.....	22
III.5 Caractérisation des polymères vieillis.....	22

CHAPITRE IV: DESCRIPTION DES METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES

IV.1. Propriétés physico chimiques.....	24
IV.1.1. Masse volumique	24
IV.1.2 Mesure de la stabilité thermique du PVC.....	24
IV.1.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.....	24
IV.1.4 Spectroscopie d'absorption UV – visible.....	26
IV.2. Propriétés mécaniques.....	29
IV.2.1. Essai de dureté.....	29
IV.2.2. Essai de traction.....	30

CHAPITRE V: METHODOLOGIE

EXPERIMENTALE

V.1. Produits utilisés.....	31
V.1.1. La résine de PVC.....	31
V.1.2. Les plastifiants.....	31
V.1.3. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant.....	33
V.2. Formulations réalisées	34
V.3. Détermination de la masse volumique.....	35
V.4. Détermination de la stabilité thermique résiduelle.....	35
V.5. Essai de déshydrochloruration thermique.....	36
V.6. Caractérisation mécanique.....	39
V.6.1 Dureté shore D.....	39
V.6.2 Essai de traction.....	39
V.7. Caractérisation spectroscopique.....	40
V.7.1 Préparation des films.....	40

V.7.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	40
V.7.3 Analyse par spectroscopie UV- visible.....	40
V.8 Bombardement par les neutrons.....	40
V.9 Etudes d'impacts	41
V.9.1 Essais de migration.....	41
V.9.2 Essai d'enfouissement.....	41

**CHAPITRE VI: CARATERISATION DES FORMULATIONS ETUDIEES A
BASE DE PVC**

VI.1. Introduction.....	42
VI.2. Propriété physique.....	42
VI.3. Propriétés mécaniques.....	43
VI.3.1. Propriétés en traction.....	43
VI.3.2. Dureté shore D.....	44
VI.4. Dégradation thermique.....	45
VI.4.1. Stabilité thermique résiduelle.....	45
VI.4.2. Cinétique de déshydrochloruration.....	46
VI.5. Caractérisation par IRTF des échantillons de PVC plastifiés ayant subi le bombardement par les neutrons.....	48
VI.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	48
VI.4.2. Analyse par spectroscopie UV visible.....	48
VI.6. Caractérisation Préliminaire du PVC et des additifs par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	50
VI.6.1. Le polychlorure de vinyle (PVC).....	50
VI.6.2. Le stéarate de zinc.....	51
VI.6.3. Le stéarate de calcium.....	51
VI.6.4. L'acide stéarique.....	52
VI.6.5. L'huile de tournesol époxydée	53
VI.6.6. Les plastifiants.....	55
VI.7 Conclusion.....	58

CHAPITRE VII: ETUDE DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

VII.1 Introduction	59
VII.2. Essais de lixiviation.....	59

VII.2.1 Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse.....	59
VII.2.1.1 Effet de la teneur en plastifiant.....	59
VII.2.1.2. Effet de la nature en plastifiant.....	59
VII.2.1.3. Effet de la nature du milieu simulateur	67
VII.2.1.4. Effet de la température.....	67
VII.2.2 Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs	71
VI.2.2.1. Identification des additifs à partir des films de PVC	71
VII.2.2.2. Etude des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs	72
VII.2.3. Application de la spectroscopie UV – visible à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs	75
VII.3. Enfouissement du PVC dans le sol.....	77
VII.3.1. Variation de la densité.....	77
IV.3.2. Variation des propriétés mécaniques.....	77
VII.3.3 caractérisation spectroscopique.....	79
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	88

Références bibliographiques

Annexes

INTRODUCTION

GENERALE

La demande mondiale en polychlorure de vinyle (PVC) s'évalue par dizaines de millions de tonnes. En 2000, la production mondiale de ce polymère représentait plus de 20 millions de tonnes par an, alors qu'elle n'était que de 3 millions de tonnes en 1965, ce qui correspond à environ un cinquième de la production totale de matières plastiques [1]. Ses applications d'usage s'étendent du domaine médical à l'industrie automobile en passant par les revêtements de sol. Compte tenu de ses applications industrielles, le PVC constitue donc un thème de recherche très vaste [2].

Toute mise en œuvre du PVC nécessite l'incorporation d'additifs : stabilisants thermiques, plastifiants, lubrifiants, charges, pigments,.... Dans cette étude, l'accent est mis sur les plastifiants et les stabilisants thermiques. Les plastifiants sont incorporés au polymère dans le but de faciliter la mise en œuvre, de modifier les propriétés de la résine et de développer de nouvelles propriétés absentes dans le cas de la résine elle-même [3]. Parmi les plastifiants les plus utilisés figurent les phtalates. En Europe occidentale, environ un million de tonnes de phtalates sont produites chaque année, dont approximativement 900.000 tonnes sont utilisées pour plastifier le PVC. En 1997, 93 % des plastifiants du PVC étaient des phtalates. Les plus couramment utilisés sont le phtalate de di-ethylhexyle (DEHP), le phtalate de di-isodécyle (DIDP) et le phtalate de di-isononyle (DINP). Aujourd'hui, tous les phtalates utilisés en grandes quantités dans les applications du PVC sont omniprésents dans l'environnement. Les émissions dans l'air et le lessivage à partir de certaines applications semblent être les principales voies par lesquelles les phtalates pénètrent dans l'environnement. En outre, l'accumulation des phtalates dans l'organisme humain peut provoquer des effets néfastes sur la santé (en particulier sur le foie et les reins pour le DINP et sur les testicules pour le DEHP) [1]. Aussi, la tendance actuelle en Europe est de réduire l'utilisation des phtalates.

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, ce sont des produits qui assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou le rayonnement solaire [4]. Les stabilisants à base de plomb ont été les plus largement utilisés jusqu'à présent. Environ 112.000 tonnes de ces stabilisants ont été utilisés en Europe en 1998, contenant environ 51.000 tonnes de métal de plomb et représentant 70 % de la consommation totale de stabilisants [1]. La plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement (écotoxiques) et présentant un danger d'effets cumulés. Le plomb est persistant et certains composés à base de plomb s'accumulent dans certains organismes [1]. Aussi, les nouvelles orientations dans le monde consistent à rechercher et à développer des stabilisants de remplacement pour les systèmes à base de plomb.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de ces orientations dont l'objectif est la préservation de l'environnement. De nouvelles formulations à base de PVC sont réalisées et étudiées. Elles visent la substitution de deux additifs très utilisés jusqu'à présent. Il s'agit des plastifiants phtalates, de plus en plus critiqués à cause de leurs effets toxiques potentiels, et des stabilisants à base de plomb. Les produits de substitution envisagés sont un plastifiant de la famille des adipates ou diisononyl adipate (DINA) et l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme stabilisant thermique. L'HTE est un nouveau produit mis au point dans le cadre des activités de recherches de notre laboratoire.

Benaniba [5-7] a procédé à la réaction d'époxydation de l'huile de tournesol et à l'étude de l'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation du PVC en présence et en absence de carboxylates métalliques (stéarates de Ba/Cd et de Ca/Zn). L'étude de l'alimentarité de l'HTE a été effectuée par Atek [8,9], dans le cas du PVC rigide, et Boussoum [10], dans le cas du PVC souple. Une étude de toxicité aiguë de l'HTE a été effectuée et a permis de montrer la non toxicité à court terme [8]. Par la suite, Gallouze [11] a étudié l'influence de polluants atmosphériques tels que l'ozone, les hydrocarbures et les oxydes d'azote sur le vieillissement du PVC stabilisé à l'HTE et Chouiref [12] a étudié la biodégradabilité de cette dernière. La présente étude est constituée de deux parties :

- réalisation et caractérisation des formulations
- étude des impacts environnementaux.

Dans la première partie, des formulations souples (30 % et 45 % de plastifiant) et semi-rigide (15 % de plastifiant) ont été réalisées. Trois plastifiants ont été considérés : le dioctyle phtalate (DOP), le di-isodécyle phtalate (DIDP) et le di-isononyl adipate (DINA). L'évolution des propriétés physiques (densité), thermiques (stabilité thermique résiduelle et déshydrochloruration thermique sous azote) et mécaniques (allongement à la rupture, contrainte à la rupture et dureté) a été étudiée en fonction du taux de plastifiant. Enfin, un bombardement des échantillons de PVC par un faisceau de neutrons a été effectué et il a été suivi par une caractérisation par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et UV visible.

Dans la deuxième partie de ce travail, des essais de migration ont été effectués dans deux milieux simulateurs, à savoir une solution d'acide acétique et l'eau distillée à titre de comparaison. La solution d'acide acétique correspond au lixiviat provenant des déchets domestiques tandis que l'eau distillée correspond aux eaux de pluies en contact avec les déchets [13]. Le phénomène de migration a été étudié à 25 °C et à 50 °C en se basant sur l'évolution de la variation de masse des éprouvettes en contact avec les deux milieux simulateurs, ainsi que sur la caractérisation spectroscopique (IRTF et UV visible).

Enfin, un essai d'enfouissement dans le sol a été réalisé. Pour cela, des échantillons carrés ont été enfouis, pendant 06 mois, à proximité d'une décharge dans la région de

Tizi-Ouzou. L'évolution de la densité et des propriétés mécaniques (allongement et contrainte à la rupture et dureté) a été suivie. Une caractérisation par spectroscopies IRTF et UV- visible a été effectuée.

Le présent mémoire est constitué des 07 chapitres suivants :

- Les chapitres I et II comportent, respectivement, des généralités sur les matières plastiques et le polychlorure de vinyle.
- Le chapitre trois traite le vieillissement des polymères
- Le chapitre IV présente les techniques de caractérisations physico-chimiques et mécaniques utilisées au cours de cette étude.
- Le chapitre V décrit la méthodologie expérimentale adoptée.
- Les chapitres VI et VII sont consacrés aux résultats obtenus et à leurs interprétations.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR

LES MATIERES

PLASTIQUES

I GENERALITES SUR LES MATIERES PLASTIQUES

I.1. Les matières plastiques

Dans un sens général, on dit qu'un matériau est plastique lorsqu'il peut se déformer sous l'action d'une force sans perdre sa cohésion, tout en conservant sa nouvelle forme lorsque la force a cessé d'agir. Le terme «plastique» est utilisé dans l'industrie pour désigner les substances et les matériaux (matières premières ou produits finis) à base de polymères organiques synthétiques qui peuvent devenir fluides et se prêter au moulage. La définition actuelle se restreint, en outre, aux matières plastiques à base de polymères organiques, à l'exclusion des élastomères et des fibres. Dans le domaine de la technologie, on appelle matière plastique, un mélange comportant un polymère et divers ingrédients (par exemple, des plastifiants, des stabilisants, des charges, etc.), transformé en produit fini.

Chaque matière plastique possède un ensemble de propriétés, de procédés de fabrication et de considérations d'ordre économique qui le rend idéal pour certaines applications et impropre à d'autres. Par conséquent, il est important que les usagers connaissent la nature de ces matériaux afin d'être en mesure de s'en servir avantageusement dans des applications appropriées [4].

I.2. Du pétrole au monomère

Le pétrole est un liquide visqueux constitué d'un mélange de produits appelés hydrocarbures qui sont plus ou moins lourds. De ce fait, ils ont des points d'ébullition relativement différents les uns des autres. C'est sur ce point qu'est basée la séparation des constituants du pétrole qui est une distillation fractionnée.

Cette distillation s'effectue dans une haute colonne en acier dite colonne de fractionnement. Cette colonne est compartimentée intérieurement par un certain nombre de plateaux horizontaux.

Le pétrole est préalablement chauffé dans un four à environ 400°C. A cette température, la plupart des fractions constituant le pétrole sont sous forme de gaz. Lorsqu'elles pénètrent dans la colonne, elles s'élèvent à l'intérieur en se refroidissant au fur et à mesure de leur ascension. Chacune des fractions obtenues lors de la distillation fractionnée ne peut être utilisée directement car il ne s'agit pas de produits purs. Ce sont encore des mélanges qu'il faudra traiter pour obtenir les hydrocarbures utilisés dans différents secteurs (gas-oil, essence, produits de base de la pétrochimie).

En particulier, l'une des coupes obtenue est le naphta qui va être à la base de plusieurs polymères.

En sortie de raffinage, le naphta va donc subir plusieurs transformations jusqu'à l'obtention de monomères.

I.3. Du monomère au polymère

➤ Polymérisation

Sous l'action de la chaleur, des radiations ou plus généralement d'un catalyseur, des molécules activées prennent naissance. Cette phase est assez lente.

Par additions successives de molécules activées, la macromolécule se forme. Cette étape est très rapide ; l'écart entre la vitesse d'apparition des molécules activées et la vitesse de croissance des macromolécules fait que certaines ont déjà atteint leur taille définitive alors que d'autres commencent tout juste à croître. C'est pourquoi le polymère recueilli sera un mélange de macromolécules de poids moléculaires différents [14].

➤ Polycondensation

La polycondensation fait intervenir des réactions élémentaires classiques en chimie organique : amidification, anhydrisation, estérification, par exemple, avec élimination d'un résidu généralement simple : eau, gaz carbonique ou ammoniac, le plus souvent. Si les corps en présence comportent deux fonctions susceptibles de réagir, il se forme une macromolécule linéaire, s'il ya trois groupes fonctionnels la molécule obtenue sera tridimensionnelle [14].

I.4. Du polymère à la matière plastique

Afin d'améliorer les propriétés physiques (mécaniques, thermiques...), chimiques ainsi que la mise en œuvre, on incorpore des additifs aux polymères.

Le mélange physique de polymère et d'adjuvants (additifs) est appelé prémix ou compound. La nature précise et la proportion des substances à ajouter dépend du polymère, de la méthode de traitement utilisée pour convertir le plastique et des propriétés exigées pour la pièce finie. Le choix des adjuvants et l'opération de mélangeage de ces derniers avec le polymère constituent la préparation du compound (ou compoundage). Les proportions des divers ingrédients d'un plastique constituent sa formulation. La résine de base d'un plastique peut être un homopolymère ou un copolymère ou un mélange des deux [4,14].

Le terme adjuvant (ou additif) peut servir à désigner toute substance incorporée généralement en faible concentration (il y a quelques exceptions) aux polymères, soit pour modifier les propriétés de la résine, soit pour faciliter la mise en forme (ou mise en œuvre), soit pour changer les propriétés physiques, chimiques ou électriques du produit fini. Nous parlerons succinctement des principales classes des divers adjuvants utilisés dans la fabrication des matières plastiques [4,14].

I.4.1. Les lubrifiants

Les lubrifiants sont incorporés aux polymères afin d'assurer une lubrification externe et interne. D'une part, ils éliminent le frottement externe entre le polymère et la surface métallique de l'équipement de mise en forme; d'autre part, ils améliorent les caractéristiques

d'écoulement interne du polymère, tout en augmentant les propriétés de mouillage des composants. De nombreux lubrifiants utilisés dans les plastiques remplissent les deux fonctions (lubrification externe et interne). Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires synthétiques et naturelles, le polyéthylène à faible poids moléculaire et les stéarates métalliques. L'une des principales applications de la lubrification interne se trouve dans le polychlorure de vinyle rigide où il est nécessaire d'éliminer le taux élevé de cisaillement qui se produit dans la masse fondue au cours de la mise en forme. L'absence de lubrification provoque la dégradation pendant la mise en forme; elle peut aussi réduire la durabilité à long terme ou affecter la performance adéquate du matériau en service [4,15].

I.4.2. Les stabilisants

Les stabilisants assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, par l'oxydation ou par le rayonnement solaire. Par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les plastiques, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants et stabilisants à la lumière UV (ultraviolette).

Le rôle des stabilisants thermiques est d'empêcher la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en forme à température élevée (de 150 à 300°C) et de protéger la pièce finie contre le vieillissement lent pendant de longues périodes aux températures de service.

Les formulations peuvent comprendre des absorbeurs de rayons UV dont le rôle est d'arrêter ou retarder la dégradation imputable à la lumière ultraviolette. Ce sont des composés tels que les dérivés de benzophénones ou de benzotriazoles qui absorbent sélectivement les rayons nocifs et les convertissent en énergie thermique.

Les pigments tels que le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc servent aussi à protéger les plastiques contre les effets nocifs des rayons ultraviolets dont ils absorbent une partie, mais leur efficacité provient surtout de leur aptitude à réfléchir le rayonnement (la chaleur et la lumière). Dans les applications où les couleurs ne sont pas exigées, le noir de fumée, qui absorbe la lumière UV, est souvent utilisé et constitue un stabilisant très efficace [4, 16].

Les antioxydants ont pour rôle de lutter contre l'oxydation au cours de la transformation et de l'utilisation. Les plus connus sont [16] :

- ✓ Les phénols dits encombrés ou à empêchement stérique sont les plus fréquemment utilisés avec le noir de carbone.
- ✓ Les amines sont efficaces à haute température, mais sont peu utilisées en raison de leur tendance à se colorer en brun au cours de l'oxydation.
- ✓ Les phosphites ralentissent l'apparition de colorations au cours du vieillissement thermique.

I.4.3. Les plastifiants

Les plastifiants sont des substances de volatilité faible ou négligeable qui sont incorporés à un plastique afin d'abaisser son intervalle de ramollissement, de faciliter sa mise en œuvre et d'augmenter sa flexibilité ou son extensibilité. Leur 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 [17].

Les plastifiants sont des produits chimiques organiques synthétiques qui sont employés dans la fabrication de beaucoup d'articles (câbles et fils électriques, emballages divers, jouets,...). Plus 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 avait 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 à juste raison le PVC flexible comme un matériau différent du PVC non plastifié, dit rigide [17].

Les plastifiants sont souvent commercialisés à l'état liquide. Leur poids moléculaire élevé leur confère un point d'ébullition élevé [18, 19].

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 [15,17] :

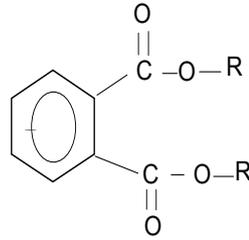
- excellente compatibilité plastifiant - polymère ;
 - action plastifiante efficace ;
 - permanence raisonnable de façon à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit ;
 - stabilité suffisante (thermique, oxydative, UV) pour assurer, d'une part, une mise en œuvre sans décomposition notable du plastifiant et, d'autre part, la longévité souhaitée pour le produit plastifié.
 - un bon plastifiant ne doit pas se volatiliser, exsuder ou migrer du polymère l'incorporant.
- De ce fait la plupart des plastifiants sont interdits pour les matières plastiques devant contenir des produits alimentaires.

Les principaux types de plastifiants sont [17] :

➤ **Les phtalates :**

Les phtalates d'alcools en C₆ à C₁₂ (nombre d'atomes de carbones des radicaux R et R' ci-dessous) peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils pressentent le plus souvent un ensemble de propriétés requises acceptables [17].

o - phtalates



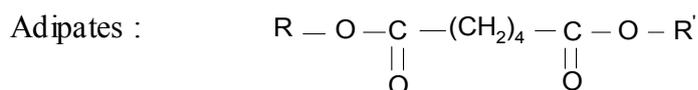
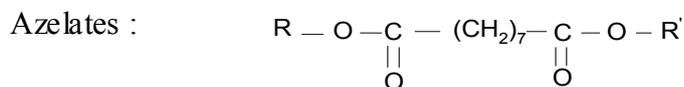
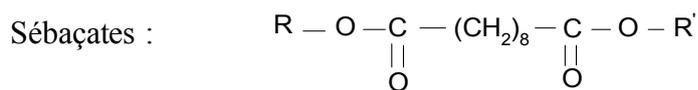
Les plus courants sont le phtalate de dioctyle (DOP) ou la gamme des isophtalates tels que le phtalate de diisooctyle (DIOP), le phtalates de diisononyle (DINP), le phtalate de diisodécyle (DIDP).

➤ **Les époxydes**

Les plus connus sont l'huile de soja époxydée, les epoxy stéarates. Ces produits sont principalement utilisés comme coadjuvants dans les systèmes de stabilisation thermique des mélanges de PVC plastifié. Leur prix élevé limite leur utilisation comme plastifiant [17].

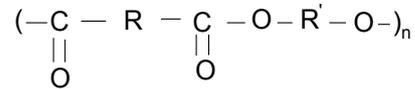
➤ **Les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques :**

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 ainsi que les sébaçates et les azelates [17].



➤ **Les polyesters ou plastifiants polymériques :**

Ce sont les produits de la réaction d'un acide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont les polyadipates de glycol. Ces plastifiants, souvent difficiles à mettre en œuvre, ne s'utilisent que dans les applications pour température élevées, où ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés [17].



➤ **Les phosphates**

Très utilisés dans les anciennes formulations du PVC, les ortho phosphates d'alkyle ou d'aryle sont souvent mixtes [17].

I.4.4. Classification des principaux additifs des plastiques

Le tableau I.1 récapitule les additifs que l'on rencontre le plus et leurs fonctions.

1.5. Classification des matières plastiques

Il existe deux types de matière plastiques : les thermoplastiques et les thermodurcissables [20] :

1. Les thermoplastiques

Le passage du matériau de l'état solide à l'état liquide visqueux se fera lorsque les liaisons faibles entre les macromolécules seront brisées par agitation thermique sans que les liaisons covalentes soient atteintes. Il s'agit donc d'un processus réversible : le matériau est thermoplastique.

2. Les thermodurcissibles

Le matériau polymère qui ne comporte que des liaisons chimiques fortes, aura des propriétés thermomécaniques très différentes du matériau thermoplastique : il ne pourra pas être refondu en élevant la température, il sera thermodurcissible.

Tableau I.1 Classification par familles des principaux additifs des plastiques [15].

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs	Matières plastiques les incorporant	Taux d'emploi usuels
Renforts	Accroître la résistance mécanique	Fibres de verre, de carbone, de métal	Polyesters, époxydes, PA, PVC	< 40 %
Charges	Diminuer le prix de revient	Papier déchiqueté, Craie, farine de bois, sciure		
	Apporter une propriété particulière :		Phénoplastes et aminoplastes (PVC avec amiante, PP avec talc)	< 50 %
	-tenue chaleur	amiante, kaolin, mica, silice, talc		
	-tenue chocs et abrasion	charges fibreuses (cellulose, coton, sisal, fibre synthétique)		
	-Conductibilité, glissement	graphite		
	-résistance chimique	Amiante, farine de bois, graphite		
Plastifiants	Donner la souplesse et réduire la fragilité	phtalates, phosphates, adipates, sebaçates, stéarates, glycols	PVC souples cellulosiques	< 50 % 10 à 20 %
Stabilisants	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	sels de Pb, sels de Ba, Ca, Sn, stéarates de Ca, huile de soja époxydée	Vinyliques	< 5 %
Anti-oxydants	Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃ , autres oxydants)	amines aromatiques dérivés phénoliques	Polyoléfines, styréniques et caoutchoucs	< 5 %
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux, (oxydes métalliques Cd, Cr, Fe, Mb, ..) pigments organiques (diazoniques, noir de carbone.	toutes	< 1 %

CHAPITRE I

LE POLYCHLORURE

DE VINYLE

II.1. INTRODUCTION

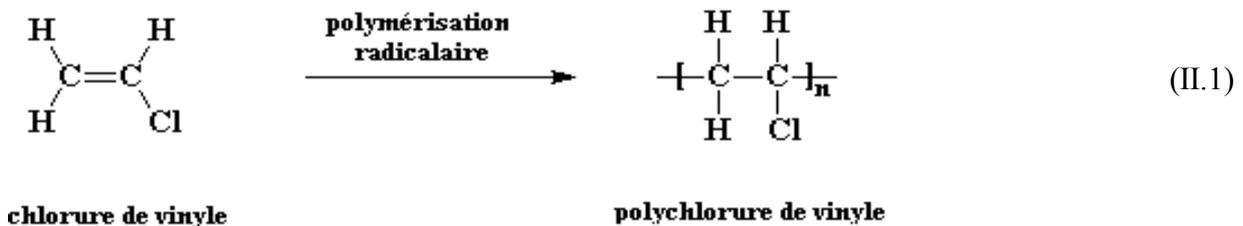
La production et l'utilisation en masse du PVC ont pris leur essor dans les années 1950 et 1960 tandis que la première production industrielle remonte aux années 1930.

La production mondiale du PVC représente aujourd'hui plus de 20 millions de tonnes par an, ce qui correspond à environ un cinquième de la production totale de matières plastiques. Le PVC est donc l'un des matériaux de synthèse les plus importants et le plus présent dans notre vie quotidienne pour l'ensemble de ses propriétés physiques et son coût relativement bas [21,22].

II.2. Préparation

Le polychlorure de vinyle est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore ; le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %) [23].

Le PVC est fabriqué par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle monomère (CVM) [24] :



La polymérisation du CVM peut être réalisée selon trois procédés :

- **En suspension dans l'eau** : la polymérisation du CVM dispersé en fines gouttelettes dans l'eau est activée par des amorceurs solubles dans le monomère. Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage [25].

- **En émulsion** : le PVC est maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Après séchage de l'émulsion, on obtient des grains de PVC de 15 à 200 μm de diamètre [25].

- **En masse** : Une méthode industrielle qui consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant. Un initiateur organo – soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le polymère ainsi formé, insoluble dans le monomère, est précipité dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation pour donner des polymères à bas poids moléculaire [26]. La réaction de polymérisation s'effectue en deux

étapes : la première étape est la phase de formation des graines de polymère, étape qui conditionne la structure finale du polymère. La deuxième étape consiste à transférer les grains dans le réacteur principal où sont ajoutés du monomère et des initiateurs ; la polymérisation se poursuit par croissance des grains initiaux. Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. La taille des particules varie entre 90 à 200 μ , taille équivalente à celle issue du procédé en suspension [26, 27].

II.3. Gélification

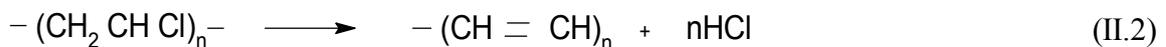
Quelle que soit la méthode de polymérisation, le PVC se présente comme une poudre blanche qui doit subir une gélification pour le rendre utilisable. On profite de cette gélification pour associer au PVC :

- Des stabilisants ;
- Des lubrifiants ;
- Des plastifiants.

II.4. Stabilisation thermique du PVC

Le PVC est un polymère connu pour sa faible stabilité thermique [28, 29]. Ainsi, un départ d'acide chlorhydrique en chaîne est observé dès que le polymère est chauffé à 80 °C alors que sa température de mise en œuvre est, généralement, comprise entre 180 et 200 °C [30, 31]. Cette instabilité à la chaleur est due aux défauts de structure formés lors de sa polymérisation ; ces sites devenant, sous l'influence de la température, de l'oxygène de l'air et du rayonnement ultraviolet, le siège de réactions secondaires, et conduisent finalement à sa dégradation [32, 33].

La déshydrochloruration mène à la formation de structures conjuguées de type polyénique (- CH = CH-)_n qui sont responsables de l'apparition d'une coloration indésirable allant du jaune, à l'orange, au marron pour aboutir au noircissement final [30, 31, 34].



La faible stabilité thermique du PVC nécessite donc l'incorporation de stabilisants thermiques lors de la mise en œuvre, à titre d'exemple, on peut citer [4,16] :

- Les composés à base de plomb : sulfates, phosphites, stéarate de plomb.
- Les composés à base de calcium et zinc : stéarates, hydroxystéarates, béhénates, laurates de calcium, stéarates, laurates et octoates de zinc. Ils sont souvent associés à des costabilisants minéraux (magnésium et aluminium) et/ou organiques (polyols).

- Les composés organiques de l'étain : maléates, esters maléiques, esters thioglycoliques de mono/di-méthylétain, butylétain, octylétain. Les dérivés thioglycoliques confèrent la stabilité à la chaleur et les mercapto-étains la stabilité à la lumière.

- Les composés à base de cadmium (en mélange avec Ba, Pb,...) : stéarates, benzoates, octanoates, laurates de cadmium. Ils confèrent une résistance chimique et la stabilité dans le temps.

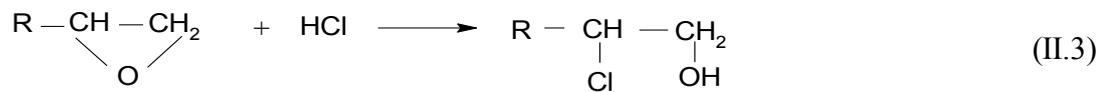
- Les composés époxy sont utilisés comme stabilisants thermiques. Ils agissent en tant que capteurs de l'HCl libéré par le PVC et retardateurs de l'apparition d'une coloration visible [35, 36].

L'utilisation de stéarates de zinc et de calcium en combinaison avec l'huile de tournesol époxydée empêche la dégradation du PVC et limite le départ d'HCl [37, 6].

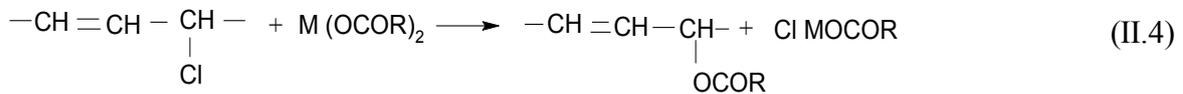
Dans notre étude, le système stabilisant utilisé est un système ternaire composé de stéarate de Zn, de stéarate de Ca et d'huile de tournesol époxydée (HTE).

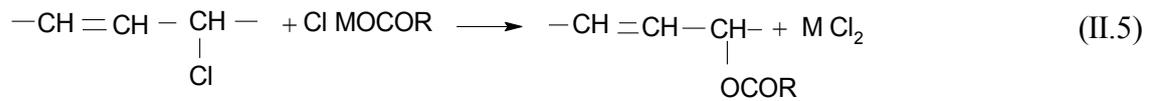
II.5. Mode d'action de l'huile de tournesol époxydée sur la dégradation thermique du PVC

L'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC est le résultat de la réaction de l'HCl avec le groupe époxy (réaction II.3)

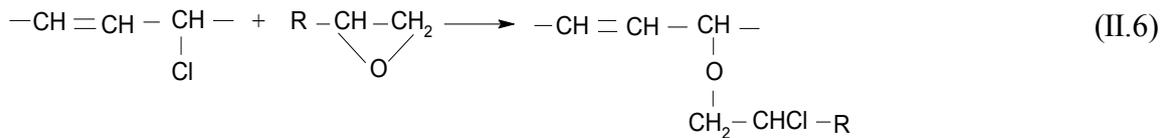


Les réactions de substitution des chlores allyliques instables du PVC par les groupes esters provenant des carboxylates métalliques (réactions II.4 et II.5) et les groupes éthers provenant de l'HTE (réaction II.6) donnent une explication aux effets stabilisants observés lorsque l'HTE est utilisée en combinaison avec les carboxylates métalliques.





Avec : M= Zn ou Cd ;



Les effets combinés de ces deux réactions limitent le départ d'HCl en chaîne, ce qui provoque la formation de courtes séquences polyéniques [38].

II.6. Mise en œuvre

Un certain nombre de méthodes est utilisé dans la transformation du PVC, notamment le calandrage et l'extrusion [39] :

*Calandrage

Il permet la fabrication en continu de feuilles. Les mélanges de PVC souple sont mis en œuvre sur des mélangeurs à rouleaux, des malaxeurs ou des extrudeuses. Les feuilles calandrées sont livrées au choix lisses ou grainées, unies ou marbrées (couvertures souples de documents, pochettes, ...).

*Extrusion

L'extrusion du PVC rigide plus délicate que celle du PVC souple permet l'obtention :

- De tubes et profilés largement utilisés dans la distribution d'eau potable, l'évacuation d'eaux usées.
- De plaques jusqu'à 15 mm d'épaisseur.
- De feuilles transparentes type «cristal» obtenues soit sur filière plate, soit par gaines soufflées.

II.7. Propriétés du PVC

II.7.1 Propriétés physiques

Le PVC est un polymère amorphe présentant une très faible cristallinité (de l'ordre de 7 %) dont la masse volumique est de :

-: 1,4g/cm³ : Pour les mélanges non plastifiés

-: 1,2 à 1,3 g/cm³ : Pour les mélanges plastifiés

II.7.2. Propriétés chimiques :

Le PVC non plastifié résiste bien aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones.

Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Il peut poser des problèmes de migration de plastifiant [40].

II.7.3. Propriétés thermiques

Le PVC (amorphe) présente sa température de transition vitreuse entre 75 et 80 °C, c'est à dire qu'à température ambiante il est rigide et qu'au dessus de 90 °C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation). L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse en diminuant les forces des liaisons intermoléculaires, ce qui permet de proposer un PVC souple à température ambiante.

II.7.4. Propriétés mécaniques

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température vitreuse et une excellente résistance à l'abrasion. Il est fragile au choc à basses températures (< -10°C). Le tableau (II.1) regroupe les principales propriétés mécaniques du PVC [23] :

Tableau II.1 : Propriétés mécaniques du PVC [23].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Contrainte à la rupture	MPa	30 - 50	10 - 25
Allongement à la rupture	%	10 - 50	200 - 500
Module de traction	MPa	2400	-
Dureté shore D	-	70 - 80	20 - 40

II.8. Applications du PVC

Grâce à ses propriétés très diverses, le PVC est le polymère qui couvre tous les secteurs de l'activité économique. A titre d'exemple, on peut citer les applications suivantes [23,40] :

a) Polychlorure de vinyle rigide

Tubes (évacuation des eaux pluviales et usées ou pour adduction, drainage, irrigation, gaines pour câbles....).

Emballages :

- Bouteilles pour produits alimentaires : eau, huile, vinaigre ... ;
- Corps creux et blisters pour l'industrie pharmaceutique ;
- Des flacons pour produits d'entretien.

Profilés dans le domaine du bâtiment (portes, fenêtres, volets plinthes).

Jouets.

b) Polychlorure de vinyle souple

Isolation et grainage des câbles électriques.

Revêtements de sols et murs, bâches et stores.

Des poches pour conservation de sang et des solutés.

Chaussures et semelles.

Couvertures de classeurs, cahiers et trousse.

Des films de protection d'articles de quincaillerie et de jouets.

II.9. Etude d'impacts

Le PVC est au centre d'un débat controversé depuis plusieurs décennies. Un certain nombre d'avis scientifiques, techniques et économiques divergents ont été exprimés concernant le PVC et ses effets sur la santé humaine et sur l'environnement [1, 42].

II.9.1. Effets sur la santé

La fabrication du PVC requiert l'emploi de nombreux additifs qui ont une faible compatibilité avec le polymère et qui ont tendance à diffuser hors de ce dernier et à se retrouver, dans le cas des emballages, dans les aliments [42 - 45]. Parmi ces additifs, on distingue les plastifiants. Des études ont montré que certains plastifiants phtalates, à force d'accumulation dans l'organisme, peuvent provoquer des problèmes hépatiques, des dommages aux reins et au système reproductif [21, 46 - 48]. De ce fait, la migration globale

des additifs dans le cas des emballages destinés à être en contact avec les aliments est fixée à 10 mg/dm³ de matériau ou 60 mg/kg d'aliment emballé [49, 50].

Le comité scientifique sur la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement (CSTEE) a évalué les risques liés à l'utilisation des phtalates dans certains jouets et articles de puériculture en PVC souple. Des phtalates sont libérés lorsque ces jouets et articles sont sucés par les jeunes enfants. Dans ces avis, le comité scientifique a exprimé sa préoccupation quant aux risques liés à l'exposition d'enfants en bas âge à deux phtalates (DINP et DEHP) présents dans ces produits, en raison des effets néfastes possibles sur le foie, les reins et les testicules. La commission a adopté le 7 décembre 1999, une décision suivant la procédure d'urgence prévue par la directive 92 / 59 / CE afin d'interdire l'utilisation des phtalates dans certains jouets et articles de puériculture [1, 43].

Parmi les autres additifs, on distingue les stabilisants thermiques. Les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus largement utilisés. Selon la directive 67 / 548 / CEE du conseil concernant la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, dans sa version modifiée, la plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques et présentent un danger d'effets cumulés. Le plomb est persistant et certains composés à base de plomb s'accumulent dans certains organismes. D'autres composés à base de cadmium sont classés comme nocifs, toxiques ou très toxiques et classés comme cancérigènes (catégorie 2). Les données relatives aux composés organo étain utilisés comme stabilisants dans le PVC montrent que le dioctyl étain est toxique pour le système immunitaire [1].

II.9.2 Effets sur l'environnement

III.9.2.1. impacts sur l'air

La résine du PVC est faite à partir du chlorure vinyle monomère (CVM) sous forme gazeuse. En fait, le CVM est un gaz toxique. Toutefois, la production s'effectue en circuit fermé et des mesures draconiennes sont prises pour empêcher tout transfert dans l'écosystème [41].

Le PVC pur est extrêmement fragile. Afin de le rendre assez flexible, un plastifiant est ajouté au polymère pur. Le plastifiant ne se vaporise pas à température ambiante, mais commence à migrer lentement hors de PVC peu après la fabrication. Il en résulte un PVC fortement vulnérable à la détérioration. Le chlorure d'hydrogène, un gaz corrosif et acide, est produit lors de la dégradation thermique du PVC. S'il n'est pas rapidement enlevé de la surface du plastique, la dégradation progresse trois fois plus rapidement qu'avant. L'acide corrode tous les métaux avec lesquels il entre en contact avant sa dispersion [43].

Pendant l'incinération du PVC et d'autres déchets, pratiquement la totalité du plomb et du cadmium utilisés comme stabilisants thermiques dans le PVC se trouvent dans les mâchefers et les cendres volantes des incinérateurs. Une dispersion de métaux lourds dans l'environnement, ne peut donc être exclue [1].

III.9.2.2. impacts sur le sol et l'eau

Les matières plastiques sont très utilisées dans la vie quotidienne et la quantité de déchets produits augmente, de plus en plus, chaque année [51 - 54]. La migration des additifs contenus dans ces matériaux affecte le sol et les milieux aquatiques et peut causer des effets néfastes sur les organismes vivants [13]. Les phtalates à chaînes longues ont une faible biodégradabilité dans des conditions normales de traitement des eaux usées et ne sont que partiellement dégradés dans les installations courantes de traitement des lixiviats et des eaux usées dans lesquelles ils s'accumulent sur des solides en suspension. Aujourd'hui, tous les phtalates utilisés en grandes quantités dans les applications du PVC sont omniprésents dans l'environnement (tableau II.2). Les émissions dans l'air et le lessivage à partir de certaines applications semblent être les principales voies par lesquelles les phtalates pénètrent dans l'environnement. On trouve les phtalates en fortes concentrations essentiellement dans les sédiments.

Tableau II.2 : Teneurs des phtalates dans les lixiviats des décharges européennes

Différents types de phtalates	Minimum ($\mu\text{g/l}$)	Maximum ($\mu\text{g/l}$)	Moyenne ($\mu\text{g/l}$)
Dimethyl phtalate (DMP)	< 1	300	< 5
Diéthyl phtalate (DEP)	< 1	540	< 1
Dibutyl phtalate (DBP)	< 1	23	< 15
Benzyl butyl phtalate (BBP)	< 1	7	< 5
Diéthyl héxyl phtalate (DEHP)	< 1	460	< 20
Monométhyl phtalate (MMP)	< 1	6	< 1
Monoéthyl phtalate (MEP)	< 1	26	< 5
Monobutyl phtalate (MBP)	< 1	140	< 10
Monobenzyl phtalate (MbenzP)	< 1	16	< 5
Monoéthyl héxyl phtalate (MEHP)	< 1	9	< 5
Acide phtalique	< 1	18,900	< 1

CHAPITRE III

VIEILLISSEMENT DES

POLYMERES

III.1 Vieillissement

Le terme vieillissement définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant au cours du temps dans un matériau pour des conditions extérieures connues (températures, agents chimiques, sollicitations mécaniques...) [55-57]. Le vieillissement mène à la réduction de la demi vie du polymère [58].

On distingue, habituellement le vieillissement interne du vieillissement externe. Le vieillissement interne est lié à l'instabilité des états thermodynamiques du matériau polymère. Parmi les phénomènes les plus rencontrés, on peut citer la relaxation des contraintes internes, la postcristallisation, la séparation de phases dans les systèmes à plusieurs composés et la migration des plastifiants [59]. Parmi les phénomènes de vieillissement externe, on peut citer la fissuration sous contrainte ou la fatigue, la dégradation par thermoxydation et le gonflement [55,60].

III.2. Processus physiques

Les processus physiques englobent tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules et autres constituants du polymère n'est pas modifiée. Un certain nombre de processus physiques peuvent affecter les propriétés. Cela peut comprendre le ramollissement du matériau au delà de sa température de transition vitreuse ou au delà de son point de fusion de sa partie cristalline [61]. Les processus physiques peuvent résulter :

- De phénomène de surface (fissuration en milieu tensioactif).
- De phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).
- De la modification de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation secondaire, relaxation).

On distingue deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse.

III.2.1. Processus physiques sans transfert de masse

a) Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie

Il s'agit en fait d'un phénomène lié à l'instabilité propre du matériau amorphe au-dessous de sa température de transition vitreuse. Dans les polymères semi-cristallins (PE, PP ...), certains segments stereoreguliers (donc capables de cristalliser) qui se trouvent piégés dans la phase amorphe, vont progressivement diffuser et s'incorporer à des zones cristallines. Ainsi, le vieillissement se traduit par une augmentation du taux de cristallinité [62].

b) Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif :

En milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes et ceci après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours selon les conditions et la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère – liquide. Il dépend de plusieurs paramètres, à savoir, la contrainte mécanique, la température et la tensioactivité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures.

Aux paramètres externes s'ajoutent les paramètres internes dont on peut citer : la structure du polymère, la distribution des masses moléculaires et la morphologie du polymère [61, 62].

III.2.2. Processus physiques avec transfert de masse :

On distingue deux grandes catégories de phénomènes selon qu'il y'ait un transfert de petites molécules du matériau vers l'environnement (perte d'adjuvant) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvant) sous l'influence de la composition chimique de l'atmosphère, l'humidité, la température [63, 64].

1) Vieillissement par absorption de solvants

La pénétration de solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants [65,66] :

- La structure chimique du motif structural élémentaire : c'est elle qui détermine essentiellement l'affinité du polymère pour le solvant considéré.
- La morphologie : les zones cristallines peuvent, être considérées comme imperméables, la stabilité globale décroît donc avec le taux de cristallinité.
- Le taux de réticulation : la pénétration de solvant est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible. La conséquence physique de ce type de vieillissement est la plastification qui se traduit par une modification de comportement mécanique (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture).

2) Vieillissement par migration d'adjuvant :

On peut distinguer les mécanismes suivants [53, 55] :

- L'évaporation : c'est le cas le plus fréquemment rencontré dans les applications électriques (isolation de câbles : les molécules de plastifiant à la surface peuvent donc passer dans l'atmosphère ce qui entraîne la disparition progressive du plastifiant).
- L'extraction : les phénomènes d'extraction sont à prendre en compte dans les cas de contact entre un polymère et un milieu liquide.

III.3. Processus chimiques

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de l'environnement. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. On distingue différents types de vieillissement chimique qui sont généralement classés en fonction de la cause externe (température, rayonnement UV) [21, 67] :

- Vieillissement thermique ;
- Vieillissement photochimique ;
- Vieillissement radio chimique ;
- Vieillissement chimique en milieu réactif ;
- Vieillissement biochimique ;
- Vieillissement chimique sous contrainte mécanique.

Les principales réactions intervenant lors du vieillissement chimique sont :

1) Les coupures de chaînes statistiques

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Sur le plan moléculaire, ces coupures de chaîne provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires, et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les coupures de chaîne affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation de matériau [58, 68, 69].

2) La dépolymérisation

Elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très rapide de la masse moléculaire. La dépolymérisation est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère - monomère est faible [57, 69].

3) La réticulation

La réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines. Pour les polymères linéaires, le taux de réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées et de masses moléculaires plus élevées que les chaînes initiales. Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds du réseau. Au plan des propriétés mécaniques la réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement. Dans le cas des polymères initialement linéaires une réticulation peut conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture [57, 67, 68].

4) Oxydation

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres. Ces ruptures ont une importance particulière car les propriétés mécaniques chutent brusquement. La stabilité d'un matériau dépend de la présence de liaisons faibles [57, 68].

III.4. Essais prévisionnels

On ne peut pas prévoir avec certitude la durée de vie d'un produit en matière plastique. En effet, les polymères comportent en faible proportion des impuretés : résidus de polymérisation, intermédiaires incomplètement transformés, agents de synthèse (catalyseurs, solvants...) non entièrement éliminés. D'où des sources de réaction à l'oxydation, la chaleur, la lumière ...

On peut utiliser deux techniques pour étudier ces dégradations dans le temps [70] :

- Vieillessement naturel
- Vieillessement artificiel

1) Vieillessement naturel

Le vieillissement naturel résulte de l'exposition d'échantillons aux intempéries (lumière solaire, humidité, température, pluie...). Les conditions d'exposition doivent être soigneusement contrôlées. La dose UV doit être mesurée et sa distribution spectrale vérifiée, la température et l'humidité doivent être contrôlées continûment et le modèle d'averse doit être enregistré.

2) Vieillessement artificiel

Pour étudier le comportement d'un produit sur une longue durée de vie (des années ou des dizaines d'années), il n'est pas pratique de faire un essai complet, alors il peut être opté pour un essai accéléré. Ceci est réalisé dans un laboratoire, les conditions peuvent être contrôlées ce qui permet d'identifier les différentes sources de dégradation présentes dans l'environnement.

III.5 Caractérisation des polymères vieillis

Il existe des méthodes chimiques, physiques et mécaniques pour la caractérisation des polymères vieillis [71] :

➤ Méthodes chimiques

Elles sont utilisées pour déterminer la nature chimique de la dégradation et elles montrent souvent que le matériau a subi un changement. Parmi ces méthodes on peut citer :

- Méthode manométrique : utilisée pour mesurer l'absorption de l'oxygène. Cette absorption est observée le plus souvent par spectroscopie infrarouge grâce au suivi des signaux des produits d'oxydation (groupements carbonyles et hydroxyles).

- Spectroscopie photoacoustique et la spectroscopie rayons X- photoélectrons (XPS) : techniques plus spécifiques pour établir un profil de dégradation.
- La mesure du poids moléculaire est aussi utilisée pour déterminer le niveau de rupture des chaînes. Elle est encore plus efficace si les échantillons employés sont extraits d'épaisseurs choisies.

➤ **Méthodes physiques**

Ces méthodes visent la morphologie de l'échantillon. La microscopie optique et/ou la microscopie à balayage d'électrons sont utilisées pour vérifier l'endommagement de la surface. La cristallinité peut également changer et peut être étudiée par diffraction des rayons X et/ou l'analyse enthalpique différentielle à balayage (differential scanning calorimetry ou DSC). Les essais de transparence et la couleur figurent aussi dans cette catégorie.

➤ **Méthodes mécaniques**

On peut citer les essais mécaniques tels que l'essai de traction, la résistance au choc qui sont réalisés selon des méthodes normalisées. Dans l'essai de traction, la force et l'allongement à la rupture sont notés ; l'allongement à la rupture est souvent l'élément le plus sensible au vieillissement.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DES METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES

IV.1. Propriétés physico chimiques :

IV.1.1. Masse volumique :

La masse volumique des matières plastiques se mesure par la méthode classique du flacon (pycnomètre), ou à l'aide d'une balance graduée permettant de faire successivement une pesée dans l'air, puis dans l'eau (méthode par immersion). Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode dite par immersion selon la norme NFT 56-561 [72].

La masse volumique ρ à la température d'essai est calculée au moyen de la formule :

$$\rho = [P_{\text{air}} / (P_{\text{air}} - P_{\text{eau}})] \times \rho_1 \quad (\text{IV.1})$$

ρ : masse volumique (g / cm³)

P_{air} : poids de l'échantillon dans l'air (grammes)

P_{eau} : poids de l'échantillon dans l'eau (grammes)

ρ_1 : masse volumique du liquide d'immersion (g / cm³)

IV.1.2 Mesure de la stabilité thermique du PVC :

Elle consiste à déterminer le temps de stabilité qui est défini comme le temps nécessaire au dégagement d'une certaine quantité de chlorure d'hydrogène (HCl) lorsqu'une masse prescrite d'une composition ou produit de PVC est maintenue à une température élevée. La méthode est utilisée dans diverses situations [73] :

- Pour la caractérisation des compositions des produits de PVC, spécialement à l'égard de l'efficacité des systèmes de la stabilisation à la chaleur.
- Elle est également applicable aux produits de PVC, colorés, lorsqu'un essai de changement de couleur sous l'action de la chaleur peut être insuffisant. Il est noté que la méthode est recommandée seulement pour les matériaux sous forme de composition (compound) ou de produits. Elle peut être appliquée, toutefois, le cas échéant, pour des polymères sous forme de poudre dans des conditions appropriées.

IV.1.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

Les interactions entre la matière et le rayonnement auquel elle est soumise sont nombreuses. Les plus intéressantes et les plus étudiées font appel aux phénomènes d'absorption qui provoquent la déformation (vibration des liaisons excitées) [74].

La spectroscopie infrarouge a été utilisée lorsque la dispersion de la lumière a été possible. Cette technique est très utilisée pour l'étude des polymères et des additifs tant du point de vue qualitatif que quantitatif [75,76].

En 1881, Michelson [77] a développé un appareil doté d'un miroir mobile appelé interféromètre. Ce dernier, dans le but d'améliorer la sensibilité du dispositif, est utilisé comme élément optique qui permet la détermination de toutes les énergies de transmission à chaque instant.

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basé sur le principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson. Il est constitué de trois éléments essentiels (figure IV.1).

- * Le diviseur de faisceau de lumière « beamsplitter ».
- * Un miroir fixe qui réfléchit le premier faisceau vers le « beamsplitter ».
- * Un miroir mobile qui réfléchit le second faisceau vers le « beamsplitter ».

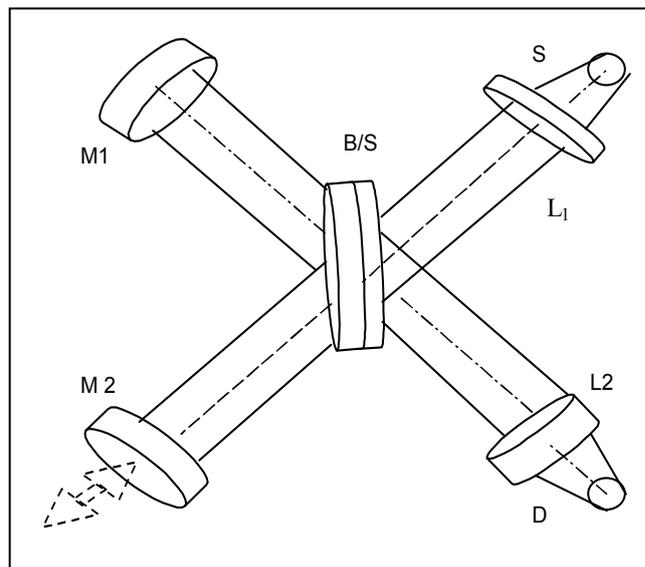


Figure-IV.1 Interféromètre de Michelson [77].

- | | |
|----------------------------|---------------------|
| S : Source de lumière | M2 : Miroir mobile |
| D : Détecteur | M1 : Miroir fixe |
| B/S : Diviseur de faisceau | L1, L2 : Foculseurs |

Les deux miroirs sont disposés de façon à recombinaison les faisceaux au niveau du diviseur (beamsplitter), l'un est ensuite orienté vers la source tandis que l'autre est dirigé vers un détecteur. Le déplacement du miroir mobile crée un déphasage entre les deux rayons (variation du chemin optique) produisant ainsi un interférogramme. Les données de ce dernier sont converties en spectre IR par le processus mathématique de transformation de Fourier [77].

L'IRTF est une technique sensible, non destructive et nécessitant de très faibles quantités d'échantillons à analyser. Elle a été utilisée dans plusieurs travaux sur les interactions contenant – contenu dans le cas des emballages à base de PVC [8, 10, 78]. Elle a aussi été utilisée pour suivre les modifications structurales subies par les polymères lors de leur vieillissement [11, 79, 80]. Le tableau IV.1 représente les structures issues de la dégradation du PVC et les positions de leurs maximas d'absorption [81].

IV.1.4 Spectroscopie d'absorption UV - visible :

Le principe du spectrophotomètre UV- visible est, sur le plan optique, voisin de celui du spectrophotomètre IR en mode dispersif : il correspond schématiquement à l'ensemble formé par une source lumineuse, un système dispersif et un détecteur [82].

La source lumineuse doit être adaptée au domaine spectral étudié : dans la partie visible, la source est constituée d'une lampe halogène à filament de tungstène, dans le domaine de l'UV, en dessous de 350 nm, la source est une lampe au deutérium sous moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 et 400 nm. Le système dispersif est constitué d'un réseau plan ou concave présentant jusqu'à 1200 traits par millimètre, intégré dans un monochromateur qui permet de sélectionner une bande spectrale très étroite dont on peut faire varier la longueur d'onde en faisant pivoter le réseau.

Deux types de détecteurs sont utilisés : photomultiplicateurs et diodes photoélectriques. Le tube photomultiplicateur a une sensibilité qui permet leur emploi vers 800 nm. Les diodes photoélectriques équipent les montages de type multi canal, sous forme de barrettes de diode [83].

L'UV – visible qui est une méthode d'analyse moins sensible que la spectroscopie infrarouge n'est pas utilisée comme une méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres UV –visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons. En pratique courante, on opère dans le domaine spectral de l'ultraviolet (180 – 400 nm) et dans celui de visible (400 – 800 nm) [82].

Tableau IV.1 : Structures de dégradation du PVC et leurs domaines d'absorption [81].

Structure	Nom	Nombre d'onde cm^{-1}
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	Aldéhyde	1720 – 1740
$\text{R}-\text{OOH}$	Hydropéroxyde $\alpha\beta$	3200 – 3600
$\text{R}-\text{OH}$	Hydroxyle	3200 – 3600
$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$	Acide carboxylique	1715 – 1718
$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}-$	α et β chlorocétone	1725 – 1740
$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{OR}$	Ester	1720 – 1735
$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$	Dichlorocétone	1744 - 1750
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{OOH}$	Paracides	1771 – 1780
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{OOR}'$	Perester	1770 – 1780

Les principales applications de la spectroscopie UV visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et l'analyse du vieillissement des polymères. Dans le cas du PVC, la spectroscopie UV – visible est utilisée pour analyser les doubles liaisons conjuguées. L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par application de la loi de Beer & Lambert. L'expression suivante a été utilisée pour le calcul à une bande du nombre de séquences polyéniques de rang n [81].

$$N = (A_n \cdot 62.5) / (\epsilon_n \cdot C \cdot l) \quad (IV.2)$$

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

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

ϵ_n : coefficient d'extinction molaire correspondant ($l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

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

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

Les valeurs des coefficients d'extinction molaires sont celles données dans la littérature et elles correspondent au maximum principal d'absorption de chaque séquence polyénique de rang n [81].

Tableau IV.2 : Longueurs d'ondes d'absorption des maxima (λ) et coefficients d'extinction molaires (ϵ_n) pour les polyènes conjugués de rang n de type H-(CH=CH)_n-H [82].

Nombre de doubles Liaisons conjuguées (n)	Longueur d'onde du maximum d'absorption (nm)	Coefficient d'extinction molaire $\epsilon_n \cdot 10^{-3} (l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
3	268	34,6
4	304	73,0
5	334	121,0
6	364	138,0
7	390	174,0
8	410	203,5
9	428	233,0
10	447	261,0

IV.2. Propriétés mécaniques

IV.2.1. Essai de dureté

L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénètreur de forme définie dans le matériau à analyser.

La mesure sur le cadran se fait entre 100 et 0 (100 dureté maximale pénétration nulle, 0 pénétration maximale).

La dureté est mesurée à l'aide d'un duromètre shore qui comporte un pied presseur et un pénètreur (voir figure IV.2) constitué d'une barre d'acier trempé de dimensions indiquées dans le tableau IV.3 [83]

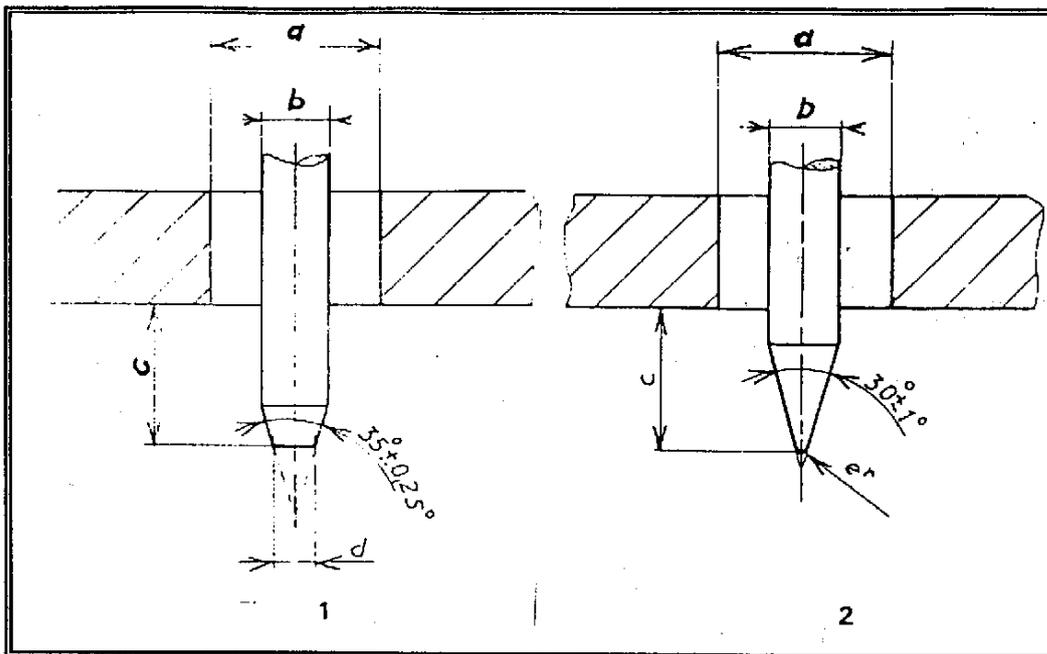


Figure IV.2 pénètreur pour le duromètre type A(1) et D(2)[83]

Tableau IV.3 : Dimensions du penetreur (mm) [83]

a	$3,00 \pm 0,50$
b	$1,25 \pm 0,15$
c	$2,5 \pm 0,04$
d	$0,79 \pm 0,03$
e'	$0,100 \pm 0,012$

IV.2.2. Essai de traction

Les machines d'essai à vitesse de traction constante comprennent essentiellement les éléments suivants [84] :

- une partie fixe portant un dispositif d'attache.
- une partie mobile portant le second dispositif d'attache.

Ces dispositifs fixent les deux extrémités de l'éprouvette qui se trouve ainsi placée entre la partie fixe et la partie mobile.

- la partie mobile est animée d'un mouvement uniforme à vitesse contrôlée.

L'indicateur d'allongement permet de déterminer la distance séparant deux points particuliers de l'éprouvette.

L'éprouvette sous forme haltère est étirée à vitesse constante jusqu'à la rupture.

La contrainte à la rupture σ_r et l'allongement à la rupture ε_r sont définis à l'aide des relations suivantes :

a) La contrainte à la rupture (MPa)

$$\sigma_r = F / S \quad (IV.3)$$

F : force de traction (N)

S : section transversale de l'éprouvette (m²)

b) L'allongement à la rupture ε_r (%)

$$\varepsilon_r = (l - l_0) / l_0 \times 100 \quad (IV.4)$$

l : longueur finale de la partie calibrée de l'éprouvette

l₀ : longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette

La section de l'éprouvette est obtenue en mesurant la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette à l'aide d'un micromètre à cadran à touches planes d'une course de 50 mm et dont la touche mobile a un diamètre de 6 mm.

CHAPITRE V

METHODOLOGIE

EXPERIMENTALE

V.1. PRODUITS UTILISES

V.1.1. La résine de PVC

Shintech SE 1200 grade 1 est une résine de PVC produite par la société Américaine INC-USA, polymérisée en suspension dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau V.1.

Tableau V.1. : Caractéristiques de la résine de PVC [85].

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Poudre blanche
Viscosité	ASTMD1243	/	1,01-1,012
Valeur de K-Wert			71,1
Densité	ASTMD1895	g/cm ³	0,509-0,520

V.1.2. Les plastifiants :

Les plastifiants utilisés dans la préparation des différentes formulations sont des liquides huileux limpides dont les caractéristiques sont regroupées dans les tableaux V.2, V.3 et V.4. Ces plastifiants sont fournis par la société générale des plastifiants (Tunisie).

Tableau V.2 : Caractéristiques du plastifiant di-isonoyl adipate (DINA) [86].

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Masse molaire	/	g/mol	398,6
Densité à 20 °C	DIN 51 562 ASTM D1298	g / cm ³	0,922 – 0,924
Acidité	53 402 D1613	g KOH / g	Max 0,07
Viscosité à 20 °C	51 562 D445	MPa.s	19 - 23
Teneur en eau	51 777 D1364	%	Max 0,1

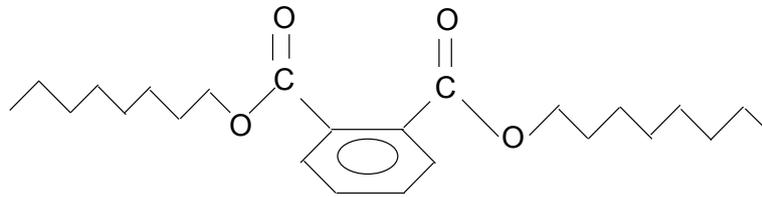
Tableau V.3 : Caractéristiques du plastifiant di-octyle phtalate (DOP) [87].

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Masse molaire	/	g / mol	390,6
Densité à 20 °C	ASTM D1045-86	g / cm ³	0,983 – 0,987
Acidité	ASTM D1045-86	g KOH / g	< 0,1
Viscosité à 20 °C	ASTM D 445-88	Cst	80 – 85
Point d'inflammabilité	D93- 90	°C	≥ 190
Teneur en eau	ASTM E203-90 Karl Fischer	%	< 0,1

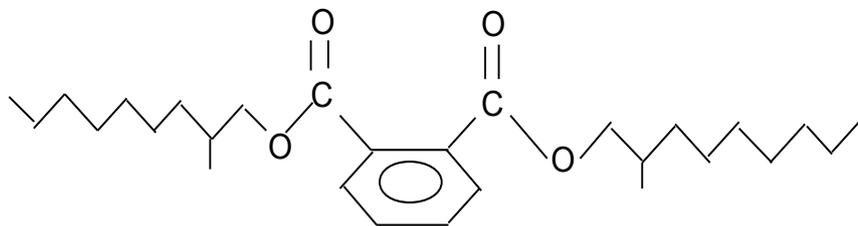
Tableau V.4 : Caractéristiques du plastifiant di-isodecyle phtalate (DIDP) [88].

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Masse molaire	/	g / mol	446,7
Densité à 20 °C	ASTM D1045-86	g / cm ³	0,965 -0,969
Acidité	ASTM D1045-86	g KOH / g	< 0,1
Viscosité à 20 °C	ASTM D 445-88	Cst	120-130
Point d'inflammabilité	D93- 90	°C	≥ 215
Teneur en eau	ASTM E203-90 Karl Fischer	%	< 0,1

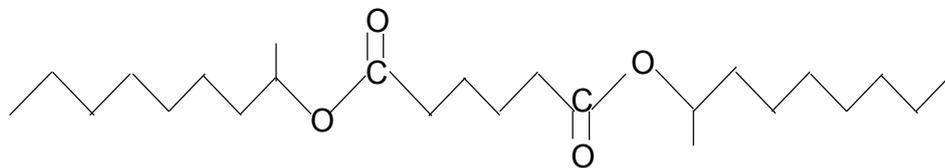
Les formules chimiques des trois plastifiants utilisés sont les suivantes :



di- octyle phtalate (DOP)



di- isodécyle phtalate (DIDP)

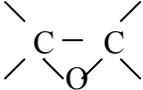


di- isononyle adipate (DINA)

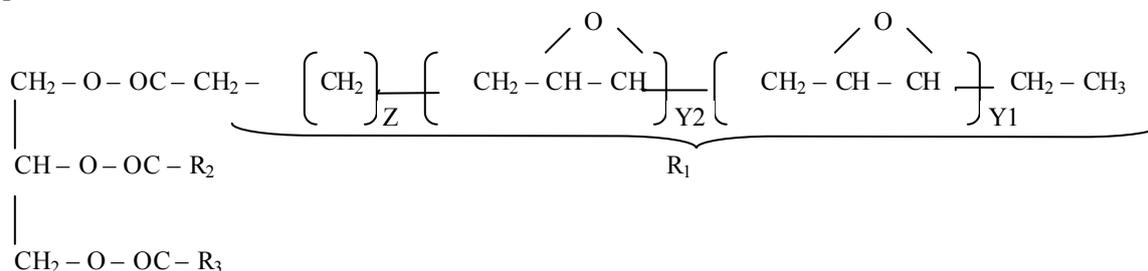
V.1.3. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant

Les caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés dans la préparation de différentes formulations sont regroupées dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Stabilisants thermiques	Stéarate de zinc	$Zn(OCOC_{17}H_{35})_2$	/	ALDRICH (France)	Poudre blanche
	Stéarate de calcium	$Ca(OCOC_{17}H_{35})_2$	/	PROLABO France	Poudre blanche
	Huile de tournesol époxydée		/	Université de Sétif Algérie	Liquide jaune clair
Lubrifiant	Acide stéarique	$CH_3 (CH_2)_{16} COOH$	Stéarine JOS	SO.G.I.S SPA (Italie)	Ecailles blanches

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6,4 % [6]. La formule chimique de l'HTE est la suivante [5] :



R2 et R3 peuvent être identiques ou différents de R1 du point de vue du nombre de groupements époxydes présents.

V.2. Formulations réalisées

Le tableau V.6 regroupe les formulations réalisées. La résine et les additifs sont mélangés à froid. Le mélange obtenu est introduit alors dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffés à 140 °C pendant 15 à 20 mn. Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux d'une presse de table de marque Fontigine à 170 °C sous une charge de 300 KN pendant 5 mn afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2 mm environ). Les formulations ont été réalisées à la société CABEL de Gué – de Constantine.

Tableau V.6 : Les formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100g de PVC).

Formulation		Teneur en grammes
F ₁₅	- PVC	100
	- Stéarate de calcium	1
	- Stéarate de zinc	1
	- Stéarine	1
	- Huile de tournesol époxydé	5
	- DOP, DIDP, DINA	15
F ₃₀	- PVC	100
	- Stéarate de calcium	1
	- Stéarate de zinc	1
	- Stéarine	1
	- Huile de tournesol époxydé	5
	- DOP, DIDP, DINA	30
F ₄₅	- PVC	100
	- Stéarate de calcium	1
	- Stéarate de zinc	1
	- Stéarine	1
	- Huile de tournesol époxydé	5
	- DOP, DIDP, DINA	45

V.3. Détermination de la masse volumique

La masse volumique du PVC a été mesurée au niveau du laboratoire de chimie de l'unité TP1 / G de Mohammadia selon la norme NFT 51-561 (1990). Pour cela, nous avons utilisé une balance graduée de marque LHOMARGY (France) permettant de faire successivement une pesée de l'échantillon dans l'air, puis dans l'eau.

V.4. Détermination de la stabilité thermique résiduelle

La détermination de la stabilité thermique résiduelle a été effectuée selon la norme ISO 182-2 [73]. La méthode consiste à mettre un échantillon de 0,5 g de PVC avec du papier indicateur de pH dans un tube à essai fermé, l'ensemble est plongé dans un bain d'huile chauffé à 200 °C. L'apparition de la couleur rouge sur le papier pH indique le dégagement d'HCl issu de la dégradation thermique. On observe un changement de couleur de l'échantillon de PVC qui passe du blanc opaque au marron jusqu'au noircissement. Le temps nécessaire jusqu'à l'apparition de la couleur rouge est associé à la stabilité thermique déterminée par pH – métrie (pHs). L'essai a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de génie de l'environnement de l'école nationale polytechnique.

V.5. Essai de déshydrochloruration thermique :

La méthode selon la norme ISO 182-2 [73] consiste à suivre la cinétique de déshydrochloruration thermique du PVC. Une pastille de chaque composition de PVC considéré est maintenue à une température de 185 ± 1 °C sous un courant d'azote (72 ml/mn) et le chlorure d'hydrogène libéré par le PVC est absorbé par une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0,1 mol/l. La quantité d'HCl dégagée est suivie par enregistrement de la variation de pH dans la solution de NaCl.

▪ Mode opératoire

Une pastille de $0,20 \pm 0,1$ g de l'échantillon de PVC est introduite dans la cellule de déshydrochloruration qui est ensuite reliée aux tubes de raccordement de l'appareil en s'assurant que tous les joints sont hermétiquement fermés. On chauffe le bain d'huile pour atteindre la température d'essai (185°C). On laisse s'écouler l'azote dans le circuit complet pendant 5 minutes sans que la cellule de déshydrochloruration ne soit chauffée ; l'azote s'écoulant dans la cellule doit pouvoir s'échapper dans l'atmosphère sans passer à travers le liquide absorbant contenu dans la cellule de mesure.

On introduit 180 ml de la solution de NaCl dans la cellule de mesure qui est soumise à une agitation magnétique. Le pH est ajusté à $6,0 \pm 0,1$ en ajoutant une solution de NaOH (0,1 mol/l) ou de HCl (0,1 mol/l), puis on introduit les électrodes du pH –mètre dans la solution.

Une fois que le montage est prêt, on immerge rapidement la cellule dans le bain d'huile et on plonge immédiatement le bout du tube de raccordement dans la solution de NaCl, on déclenche le chronomètre et en suit la cinétique de déshydrochloruration .

L'installation expérimentale utilisée dans notre étude est représentée dans la figure V.1

Les schémas de la cellule de déshydrochloruration et du tube de raccordement sont donnés, respectivement, dans les figures V.2 et V.3.

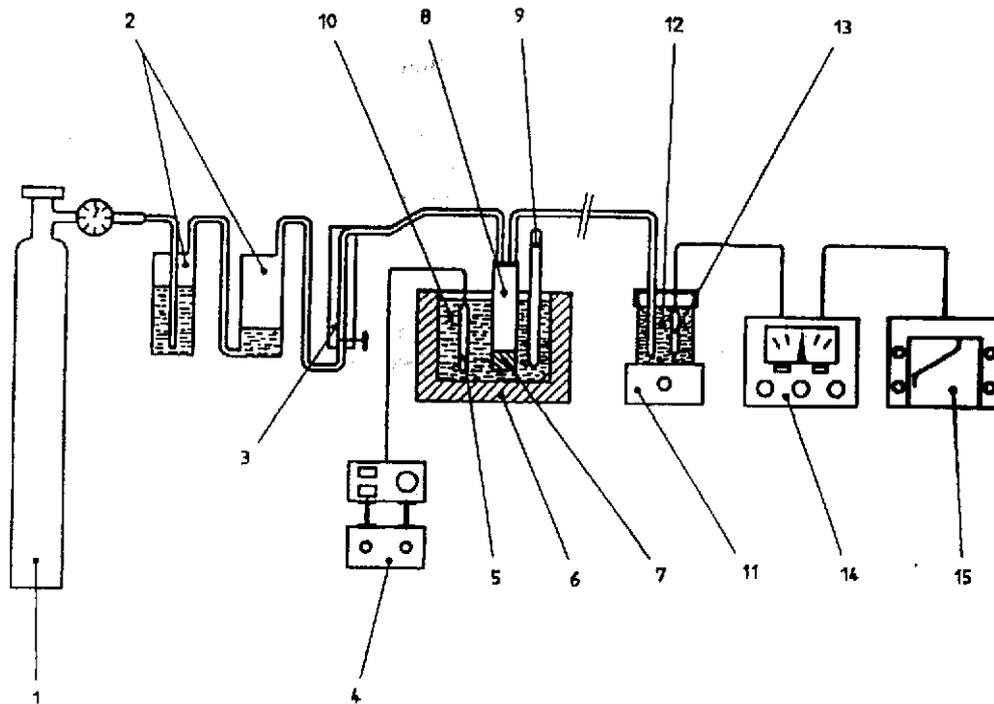


Figure V.1 Disposition générale de l'appareil de déshydrochloruration du PVC

- 1 Bouteille d'azote
- 2 Banc de purification
- 3 Débitmètre à bille
- 4 Régulation électrique
- 5 Sonde de régulation
- 6 Enceinte thermo statée
- 7 Echantillons de PVC
- 8 Cellule de déshydrochloruration
- 9 Thermomètre de contrôle (à 0,1 °C)
- 10 Di octyle phtalate
- 11 Agitateur magnétique
- 12 solution de mesure
- 13 Electrode de mesure
- 14 pH-mètre
- 15 Enregistreur

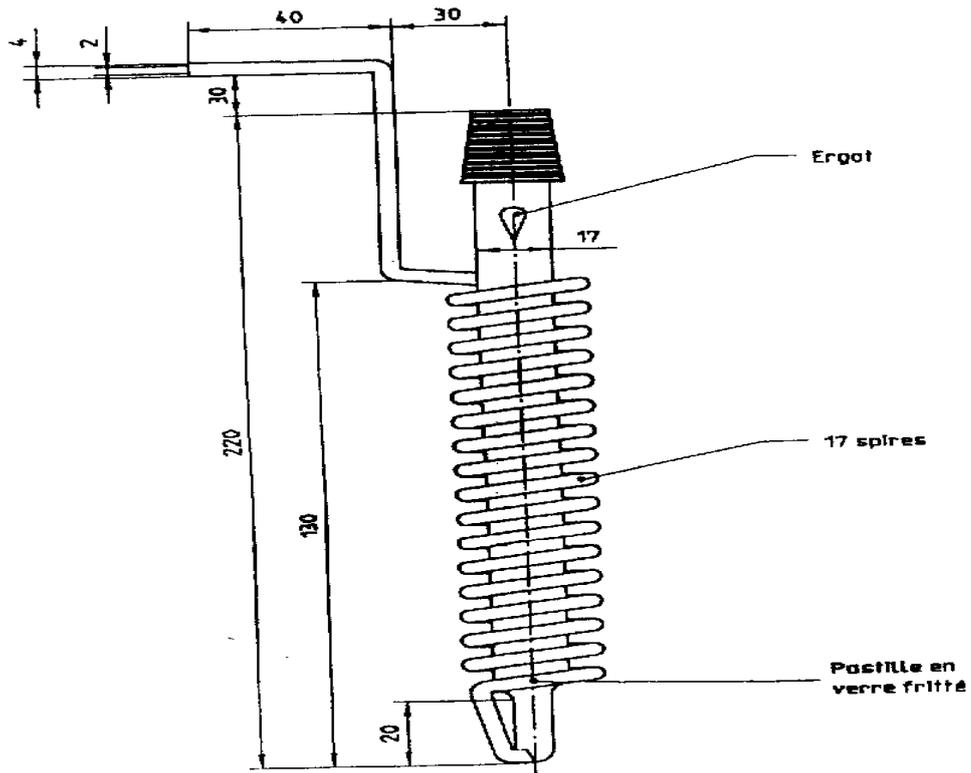


Figure V.2 : Cellule de déshydrochloruration de l'échantillon de PVC

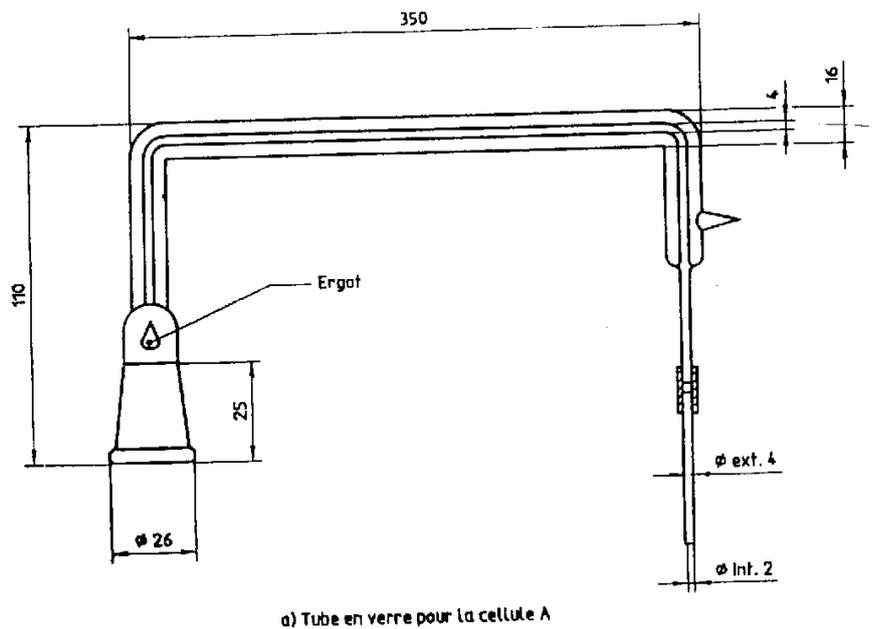


Figure V.3 : Tubes de raccordement pour les cellules de mesure et de déshydrochloruration

V.6. Caractérisation mécanique

V.6.1 Dureté shore D

La dureté des échantillons de PVC a été mesurée à l'aide d'un duromètre type shore D, de marque Harterpruter selon la norme NFT 51-109 (juillet 1981) [83]. La valeur de la dureté est la moyenne obtenue en cinq points différents du même échantillon. La détermination de la dureté a été réalisée à la société CABEL de Gué de constantine.

V.6.2 Essai de traction

Avant de procéder à l'essai de traction, des éprouvettes haltères ont été découpées dans chaque plaque, leurs largeurs et épaisseurs sont mesurées à l'aide d'un micromètre afin de déterminer leur section. Les éprouvettes ont été testées à l'aide d'une machine de traction de marque Instron modèle 1185 (France) selon la norme Française T51-034 (1981) [84]. La vitesse de déformation est de 100 mm/s. On mesure ainsi la contrainte à la rupture σ_r et l'allongement à la rupture ε_r . Les résultats représentent une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes. L'essai de traction a été effectué à la société CABEL de Gué de constantine.

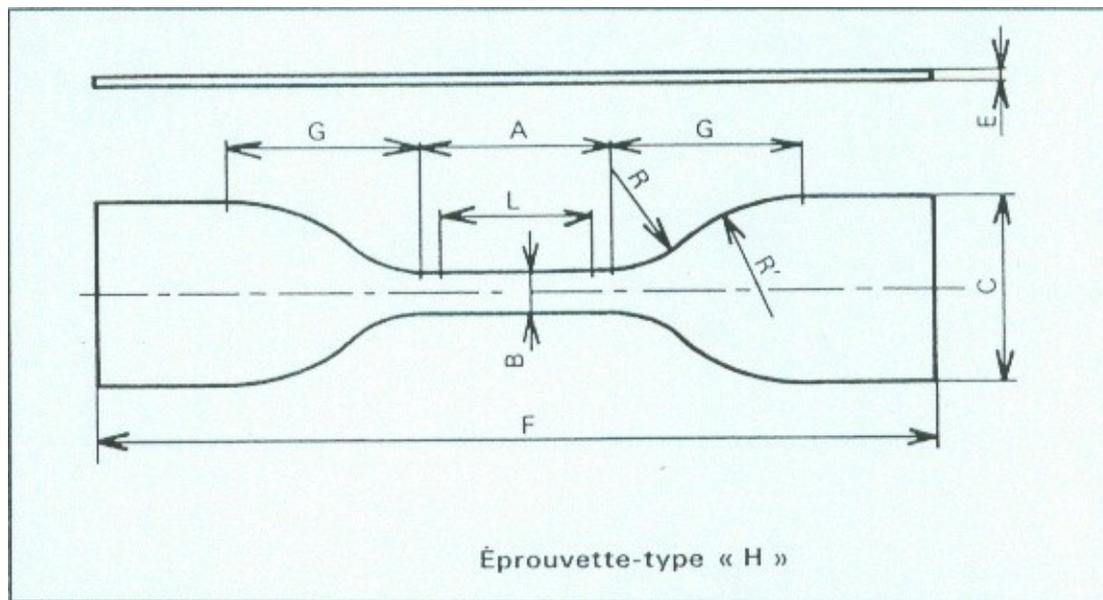


Figure V.4 : schéma de l'éprouvette haltère [84].

Tableau V.7 Dimensions (mm) de l'éprouvette haltère utilisée.

L	A	B	E	F	C	G	R	R'
20	25 ± 0,5	4 ± 0,1	1,5 à 3	75 ± 1	12,5 ± 1	12,5 ± 0,1	8 ± 0,3	12,5 ± 0,3

V.7. Caractérisation spectroscopique :

V.7.1 Préparation des films :

Les échantillons ont été préparés sous forme de films très fins selon le mode opératoire suivant :

Une masse de $0,15 \pm 0,05$ g d'échantillon a été dissoute dans le tétrahydrofurane (THF). La solution obtenue est étalée sur un verre de montre sous forme de film très fin et séchée à une température de 40 °C pendant 24h (films non purifiés). Pour les films purifiés, la solution obtenue est précipitée avec du méthanol, filtrée, puis dissoute à nouveau dans le THF, étalée sur un verre de montre et séchée à 40 °C pendant 24 heures.

V.7.2 Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

Les films de PVC ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque JASCO : FT/IR-430. Deux techniques ont été utilisées :

La technique HATR (horizontal attenuated total reflectance) est utilisée pour l'analyse des échantillons liquides et des pâtes. S'il s'agit de :

- liquide : l'échantillon est étalé sur la face supérieure d'un cristal transparent de ZnSe ou entre deux pastilles de KBr, puis analysé.
- film : il est placé entre deux pastilles de KBr, puis analysé.

La technique DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform) est surtout utilisée pour l'analyse des poudres et l'analyse des fibres. L'analyse IRTF a été effectuée au sein du laboratoire de chimie de la police scientifique à Château neuf.

V.7.3 Analyse par spectroscopie UV- visible

Les échantillons de PVC vieillies ont été caractérisés par spectroscopie UV- visible de 200 à 500 nm pour les films non purifiés et de 200 à 800 nm pour les films purifiés , à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Uvmini – 1240. L'analyse UV- visible a été effectuée au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de génie de l'environnement de l'école nationale polytechnique.

V.8. Bombardement par les neutrons

Des échantillons de PVC contenant chacun 45 % de DOP, DIDP et DINA sont soumis à un flux de neutrons thermiques ($E_n \approx 25$ meV) qui est de l'ordre de $2,13 \times 10^{12}$ n / cm². S . Le temps d'irradiation est de 10 mn. Après irradiation les échantillons sont préparés sous forme de films purifiés pour faire la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie UV – visible [90]. L'essai a été effectué au centre de recherche nucléaire de Draria.

V.9 Etudes d'impacts

V.9.1 Essais de migration

Des éprouvettes de forme rectangulaire de 25 mm de longueur et de 10 mm de largeur sont découpées dans chaque plaque et placées dans des tubes contenant chacun 20 ml de solution d'acide acétique (5000 ppm) ajustée à pH=5 avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ce milieu simulateur a été proposé comme simulateur du lixiviat provenant des déchets domestiques [13]. On prépare le même nombre d'échantillons qu'on introduit dans des tubes contenant 20 ml d'eau distillée, à titre de comparaison et comme milieu simulateur des eaux de pluies au contact avec les déchets d'une décharge. Les échantillons ainsi préparés sont introduits dans une étuve MEMMERT à une température de 25 ± 2 °C. On refait la même expérience en travaillant à une température de 50 ± 2 °C. La durée de chaque expérience est de 15 jours. Des prélèvements réguliers ont été effectués tous les cinq jours. Les éprouvettes ont été pesées avant et après immersion pour suivre la variation de masse à l'aide d'une balance de marque SARTORIUS de précision 0,0001 g. L'essai a été effectué au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de génie de l'environnement de l'école nationale polytechnique.

V.9.2 Essai d'enfouissement

Des échantillons carrés de 10 cm de côté ont été enfouis dans le sol à une profondeur de 1 m [89]. Le site d'enfouissement est situé auprès d'une décharge à 60 Km de la wilaya de Tizi-ouzou. Après 6 mois d'enfouissement, les échantillons ont été prélevés et caractérisés (propriétés mécaniques et caractérisation spectroscopique).

CHAPITRE VI

CARACTERISATION DES FORMULATIONS ETUDIEES A BASE DE PVC

VI.1. Introduction

Ce chapitre porte sur la caractérisation des formulations réalisées. La variation de la densité et des propriétés mécaniques (essai de traction et dureté) en fonction du taux et de la nature de plastifiant sont considérées. Le niveau de dégradation thermique est suivi par la détermination des stabilités thermiques résiduelles et des cinétiques de deshydrochloruration. Un essai de bombardement aux neutrons est effectué. Le PVC et tous les additifs sont caractérisés par spectroscopie IRTF.

VI.2. Propriété physique

La figure VI.1 représente la variation de la masse volumique en fonction du taux de plastifiant. On constate que, globalement, la masse volumique diminue en fonction du taux de plastifiant. En effet, il est connu que le plastifiant réduit les interactions interchaines et augmente le volume libre, ce qui se traduit par une diminution de la masse volumique [17, 91]. Par ailleurs, pour une même concentration en plastifiant, les échantillons plastifiés au DOP ont présenté une masse volumique supérieure à celles des échantillons plastifiés par le DIDP et le DINA. Les résultats sont directement liés aux masses volumiques de ces plastifiants qui varient dans l'ordre [86-88] : DOP>DIDP>DINA.

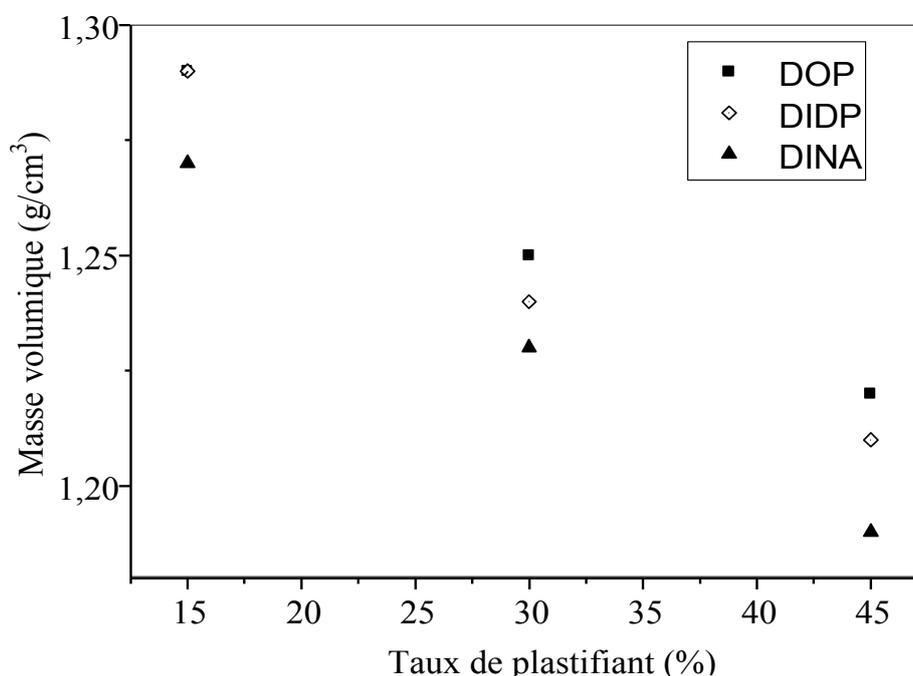


Figure VI.1 : Variation de la masse volumique en fonction de taux de plastifiant.

VI.3. Propriétés mécaniques

VI.3.1. Propriétés en traction

Les figures VI.2 et VI.3 illustrent, respectivement, l'évolution de l'allongement et de la contrainte à la rupture en fonction du taux de plastifiant. La figure VI.2 montre clairement une augmentation de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de taux de plastifiant, et cela, pour les trois types de plastifiants considérés. En effet, dans un test de traction, les molécules vont bouger les unes par rapport aux autres jusqu'à la destruction des liens intermoléculaires et la présence de plastifiant permet des déformations plus importantes et plus faciles.

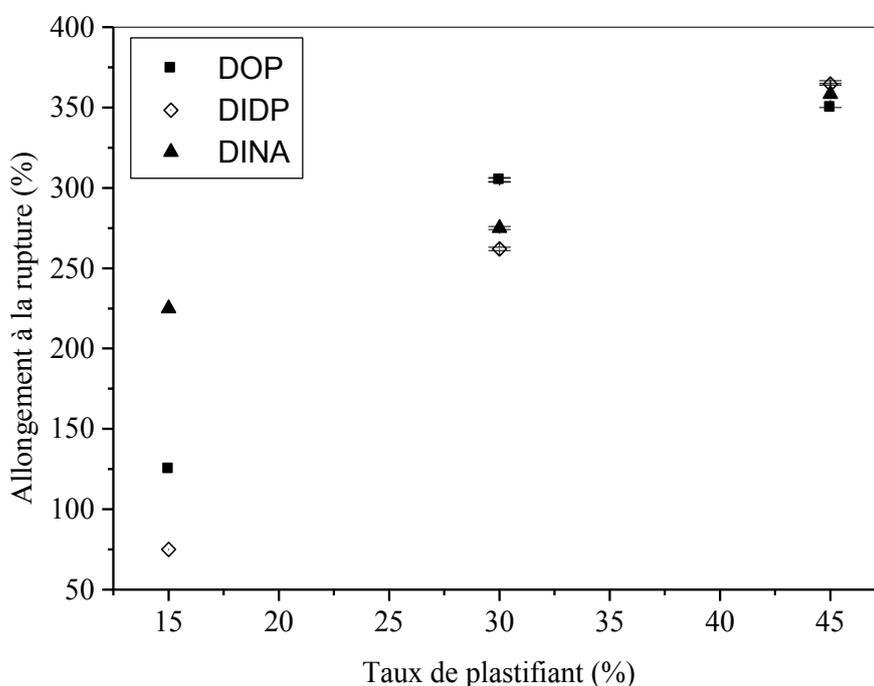


Figure VI.2 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction de taux de plastifiant.

De plus, on peut noter que l'allongement à la rupture de l'échantillon plastifié avec le DINA à 15 % est supérieur à ceux des échantillons plastifiés avec le DOP et le DIDP. Ce comportement peut être expliqué par la différence de viscosité des trois plastifiants. En effet, le DINA présente une viscosité plus faible que celles du DOP et du DIDP, donc il peut facilement s'insérer entre les chaînes du polymère et réduire les interactions interchaines [17,18,70]. Avec l'augmentation du taux de plastifiant, les allongements à la rupture tendent à se confondre et cela dans le cas des trois plastifiants considérés.

La figure VI.3 montre que, contrairement à l'allongement à la rupture, la contrainte à la rupture diminue en fonction du taux de plastifiant. La souplesse du matériau augmente au fur et à mesure qu'on incorpore du plastifiant et en même temps les forces de cohésion entre chaînes voisines diminuent, de ce fait, l'effort nécessaire jusqu'à la rupture diminue.

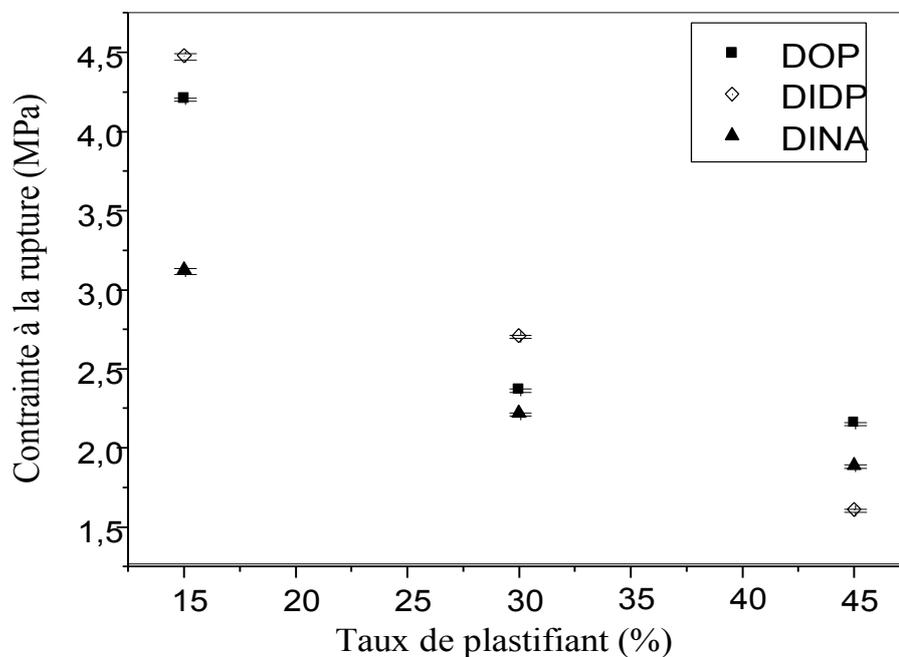


Figure VI.3 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction de taux de plastifiant.

VI.3.2. Dureté shore D

La dureté shore D des échantillons plastifiés avec le DOP, le DIDP et le DINA est représentée sur la figure VI.4. On constate que cette propriété diminue avec l'augmentation de taux du plastifiant, autrement dit augmentation de la souplesse ou diminution de la rigidité à cause de la diminution des interactions interchaines. Par ailleurs, il peut être noté qu'à concentration égale de plastifiant, la dureté augmente avec la masse moléculaire du plastifiant. Ainsi, le DIDP qui possède la masse moléculaire la plus élevée induit par sa présence la dureté relative la plus grande.

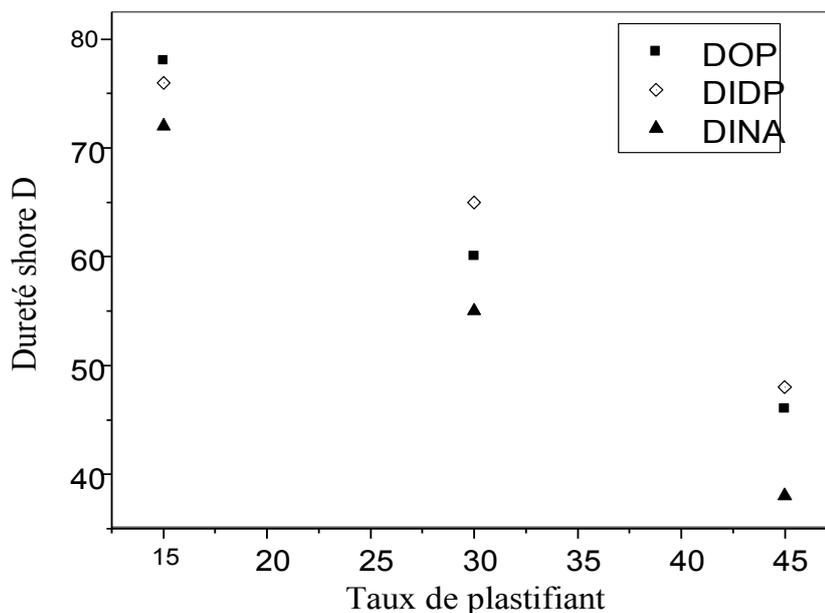


Figure VI.4 : Variation de la dureté shore D en fonction du taux de plastifiant.

VI.4. Dégradation thermique :

VI.4.1. Stabilité thermique résiduelle

La stabilité thermique résiduelle est évaluée en se basant sur le temps au bout duquel le papier pH change de couleur, ce qui est une indication du dégagement de l'acide chlorhydrique (HCl) et représente le début de la dégradation thermique du PVC.

La figure VI.5 représente les stabilités thermiques résiduelles des échantillons plastifiés avec le DOP, le DIDP et le DINA. On constate que la stabilité thermique résiduelle diminue avec l'augmentation du taux de plastifiant pour les échantillons plastifiés avec le DINA, par contre cette stabilité augmente avec l'augmentation du taux de plastifiant pour les échantillons plastifiés avec le DIDP et le DOP. Cette différence peut être expliquée par la quantité de stabilisants thermiques encore actifs dans l'échantillon. En effet, pendant la préparation des plaques, une certaine quantité de stabilisant est consommée suite à des réactions chimiques avec HCl libéré par le PVC et se retrouve transformée en une forme inactive ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $-CHCl-CHOH-$). De ce fait, la détermination de la stabilité thermique résiduelle renseigne sur la quantité de stabilisant thermique encore actifs dans l'échantillon de PVC. Il est connu que le plastifiant permet une meilleure homogénéisation des constituants de la formulation et, par conséquent, une meilleure efficacité du système stabilisant [3,4]. Ainsi, les résultats obtenus montrent qu'à cause de sa structure linéaire et de sa faible viscosité, c'est le DINA qui a permis la meilleure homogénéisation des constituants de la formulation et la meilleure

efficacité du système stabilisant, d'où la plus petite quantité de stabilisants thermiques actifs et la plus faible stabilité thermique résiduelle pour le taux de 45 %. En revanche, le DOP et le DIDP présentent un encombrement stérique lié à la présence de noyau aromatique dans leur structure, d'où une homogénéisation moins efficace des constituants de la formulation, une moindre efficacité du système stabilisant et une plus grande quantité de stabilisants thermiques encore actifs, ce qui s'est traduit par l'augmentation de la stabilité thermique résiduelle observée dans la figure VI.5.

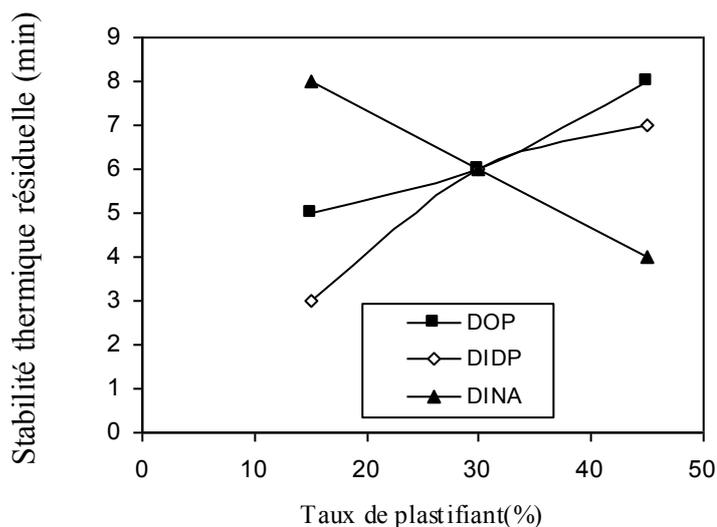


Figure VI.5 : Variation de la stabilité thermique résiduelle en fonction de taux de plastifiant.

VI.4.2. Cinétique de déshydrochloruration

La figure VI.6 représente les cinétiques de déshydrochloruration (DHC) du PVC plastifié par le DOP, le DIDP et le DINA sous azote à 185 °C.

La vitesse de DHC peut être divisée en deux étapes : une faible vitesse initiale d'évolution d'HCl suivie par une vitesse de DHC plus rapide après consommation du système stabilisant. On définit le temps d'induction (t_i) comme étant le temps au bout duquel la DHC accélérée du polymère a lieu. Le tableau VI.1 regroupe les valeurs de t_i en fonction du taux de plastifiant incorporé. Les résultats sont en accord avec ceux de la stabilité thermique résiduelle.

Tableau VI.1 : Variation du temps d'induction en fonction du taux de plastifiant

Plastifiants	Temps d'induction (min)		
	15 %	30%	45 %
DOP	4	6	10
DIDP	3	5	8
DINA	38	34	20

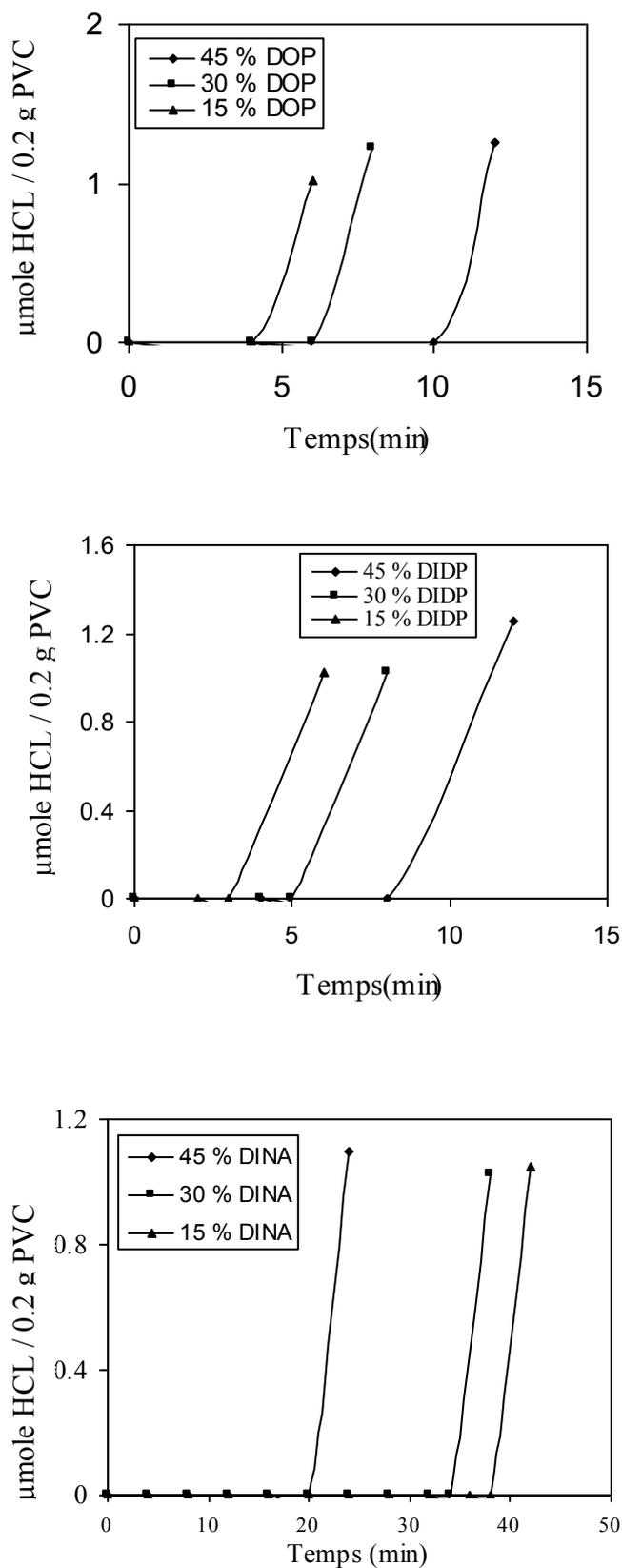


Figure VI.6 : Cinétique de déshydrochloruration sous azote à 185 °C des échantillons de PVC plastifiés.

VI.5. Caractérisation par IRTF des échantillons de PVC plastifiés ayant subi le bombardement par les neutrons.**VI.5.1. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier**

Les spectres infra rouges des échantillons de PVC plastifiés par le DOP, le DIDP et le DINAPL après bombardement par les neutrons sont représentés sur la figure VI.7. On remarque qu'il y'a apparition de nouvelles bandes localisées à 1640 et 3440 cm^{-1} . La bande à 1640 cm^{-1} est due à la formation de doubles liaisons conjuguées liées à la deshydrochloruration du PVC [90] tandis que la bande à 3440 cm^{-1} est due à la formation de groupes hydroxyles et hydroperoxydes liés à l'oxydation du PVC [90]. La présence de ces deux bandes renseigne sur la dégradation subie par le polymère.

Afin de suivre le niveau de dégradation de chaque échantillon, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances A_{1640}/A_{1428} et A_{3440}/A_{1428} (tableau VI.2). La bande à 1428 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 du PVC et elle est prise comme bande de référence.

En comparant ces valeurs, on remarque que les rapports d'absorbances liés à l'échantillon plastifié par le DINAPL sont supérieurs à ceux des échantillons plastifiés par le DOP et le DIDP, autrement dit le niveau de dégradation de l'échantillon plastifié par le DINAPL est supérieur à celui des échantillons plastifiés par le DOP et le DIDP. Ces résultats sont en accord avec ceux de la dégradation thermique qui avaient montré que l'échantillon plastifié par 45 % de DINAPL contient moins de stabilisants thermiques actifs par rapport aux échantillons plastifiés par 45 % de DOP et DIDP, d'où sa plus grande vulnérabilité à la dégradation induite par le bombardement aux neutrons.

Tableau VI.2 : Rapports d'absorbances des échantillons contenant 45 % de DOP, de DIDP et de DINAPL après bombardement par les neutrons.

Taux de plastifiant	A_{1640}/A_{1428}	A_{3440}/A_{1428} .
DOP	1,141	1,348
DIDP	1,138	1,311
DINAPL	1,170	1,479

VI.4.2. Analyse par spectroscopie UV visible

La figure VI.8 représente les spectres UV- visible des échantillons de PVC plastifiés par le DOP, le DIDP et le DINAPL après bombardement par les neutrons. On remarque qu'il y'a

absence de toute bande liée à la formation des séquences polyéniques, donc l'analyse UV visible n'a pas permis de détecter une éventuelle modification structurale.

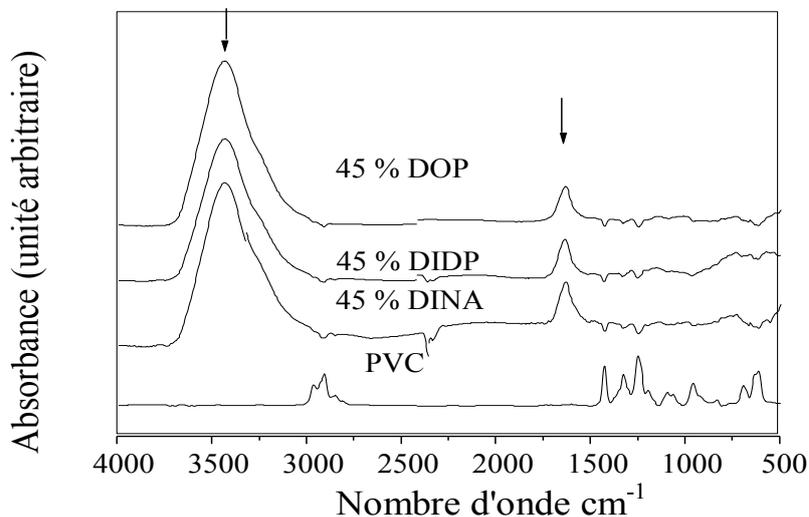


Figure VI.7 : spectres infrarouges du PVC seul et des formulations contenant 45 % de DOP, de DIDP et de DINA bombardement par les neutrons et purification.

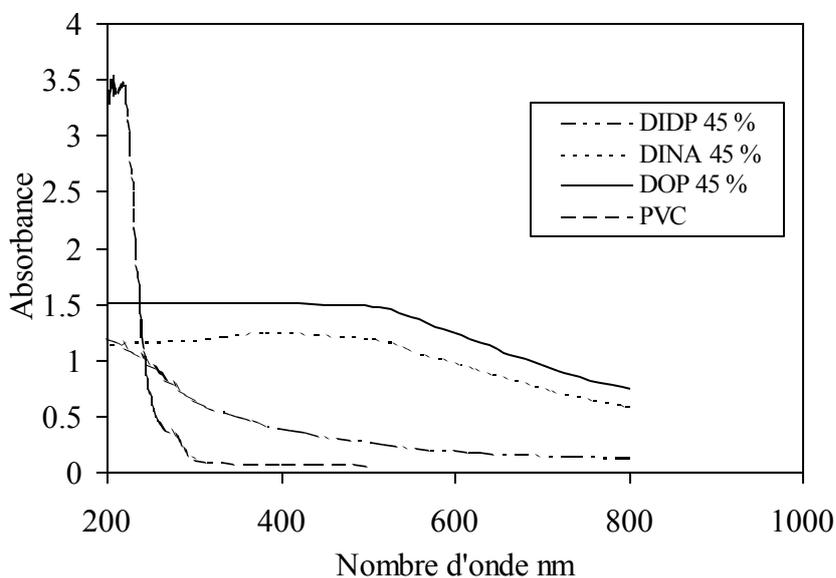


Figure VI.8 : Spectres UV visible des formulations contenant 45 % de DOP, DIDP et DINA après bombardement par les neutrons et purification.

VI.6. Caractérisation Préliminaire du PVC et des additifs par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

VI.6.1. Le polychlorure de vinyle (PVC)

La figure VI.9 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau VI.3 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [92-94].

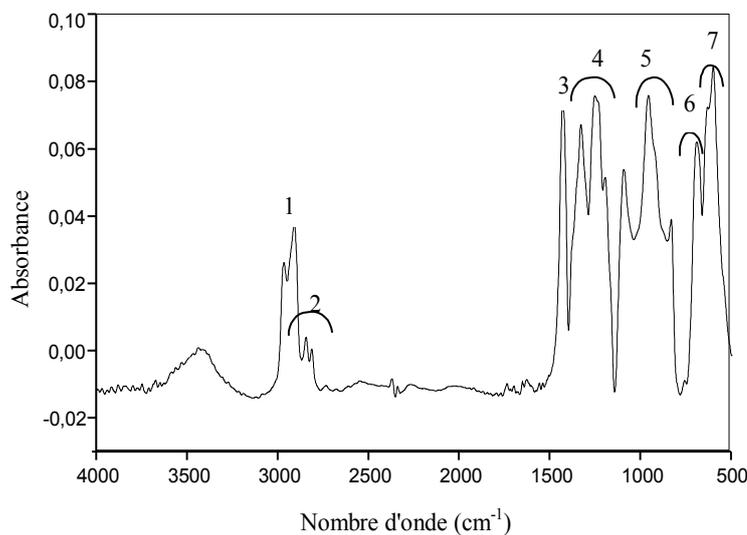


Figure VI.9 : Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle PVC.

Tableau VI.3 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [92-94].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2970	Elongation des – CH -
2	2935 - 2850	Elongation des CH ₂
3	1430	Déformation des CH ₂
4	1350 - 1297	Déformation des CH ₂
5	1260 - 1200	Déformation des C-H
6	970 - 830	Déformation des CH ₂
7	770 - 540	Elongation des C – Cl

VI.6.2. Le stéarate de zinc

La figure VI.10 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc incorporé dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau VI.4

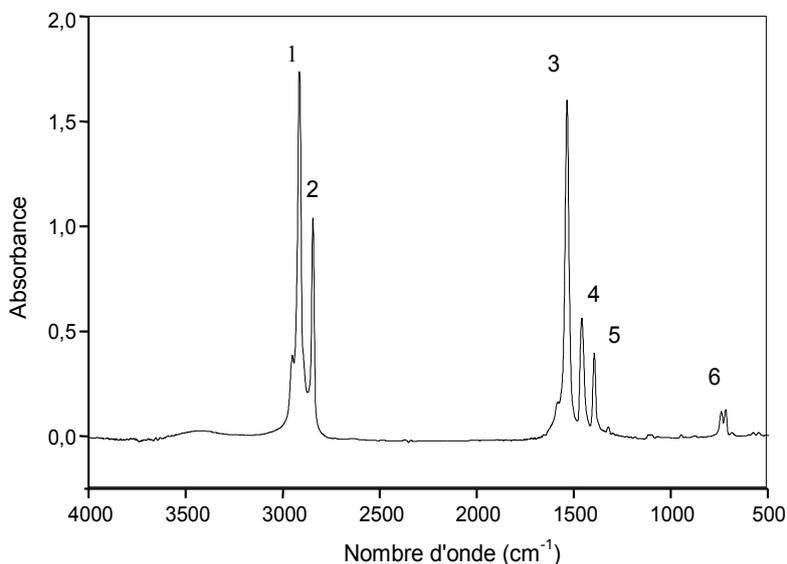


Figure VI.10 : Spectre infrarouge du stabilisant thermique stéarate de zinc.

Tableau VI.4 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc [93].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2956	C – H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1540	COO (ester)
4	1463	H – C – H (méthyle, méthylène)
5	1326	
6	722	(CH ₂) _n , n > 3

VI.6.3. Le stéarate de calcium

Le spectre infrarouge du stéarate de calcium est représenté par la figure VI.11. Le tableau VI.5 résume les principaux groupements fonctionnels caractéristiques.

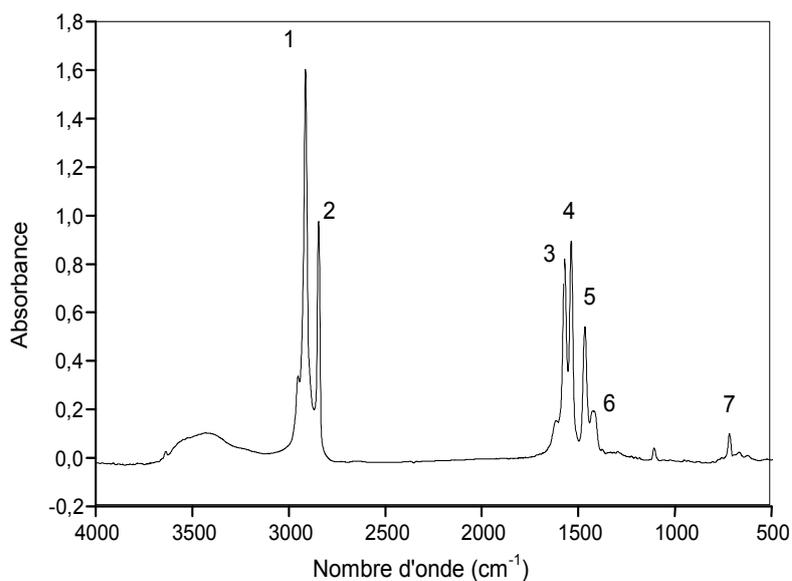


Figure VI.11 Spectre infrarouge du stéarate de calcium.

Tableau VI.5 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium [93].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique
1	2918	C – H (méthyle, méthylène)
2	2850	
3	1578	COO (ester)
4	1542	
5	1471	H – C – H (méthyle, méthylène)
6	1430	
7	722	(CH ₂) _n , n > 3

VI.6.4. L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VI.12 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau VI.6.

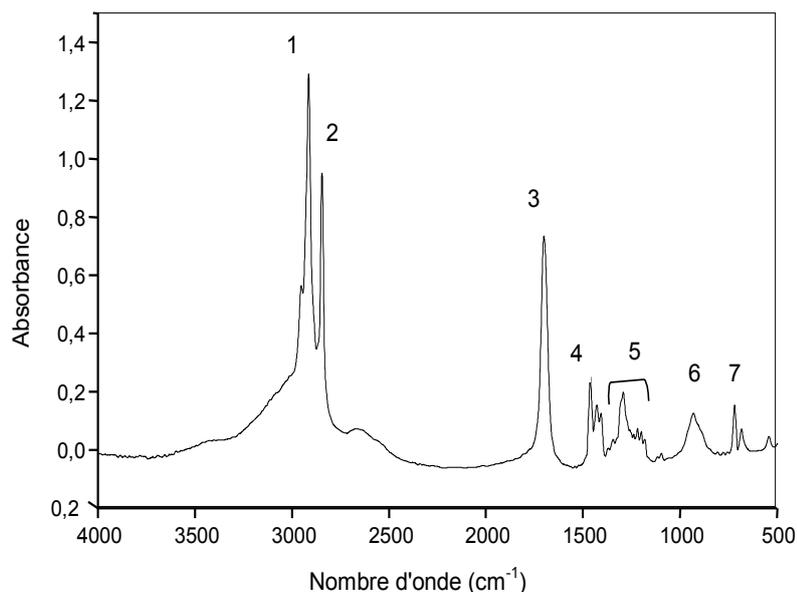


Figure VI.12 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau VI.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [93].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique
1	2956	OH
2	2919	C – H
3	1706	C = O (acide dimère)
4	1468	C – O , O – H
5	1434	CH ₂ (chaîne aliphatique)
6	936	O – H
7	724	(CH ₂) _n , n > 3

VI.6.5. L'huile de tournesol époxydée

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VI.13 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol époxydée (HTE) utilisée dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau VI.7.

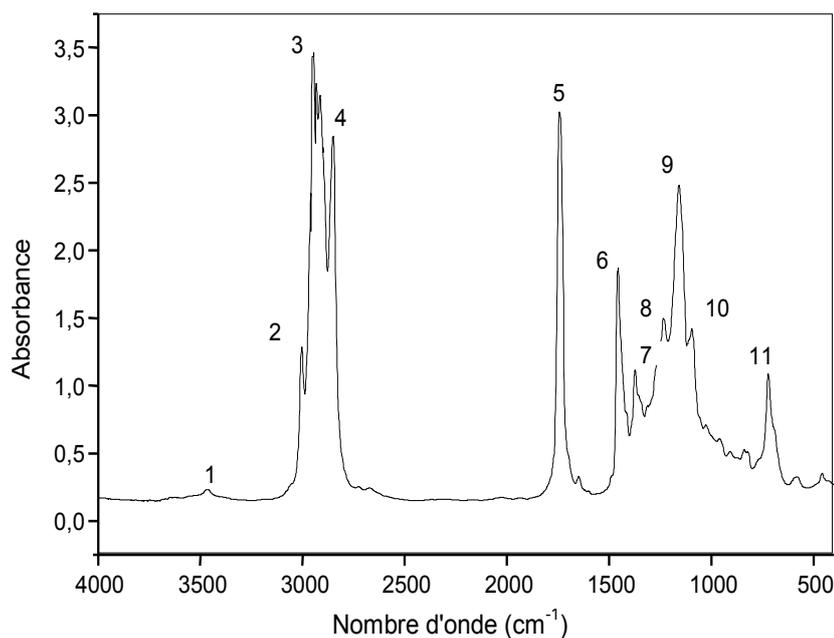
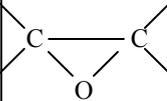


Figure VI.13 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau VI.7 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée [95].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique
1	3468	- C = O (ester)
2	3008	- CH époxyde, = C - H (Cis)
3	2919	- CH -
4	2855	- CH -
5	1747	C = O (ester)
6	1460	-CH ₂ - (méthylène)
7	1378	- CH ₃ (méthyle)
8	1238	-C - O (époxyde), - CH ₂ -
9	1163	- C - O (ester), - CH ₂ -
10	1101	- C - O
11	726	 , (CH ₂) _n , - HC = CH - (Cis).

VI.6.6. Les plastifiants :

Les figures VI.14, VI.15 et VI.16 représentent, respectivement, les spectres infrarouges du DOP, du DIDP et du DINA et les tableaux VI.8, VI.9 et VI.10 regroupent leurs principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature [92,93].

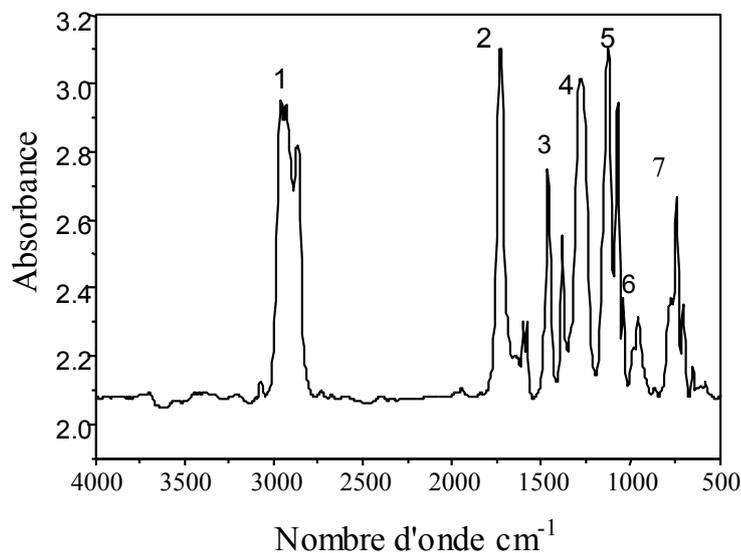


Figure VI.14 : Spectre infrarouge de di- octyl phtalate (DOP).

Tableau VI.8 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octyle phtalate (DOP).

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
1	2937 – 2863	Elongation de C-H
2	1722	COO (ester)
3	1468 – 1384	Déformation –C-H (CH_3 , CH_2)
4	1271	Elongation –C-O
5	1121	Elongation –C-O
6	960	Déformation –CH=CH-
7	742	Déformation $(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$

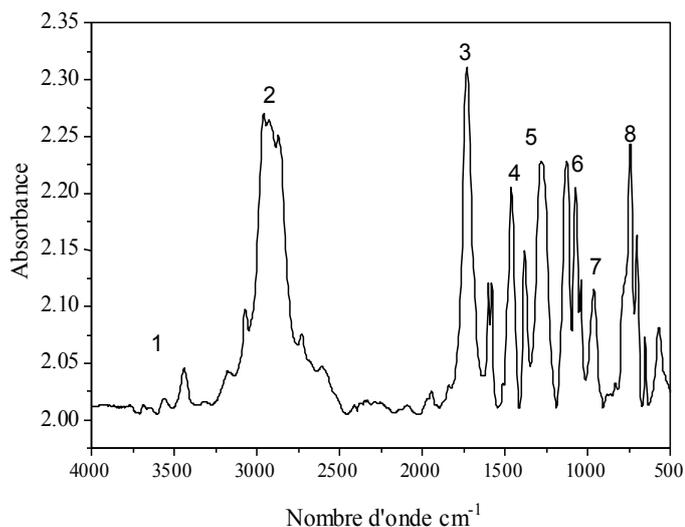


Figure VI.15 : Spectre infrarouge de di- iso décyle phtalate (DIDP).

Tableau VI.9 Groupements fonctionnels caractéristiques du di- iso décyle phtalate (DIDP).

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
1	3443	Elongation de (O-H)
2	2937 – 2863	Elongation de C-H
3	1722	COO (ester)
4	1468 – 1384	Déformation –C-H (CH_3 , CH_2)
5	1271	Elongation –C-O
6	1121	Elongation –C-O
7	960	Déformation –CH=CH ₂ -
8	742	Déformation (CH_2) _n , n > 4

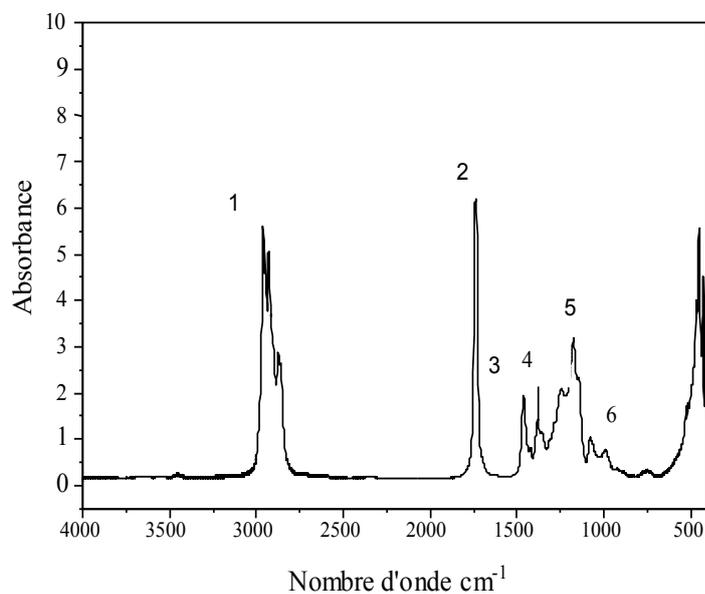


Figure VI.16 : Spectre infrarouge de di- iso nonyle adipate (DINA).

Tableau VI.10 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- iso nonyle adipate (DINA).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2937 – 2863	Elongation de C-H
2	1722	COO (ester)
3	1468 – 1384	Déformation –C-H (CH ₃ , CH ₂)
4	1379	-CH ₃ (méthylène)
5	1172	-C-O (ester), -CH ₂ -
6	989	Déformation des CH ₂

VI.7 Conclusion

Les différents essais effectués dans cette première partie ont montré que la teneur et la nature en plastifiant influent sur les propriétés mécaniques et thermiques du PVC.

CHAPITRE VI

ETUDE DES IMPACTS

ENVIRONNEMENTAUX

VII.1 Introduction

Les matières plastiques sont très utilisées dans la vie quotidienne et la quantité de déchets produits augmente, de plus en plus, chaque année [51 - 54]. La migration des additifs contenus dans ces matériaux peut affecter le sol et les milieux aquatiques. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé cette partie de notre travail.

VII.2. Essais de lixiviation

VII.2.1 Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse

Les essais de lixiviation simulant les conditions d'une décharge ont été effectués en utilisant une solution d'acide acétique et en procédant à deux températures: 25 et 50 °C [13]. Les mêmes essais ont été effectués en utilisant de l'eau distillée, à titre de comparaison, et comme milieu simulateur des eaux de pluies [13]

L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact a été suivie en utilisant la formule suivante:

$$\zeta (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

où : m_t représente la masse de l'échantillon prélevé au temps t après essuyage.

m_0 représente la masse initiale de l'échantillon.

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans le fait que s'il y a augmentation, on peut parler alors d'un gain de masse qui laisse supposer qu'il y a eu pénétration du liquide simulateur dans l'échantillon. La diminution de ce rapport est synonyme de la diminution de m_t , ce qui signifie le passage ou la migration d'une certaine quantité d'additifs de l'échantillon vers le milieu simulateur

VII.2.1.1 Effet de la teneur en plastifiant

Les figures VII.1 et VII.2 illustrent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 25 et 50 °C. Toutes les courbes ont une allure croissante, ce qui signifie la pénétration des deux milieux simulateurs aqueux dans les éprouvettes en PVC. De plus, globalement, il peut être noté que la variation de masse augmente avec le taux de plastifiant, ce qui s'explique par le fait qu'en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires, le plastifiant détruit partiellement la cohésion du matériau et augmente le volume libre, d'où une pénétration plus facile du milieu simulateur aqueux.

VII.2.1.2. Effet de la nature du plastifiant

Les figures VII.3 et VII.4 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 25 et 50 °C. On remarque que, pour un même taux de plastifiant, la variation de masse est relativement plus importante dans le cas du DINA et cela pour les deux milieux simulateurs et les deux températures considérés. Ce résultat s'explique par la plus grande polarité de ce plastifiant et son plus faible encombrement stérique par rapport au DOP et au DIDP.

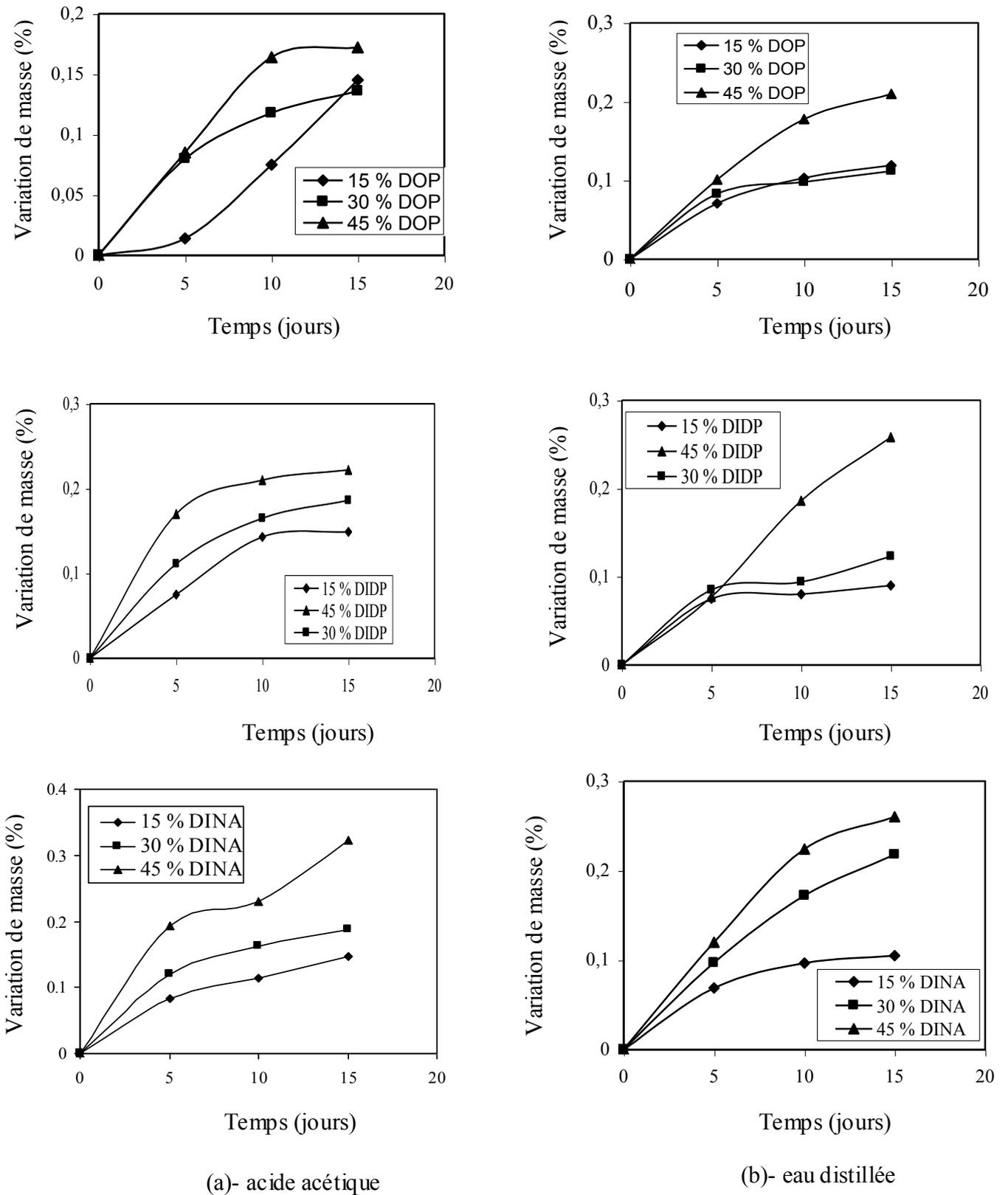


Figure VII.1 : Effet de la teneur en plastifiant sur le taux de variation de masse dans l'acide acétique (a) et l'eau distillée (b) à 25 °C.

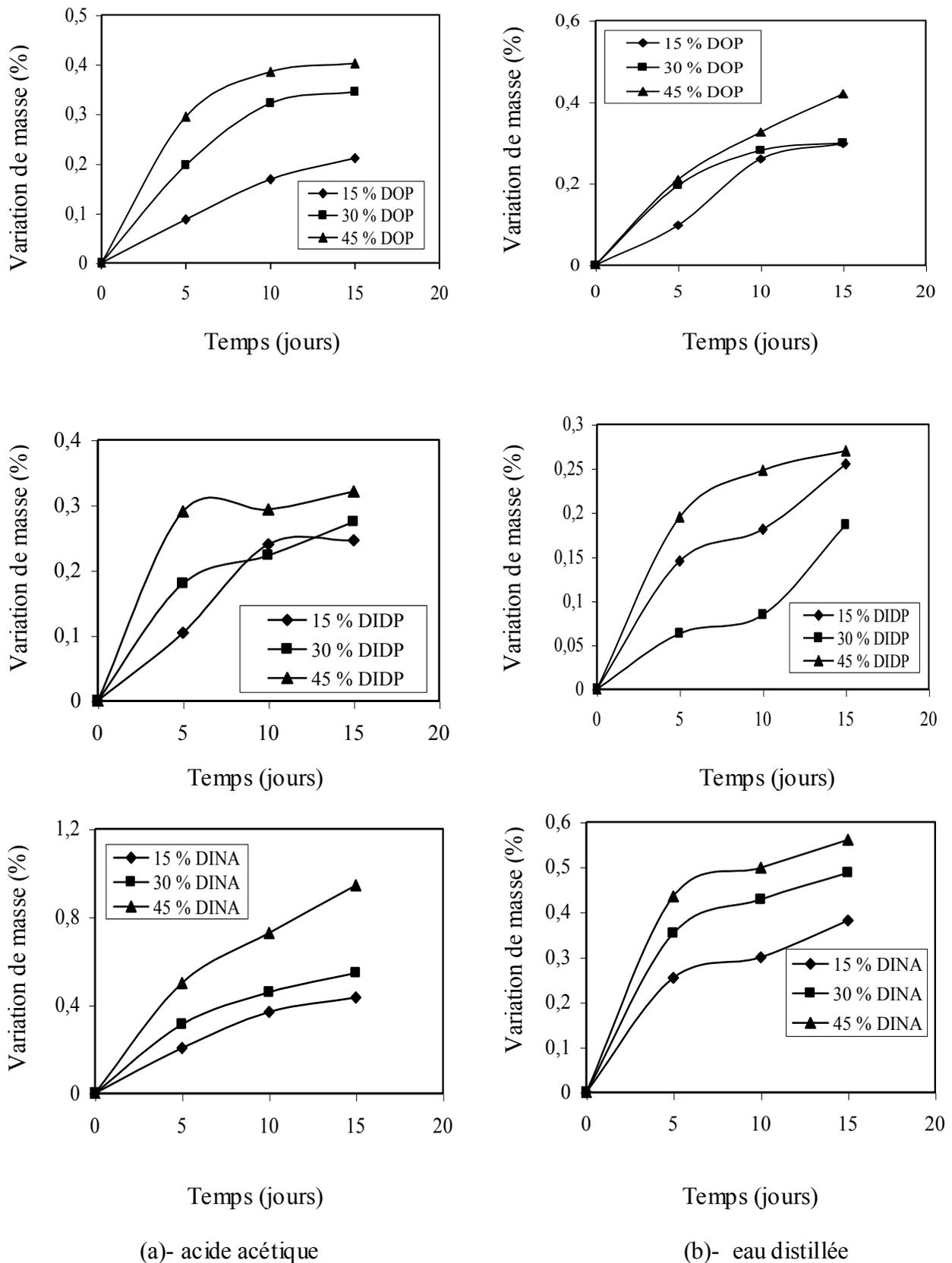


Figure VII.2: Effet de la teneur en plastifiant sur le taux de variation de masse dans l'acide acétique (a) et l'eau distillée (b) à 50 °C.

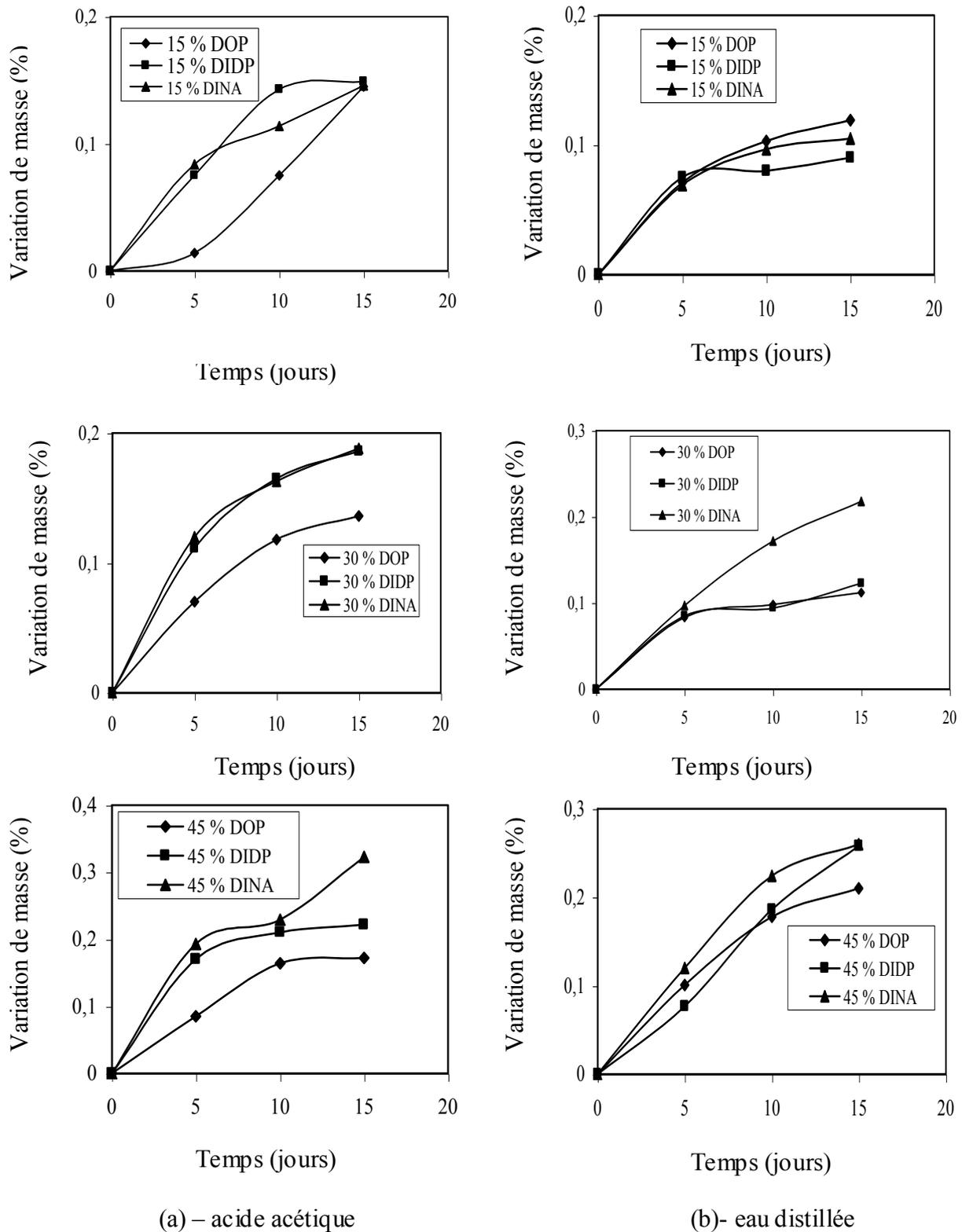


Figure VII.3 : Effet de la nature du plastifiant sur le taux de variation de masse dans l'acide acétique (a) et l'eau distillée (b) à 25 °C.

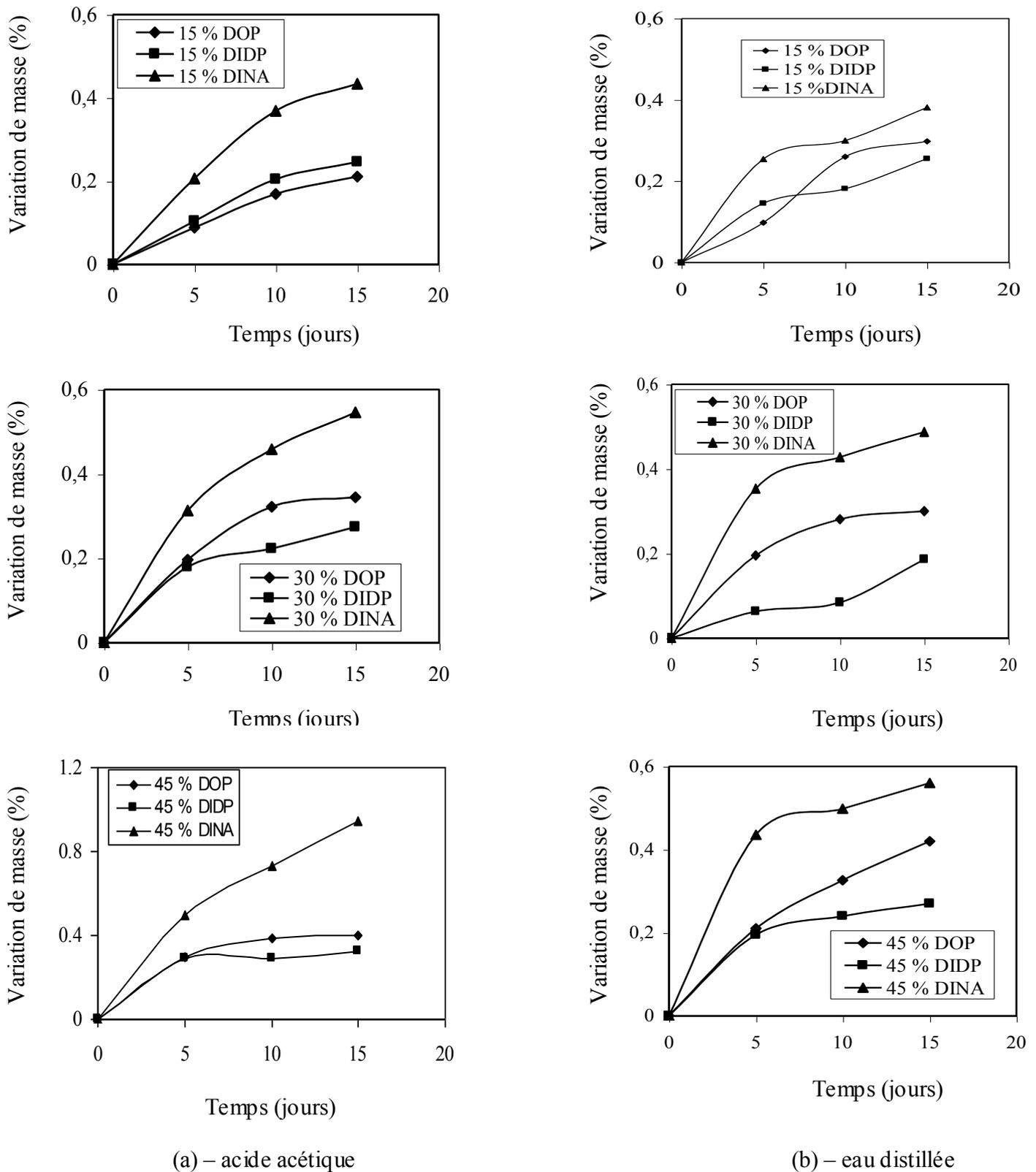


Figure VII.4 : Effet de la nature du plastifiant sur le taux de variation de masse dans l'acide acétique (a) et l'eau distillée (b) à 50 °C.

VII.2.1.3. Effet de la nature du milieu simulateur

Les figures VII.5, VII.6 et VII.7 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 25 et 50 °C dans le cas du DOP, DIDP et DINA. La variation de masse est relativement plus importante dans l'acide acétique que dans l'eau distillée, ce qui est dû d'une façon globale, à la plus grande polarité du premier milieu simulateur qui favorise sa pénétration dans les éprouvettes en PVC.

VII.2.1.4. Effet de la température

Les figures VII.8, VII.9 et VII.10 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 25 et 50 °C dans le cas du DOP, du DIDP et du DINA. Les variations de masse sont plus importantes à 50 °C qu'à 25 °C. Ceci est directement lié au fait que la température augmente la mobilité des molécules et favorise leur migration.

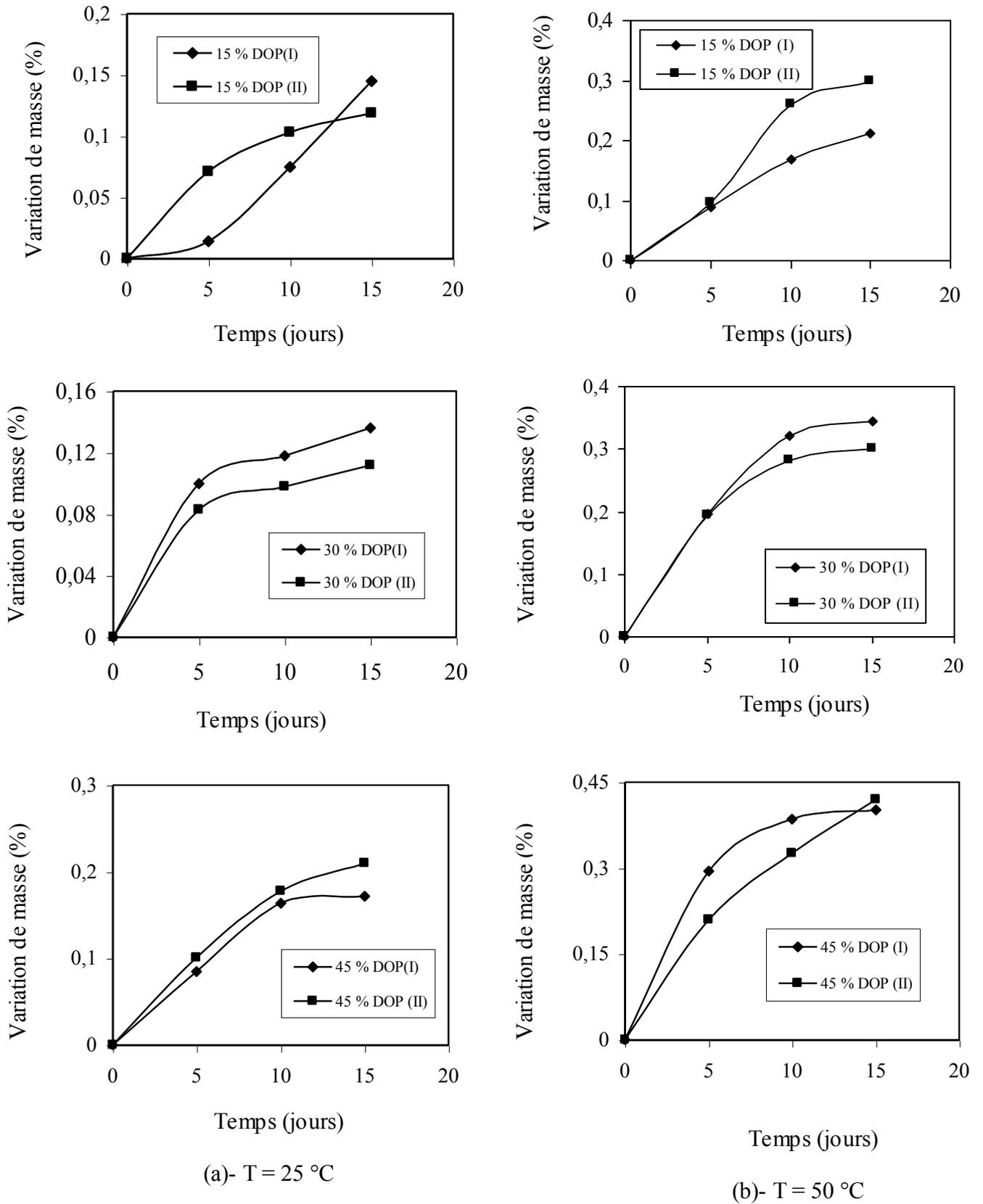
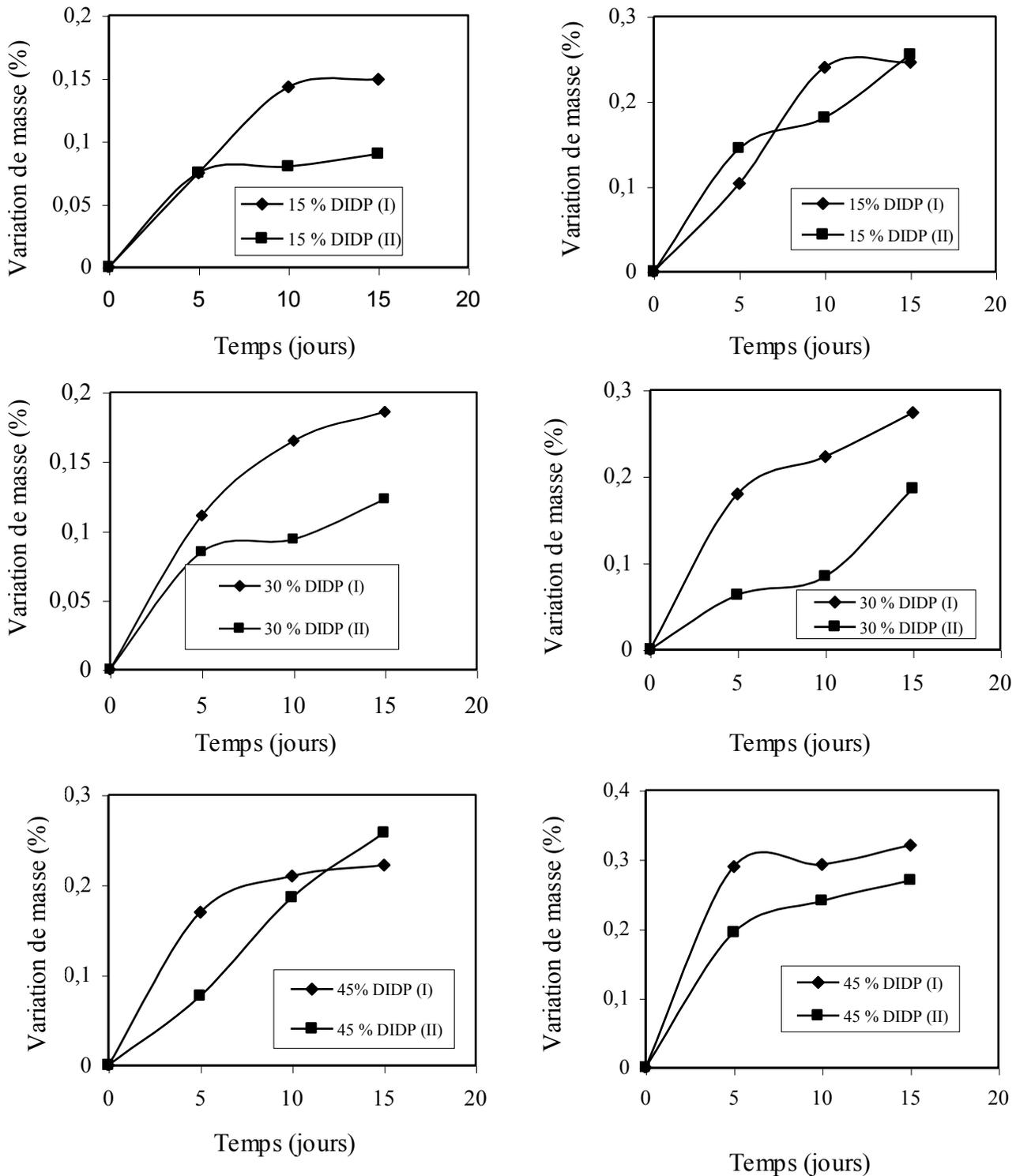


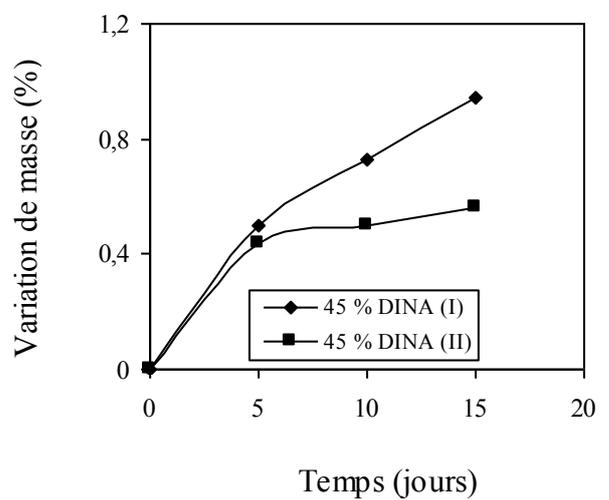
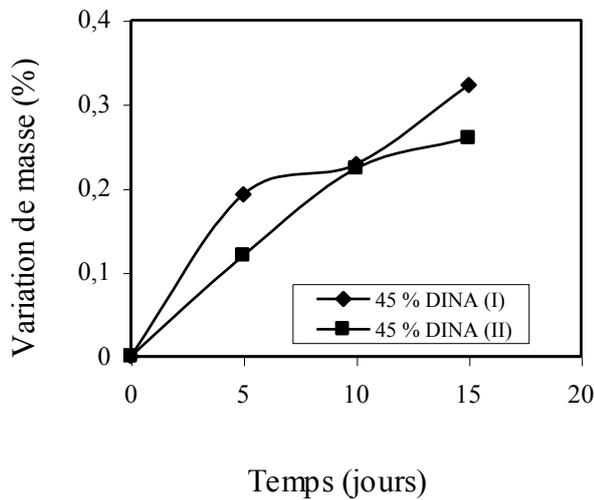
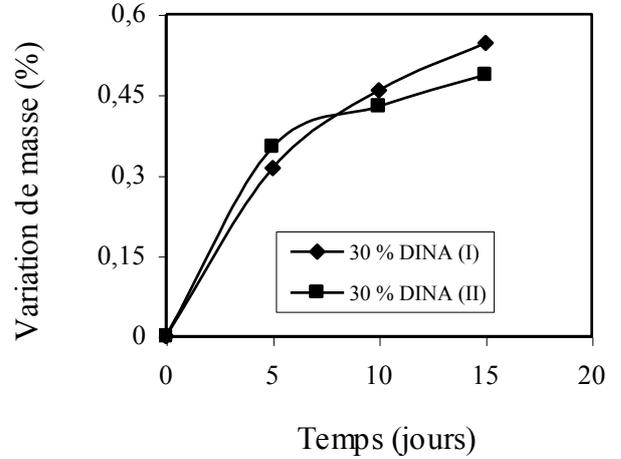
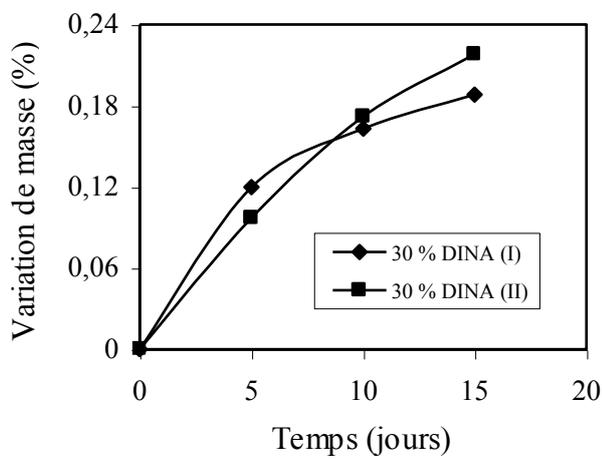
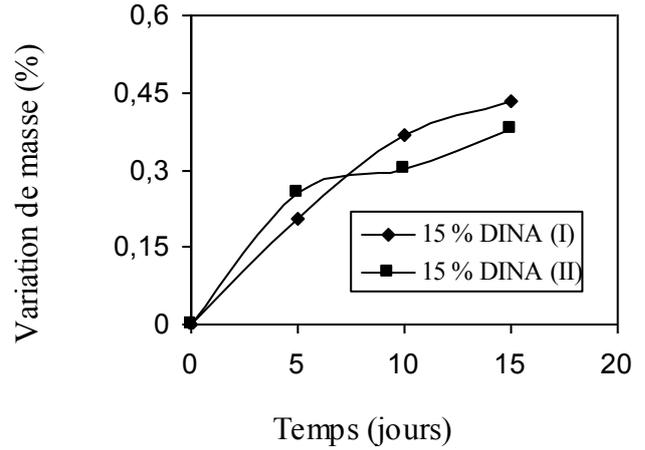
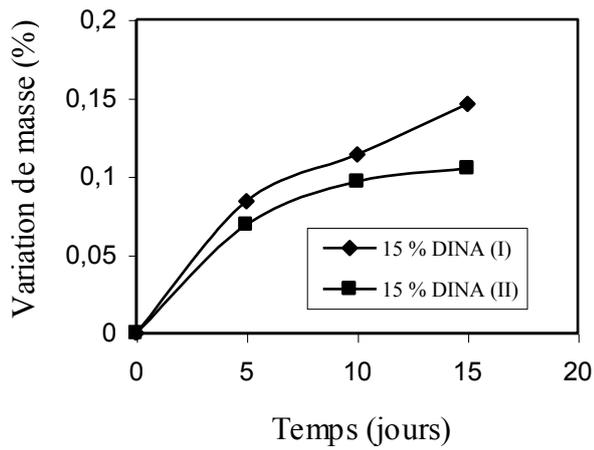
Figure VII.5. : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 25 °C et à 50 °C dans le cas du DOP.



(a)- T = 25 °C

(b)- T = 50 °C

Figure VII.6 : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 25 °C et à 50 °C dans le cas du DIDP.



(a)- T = 25 °C

(a)- T =50 °C

Figure VII.7 : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 25 °C et à 50 °C dans le cas de DINA.

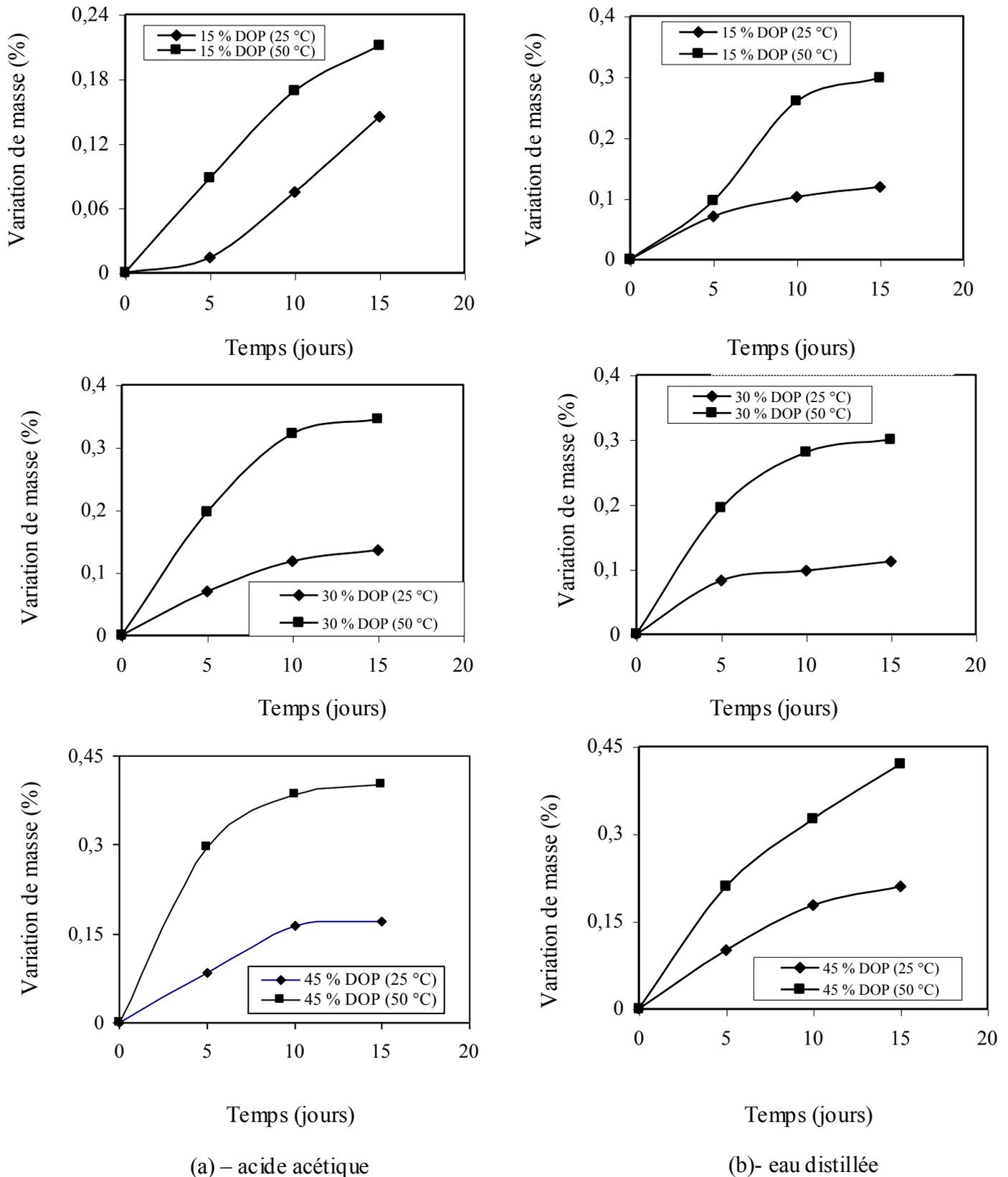


Figure VII 8. : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'acide astique et l'eau distillée dans le cas des échantillons plastifiés au DOP.

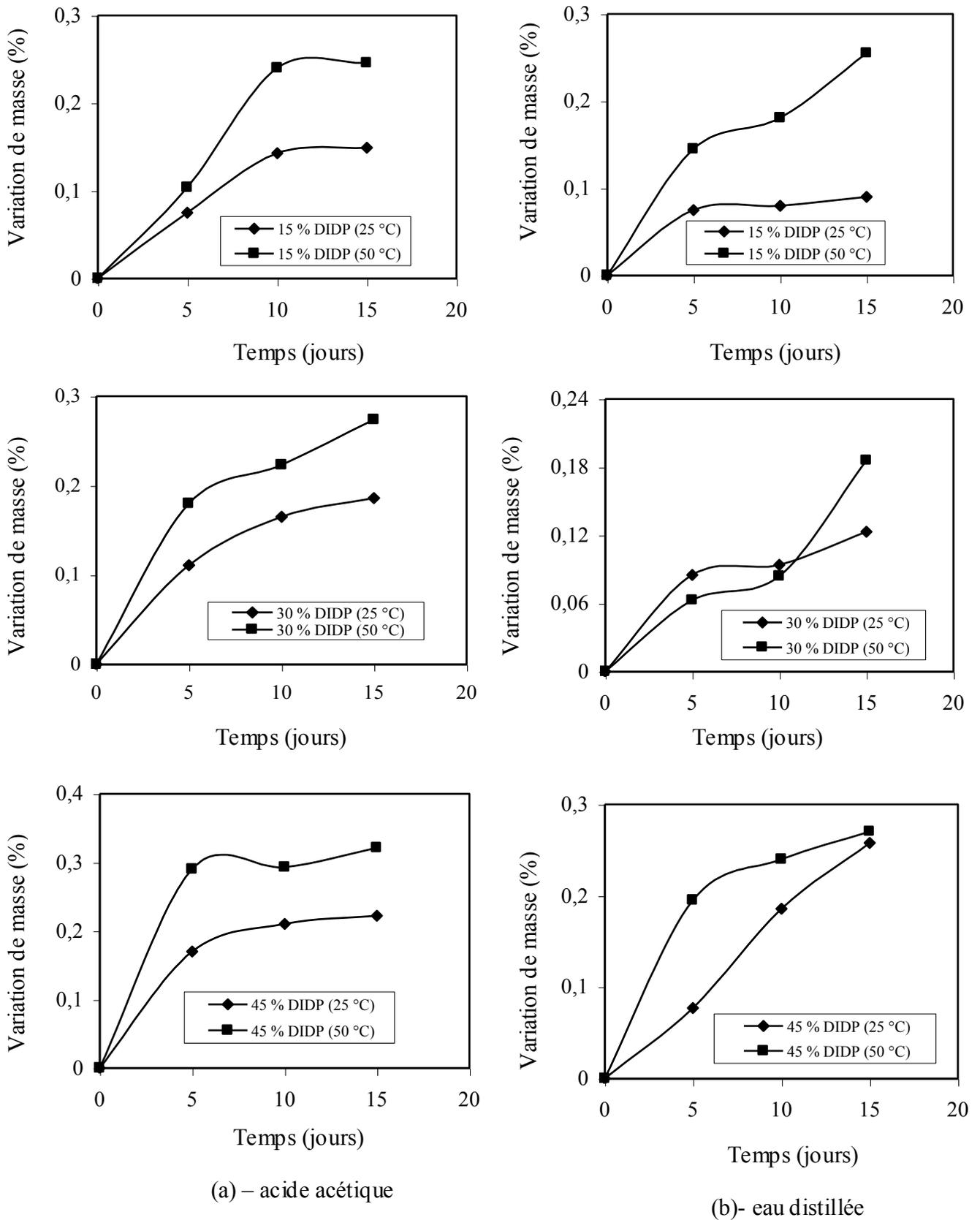


Figure VII.9 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'acide acétique et l'eau distillée dans le cas des échantillons plastifiés au DIDP.

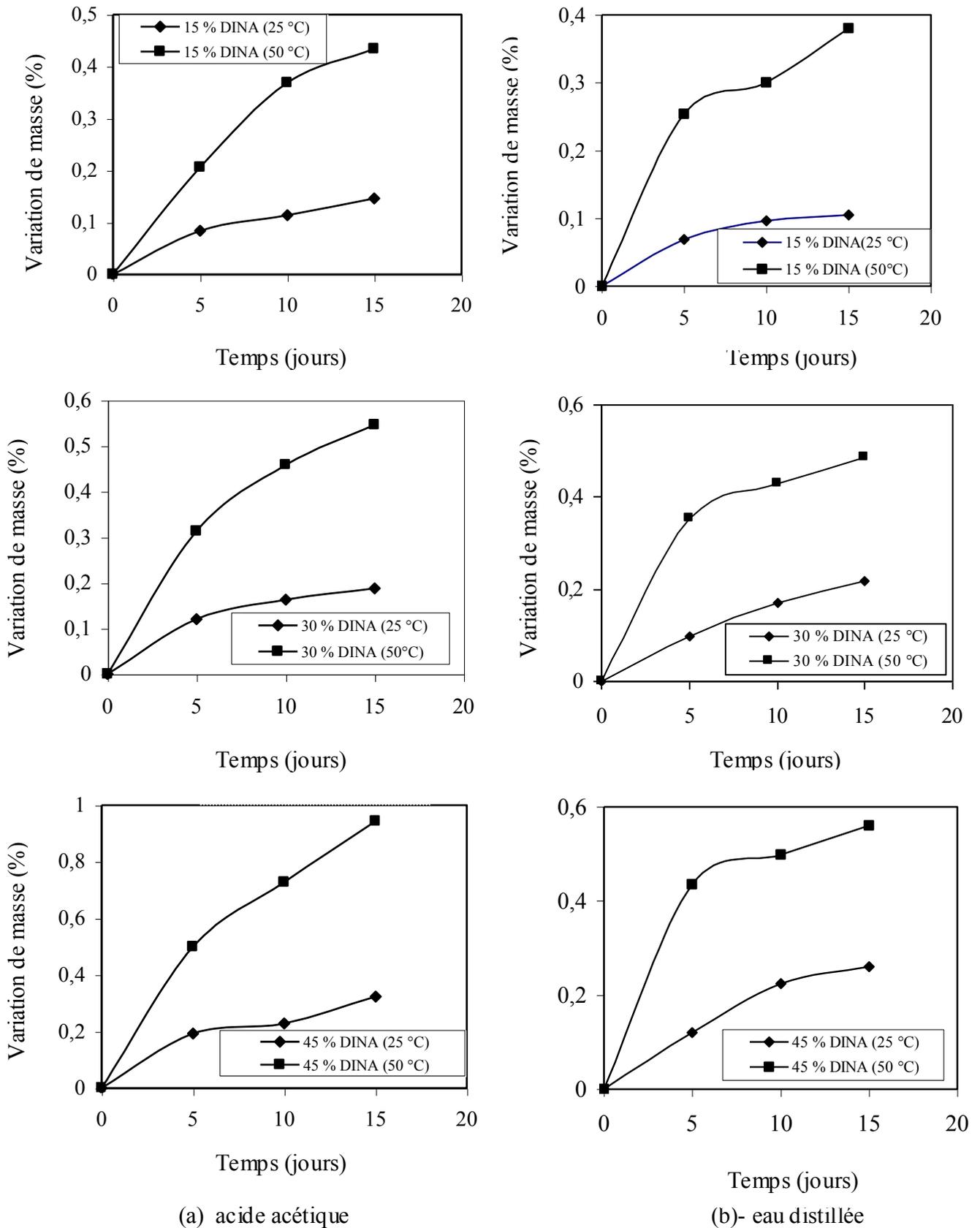


Figure VII.10 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'acide acétique et l'eau distillée dans le cas des échantillons plastifiés au DINA.

VII.2.2 Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs

VI.2.2.1. Identification des additifs à partir des films de PVC

La figure VII.11 représente les spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs. Le tableau VII.1 regroupe les différentes bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC.

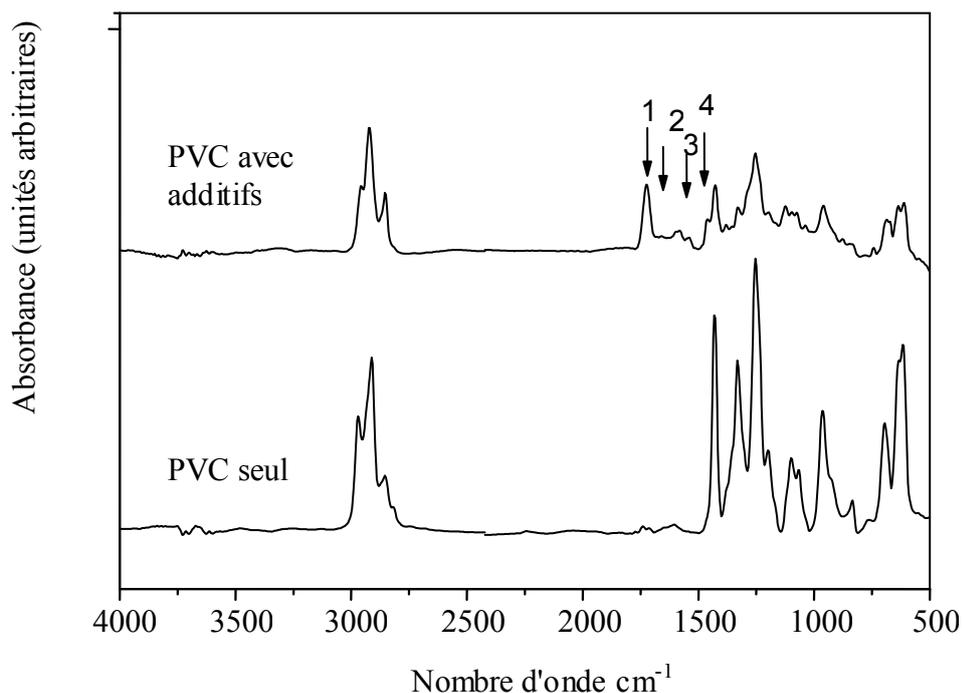


Figure VII.11: Spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs.

Tableau VII.1 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC

n°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique	additifs
1	1722	C = O (ester)	DOP, DIDP et DIN A
2	1578	C = O (ester)	Stéarate de Ca
3	1537	C = O (ester)	Stéarate de Zn, stéarate de Ca
4	1459	CH ₂	HTE, stéarate de Zn

VII.2.2.2. Etude des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs

L'étude des spectres IRTF des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs présents dans les différentes formulations. Pour détecter les modifications subies par chaque bande, on a procédé au calcul des rapports d'absorbances suivants : A1722/A1428, A1578/A1428, A1537/A1428, A1459/A1428. La bande à 1428 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 du PVC et elle est prise comme bande de référence [94].

La figure VII.12 (les autres figures étant données en annexe) représente les spectres infrarouges de la formulation contenant 45 % de DINA avant immersion et après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C. Les tableaux VII.2 et VII.3 représentent, respectivement, les rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C et à 50 °C.

On constate, d'une façon globale, que tous les rapports d'absorbances ont légèrement diminué au bout de 15 jours de contact avec les deux milieux simulateurs, et cela, pour les trois types de plastifiants, pour les trois teneurs en plastifiant et pour les deux températures considérées. Ces résultats s'expliquent par le fait qu'il y a eu migration des additifs présents dans les formulations considérées (DOP, DIDP, DINA, stéarate de Ca, stéarate de Zn et HTE). Ainsi, la pénétration des milieux simulateurs dans les éprouvettes en PVC favorise la migration des additifs.

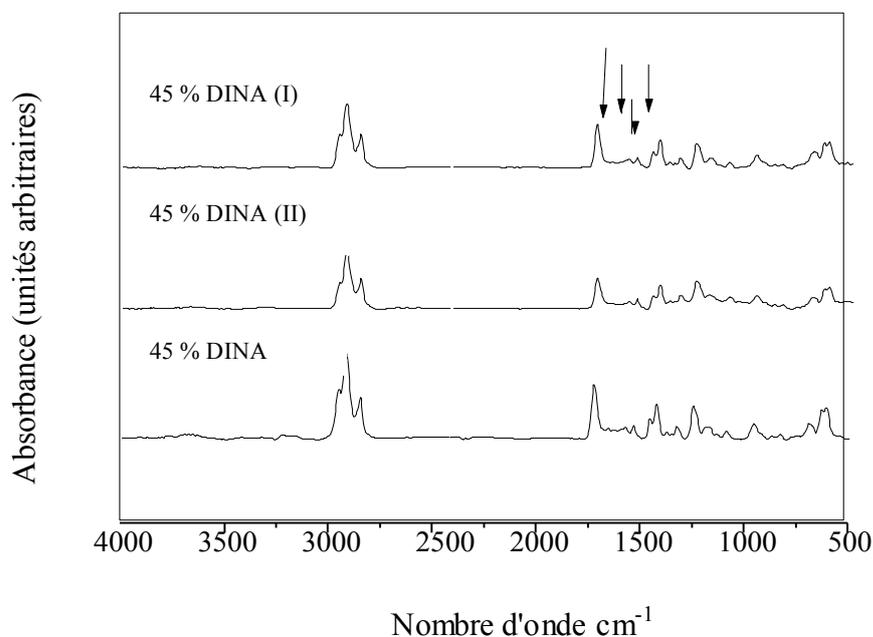


Figure VII.12 : spectres infrarouges des formulations contenant 45 % de DINA après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

Tableau VII.2 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

	A1722/A1428		A1578/A1428		A1537/A1428		A1459/A1428	
	t = 0	t = 15						
	jours	jours	jours	jours	jours	jours	jours	jours
15 % DOP (I)	1,008	0,997	0,989	0,972	0,984	0,980	0,990	0,987
30 % DOP (I)	1,002	1,001	0,989	0,982	0,989	0,983	0,994	0,993
45 % DOP (I)	1,012	1,010	0,991	0,986	0,989	0,984	0,994	0,993
15 % DINA (I)	0,998	0,992	0,989	0,987	0,988	0,984	0,991	0,986
30 % DINA (I)	1,005	1,000	0,993	0,992	0,994	0,993	0,994	0,994
45 % DINA (I)	1,010	1,010	0,998	0,992	0,989	0,993	0,992	0,994
15 % DIDP (I)	1,005	0,980	0,993	0,995	0,991	0,986	0,996	0,994
30 % DIDP (I)	1,007	0,995	0,991	0,995	0,990	0,991	0,993	0,995
45 % DIDP (I)	1,022	1,015	0,991	0,990	0,991	0,991	0,997	0,997
15 % DOP (II)	1,008	0,998	0,989	0,986	0,984	0,983	0,990	0,989
30 % DOP (II)	1,002	1,002	0,989	0,989	0,989	0,986	0,994	0,990
45 % DOP (II)	1,012	1,002	0,991	0,989	0,989	0,986	0,994	0,990
15 % DIDP (II)	1,005	1,004	0,993	0,988	0,991	0,988	0,990	0,991
30 % DIDP (II)	1,007	1,007	0,991	0,990	0,990	0,990	0,994	0,994
45 % DIDP (II)	1,022	1,018	0,991	0,990	0,991	0,990	0,994	0,997
15 % DINA (II)	0,998	0,997	0,989	0,982	0,988	0,983	0,991	0,988
30 % DINA (II)	1,005	1,002	0,993	0,989	0,994	0,988	0,994	0,990
45 % DINA (II)	1,010	1,005	0,998	0,998	0,989	0,993	0,994	0,992

Tableau VII.3 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C

	A1722/A1428		A1578/A1428		A1537/A1428		A1459/A1428	
	t= 0	t= 15						
	jours	jours	jours	jours	jours	jours	jours	jours
15 % DOP (I)	1,008	1,003	0,989	0,984	0,984	0,984	0,990	0,988
30 % DOP (I)	1,002	1,008	0,989	0,989	0,989	0,989	0,994	0,993
45 % DOP (I)	1,012	1,008	0,991	0,989	0,989	0,989	0,994	0,994
15 % DIDP (I)	1,005	1,002	0,993	0,980	0,991	0,982	0,996	0,986
30 % DIDP (I)	1,007	1,007	0,991	0,989	0,990	0,984	0,993	0,992
45 % DIDP (I)	1,022	1,021	0,991	0,991	0,991	0,991	0,997	0,997
15 % DINA (I)	0,998	0,995	0,989	0,984	0,988	0,988	0,991	0,989
30 % DINA (I)	1,005	1,005	0,993	0,993	0,994	0,994	0,994	0,990
45 % DINA(I)	1,010	1,008	0,998	0,983	0,989	0,983	0,992	0,986
15 % DOP (II)	1,008	0,992	0,989	0,980	0,984	0,979	0,990	0,990
30 % DOP (II)	1,002	0,998	0,989	0,989	0,989	0,980	0,994	0,988
45 % DOP (II)	1,012	1,006	0,991	0,989	0,989	0,989	0,994	0,992
15 % DIDP (II)	1,005	1,002	0,993	0,988	0,991	0,982	0,990	0,987
30 % DIDP (II)	1,007	1,003	0,991	0,990	0,990	0,989	0,994	0,990
45 % DIDP (II)	1,022	1,006	0,991	0,990	0,991	0,989	0,994	0,991
15 % DINA (II)	0,998	0,998	0,989	0,986	0,988	0,987	0,991	0,990
30 % DINA (II)	1,005	1,000	0,993	1,111	0,994	1,066	0,994	1,048
45 % DINA(II)	1,010	1,010	0,998	1,160	0,989	1,110	0,992	1,100

VII.2.3. Application de la spectroscopie UV – visible à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs

L'analyse globale des spectres obtenus par la spectroscopie UV visible (figure VII.13) permet de noter que l'allure est la même. Les maxima d'absorption sont généralement situés à 210, 250 et 275 nm. Ils sont liés à la présence du plastifiant DOP, DIDP ou DIN A et à la présence de l'huile de tournesol epoxydée (HTE). La comparaison des différentes figures (VII.13; les autres figures sont représentées en annexe IV) montre que les spectres UV sont apparemment similaires que ce soit dans l'acide acétique (I) ou l'eau distillée (II) pour les deux températures considérées (25 et 50 °C) et également pour les trois taux et les trois types de plastifiants.

Ainsi l'analyse UV – visible n'a pas permis de détecter une éventuelle différence entre les échantillons vieillissés à 25 et 50 °C dans les deux milieux simulateurs. L'IRTF est une technique plus sensible que l'UV.

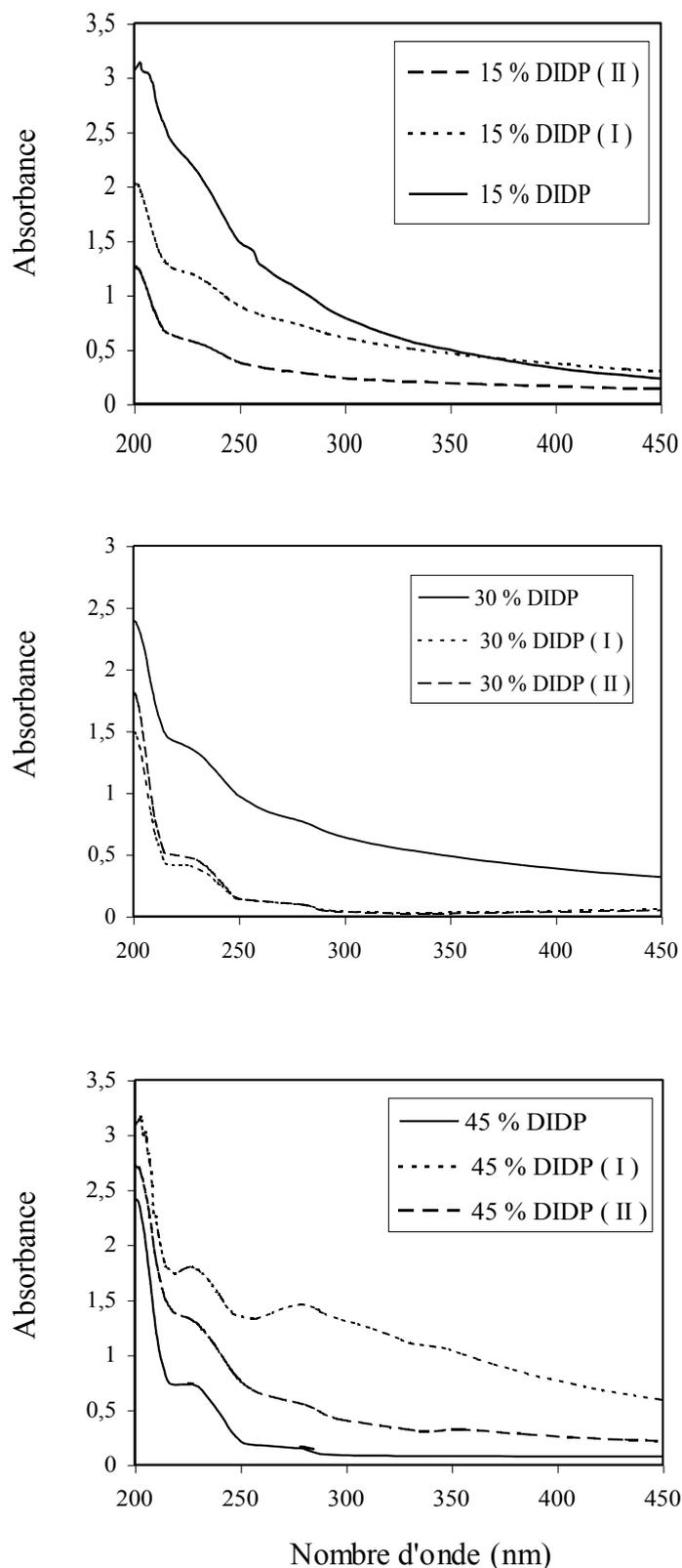


Figure VII.13: Spectres UV visible des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DIDP avant immersion et après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C.

VII.3. Enfouissement du PVC dans le sol

VII.3.1. Variation de la densité

En comparant les valeurs de la densité des différents échantillons après 06 mois d'enfouissement dans le sol à celles des échantillons témoins (tableau VII.4), on remarque que la densité a légèrement augmenté en fonction du temps. Cela est dû à l'augmentation de la rigidité des échantillons qui peut être expliquée par la perte de plastifiant au cours du temps.

Tableau VII.4 : Evolution de la densité en fonction de temps d'enfouissement du PVC dans le sol.

Taux du plastifiant	Densité (t= 00 mois)	Densité (t= 06 mois)
15 % DOP	1,29	1,31
30 % DOP	1,25	1,28
45 % DOP	1,22	1,24
15 % DIDP	1,29	1,30
30 % DIDP	1,24	1,29
45 % DIDP	1,21	1,23
15 % DINA	1,27	1,29
30 % DINA	1,23	1,28
45 % DINA	1,19	1,27

IV.3.2. Variation des propriétés mécaniques

Les tableaux VII.5, VII.6 et IV.7 illustrent, respectivement, l'évolution de l'allongement à la rupture, de la contrainte à la rupture ainsi que de la dureté en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

La comparaison des valeurs des allongements à la rupture, après 06 mois d'enfouissement dans le sol, à celles des échantillons témoins (tableau IV.5) montre une diminution des allongements à la rupture en fonction du temps de vieillissement. Cette diminution est due à la perte de plastifiant, donc diminution de la souplesse.

D'après le tableau VII.6, on remarque que les valeurs des contraintes à la rupture augmentent en fonction du temps d'enfouissement. Cela peut être expliqué par la perte de plastifiant et, de ce fait, l'effort nécessaire jusqu'à la rupture augmente.

La comparaison des valeurs de la dureté des différents échantillons avant et après 06 mois d'enfouissement (tableau VII.7) montre que la dureté shore D a augmenté en fonction du temps, ce qui confirme qu'il y'a eu perte de plastifiant au cours du temps.

Tableau VII.5 : Evolution de l'allongement à la rupture après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

Taux du plastifiant	Allongement à la rupture (t= 00 mois)	Allongement à la rupture (t= 06 mois)
15 % DOP	125,00 ± 0,00	50,00 ± 0,00
30 % DOP	305,00 ± 1,41	290,00 ± 8,33
45 % DOP	350,00 ± 0,00	295,00 ± 8,40
15 % DIDP	75,00 ± 0,00	45,00 ± 0,00
30 % DIDP	262,00 ± 1,00	240,00 ± 0,00
45 % DIDP	363,00 ± 0,50	250,00 ± 0,00
15 % DINA	225,00 ± 0,00	165,00 ± 5,00
30 % DINA	275,00 ± 1,00	266,00 ± 6,33
45 % DINA	358,00 ± 8,33	310,00 ± 6,33

Tableau VII.6 : Evolution de la contrainte à la rupture après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

Taux du plastifiant (%)	Contrainte à la rupture (MPa) (t= 00 mois)	Contrainte à la rupture (MPa) (t= 06 mois)
15 % DOP	4,21 ± 0,01	7,89 ± 0,09
30 % DOP	2,37 ± 0,01	2,58 ± 0,22
45 % DOP	2,16 ± 0,01	2,20 ± 0,00
15 % DIDP	4,48 ± 0,02	7,69 ± 0,07
30 % DIDP	2,71 ± 0,01	2,74 ± 0,00
45 % DIDP	1,63 ± 0,01	1,73 ± 0,00
15 % DINA	3,12 ± 0,01	5,56 ± 0,08
30 % DINA	2,22 ± 0,01	2,27 ± 0,02
45 % DINA	1,89 ± 0,01	2,16 ± 0,13

Tableau VII.7 : Evolution de la dureté shore D après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

Taux du plastifiant (%)	Dureté shore D (t= 00 mois)	Dureté shore D (t= 06 mois)
15 % DOP	78	80
30 % DOP	60	63
45 % DOP	46	48
15 % DIDP	76	78
30 % DIDP	65	68
45 % DIDP	48	52
15 % DINA	72	75
30 % DINA	55	64
45 % DINA	38	54

VII.3.3. Caractérisation spectroscopique

➤ Analyse par spectroscopie UV visible

Les spectres UV - visibles des échantillons plastifiés par le DOP, le DIDP et le DINA après 06 mois de vieillissement dans le sol sont représentés sur les figures VII.14, VI.15 et VI.16. En comparant les différents spectres, nous pouvons noter la diminution d'intensité ou la disparition des bandes localisées à 210, 250 et 275 nm, ce qui signifie une éventuelle migration des additifs présents.

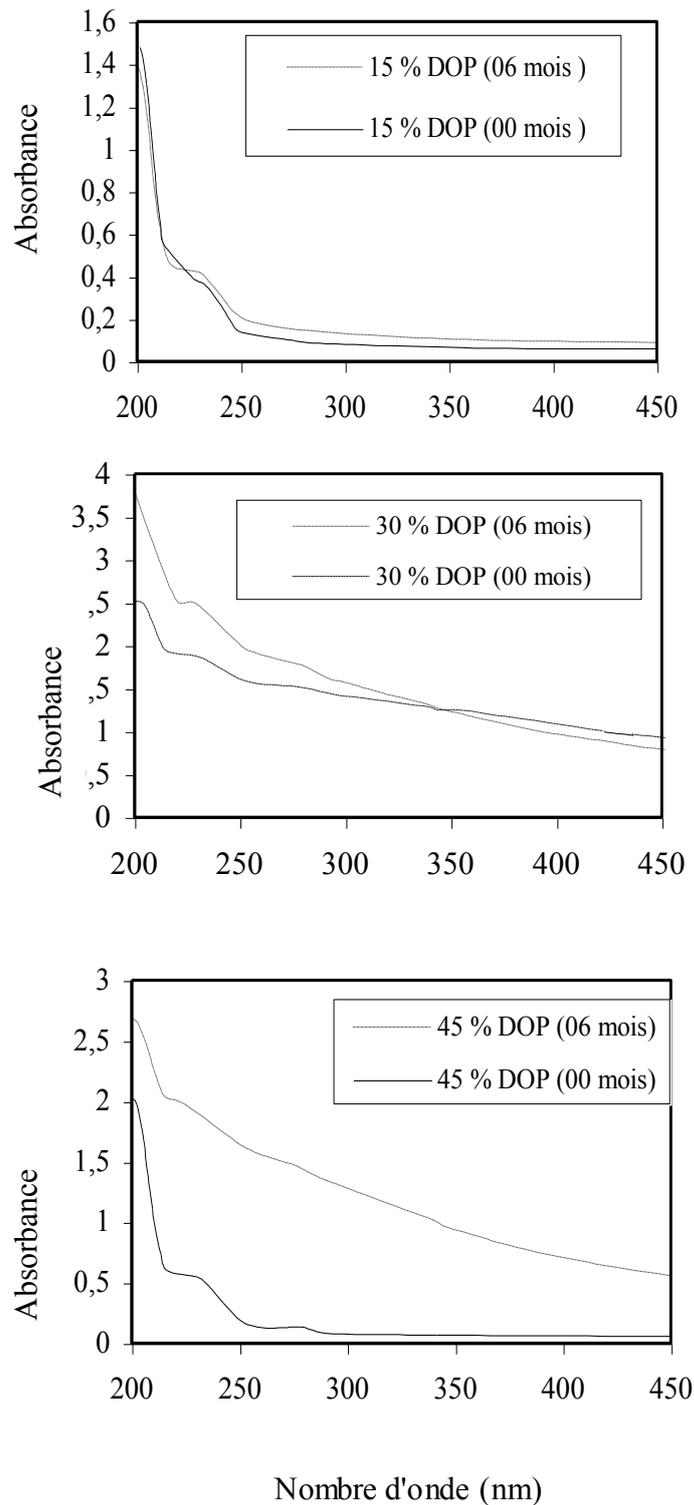


Figure VII.14 : Spectres UV visibles des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DOP avant et après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

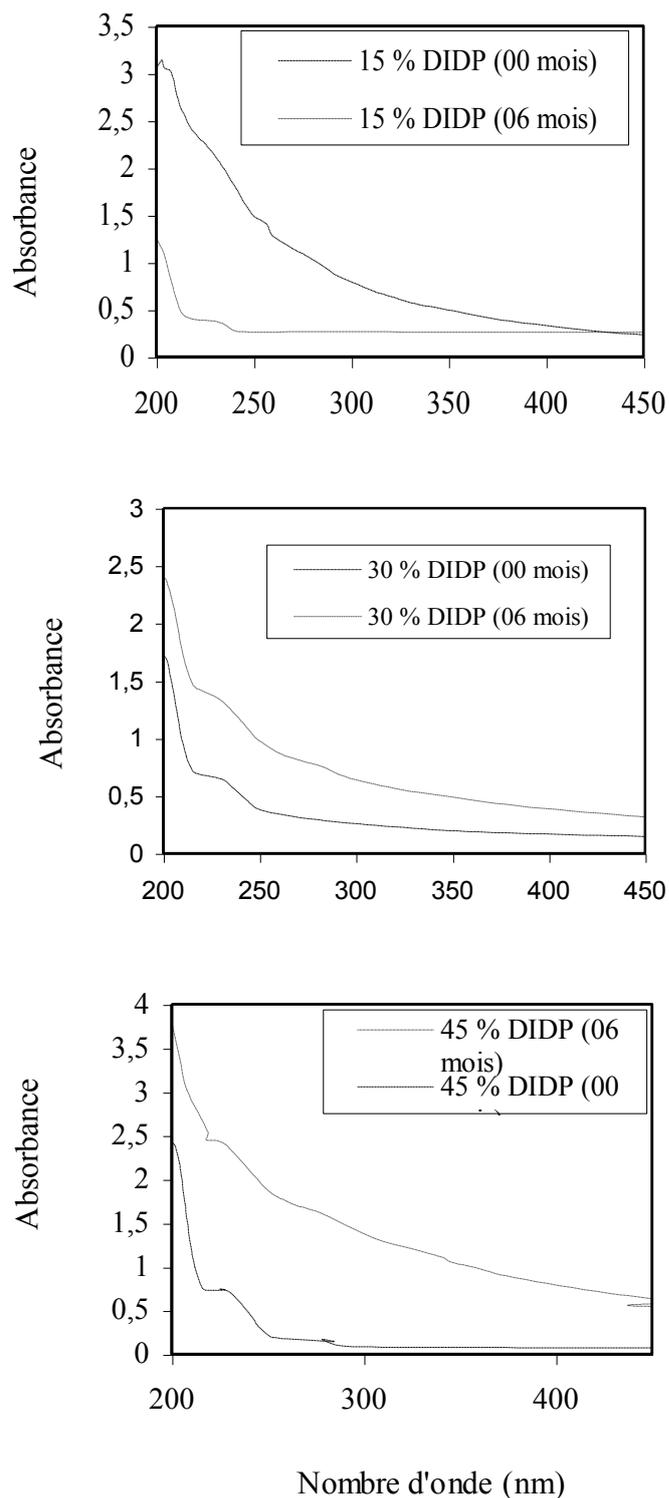


Figure VII.15 : Spectres UV visibles des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DIDP avant et après enfouissement dans le sol.

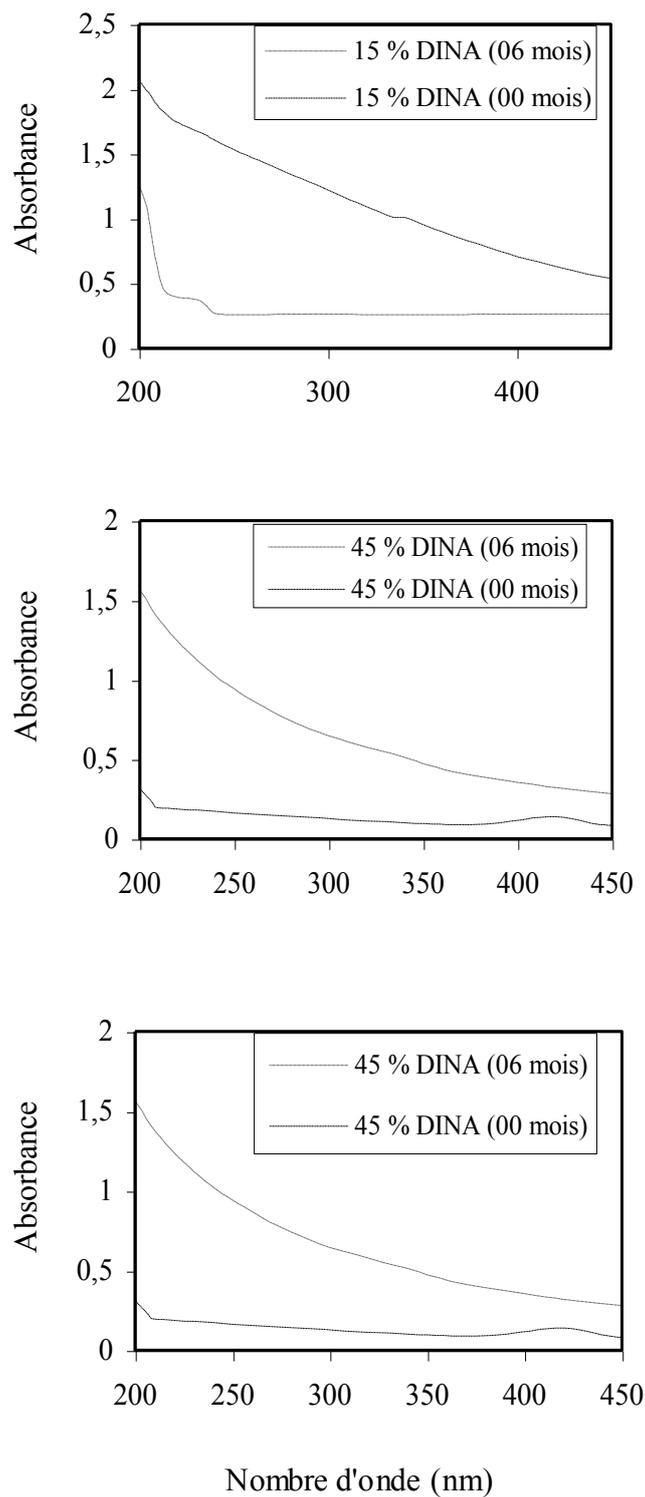


Figure VII.16 : Spectres UV visibles des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DIN A avant et après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

➤ Analyse par spectroscopie infrarouge

Les figures VII.17, VII.18 et VII.19 représentent les spectres infrarouges des échantillons de PVC plastifiés par le DOP, le DIDP et le DINA après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

Afin de voir les modifications subies par chaque échantillon, nous avons procédé au calcul des rapports des absorbances des différents additifs en prenant comme référence la bande CH_2 du PVC à 1428 cm^{-1} . Les résultats sont regroupés dans le tableau VII.8 dont l'analyse permet de faire les constatations suivantes :

- ✓ Les rapports d'absorbances A_{1578}/A_{1428} , A_{1537}/A_{1428} et A_{1459}/A_{1428} ont diminué au cours du temps d'enfouissement. Cette diminution est liée à une éventuelle migration des additifs (stéarates de Ca et de Zn, HTE) dans le sol.
- ✓ Les rapports A_{1722}/A_{1428} ont augmenté pratiquement dans le cas de toutes les formulations. En fait, les plastifiants sont attaqués par les microorganismes [52]. L'augmentation des rapports observée pourrait être liée aux produits de dégradation des plastifiants.
- ✓ l'apparition de deux nouvelles bandes dont les maxima d'absorption se situent à 2350 et 2300 cm^{-1} a été notée. Ces dernières seraient dues à des structures de type $\text{X} = \text{Y} = \text{Z}$, (X, Y, Z pouvant représenter des atomes de C, N, O et S) [93]. Ces bandes seraient liées à la biodégradation des plastifiants.
- ✓ Les deux bandes à 2350 et 2300 cm^{-1} sont apparues sur les spectres pour les trois teneurs en DINA considérées (figure VII.19) alors que, pour le DOP, elles ne sont visibles que pour la teneur de 45 % (figure VII.17) et, pour le DIDP, elles sont apparues pour les teneurs de 30 et 45 % (figure VII.18). Ces résultats laisseraient supposer que le DINA, à cause de sa structure simple, serait plus susceptible d'être attaqué par les microorganismes.

Les pertes de plastifiants, notamment de phtalates, du PVC souple ont été décrites dans la littérature [1]. Les résultats d'études sur la biodégradabilité des phtalates dans les conditions des décharges ont montré qu'une biodégradation se produit, mais qu'elle peut ne pas être complète en fonction des conditions et du type de phtalates. En effet, les phtalates à chaînes longues et qui contiennent un noyau aromatique ne sont que partiellement biodégradables dans les installations courantes de traitement des lixiviats et des eaux d'épuration et s'accumulent sur les solides en suspension. Leur biodégradation mène à la formation d'un mono ester qui se transforme pour donner un acide phtalique. En revanche, le DINA possède une structure linéaire, il est moins compatible avec le PVC, mais il est biodégradable par rapport aux phtalates.

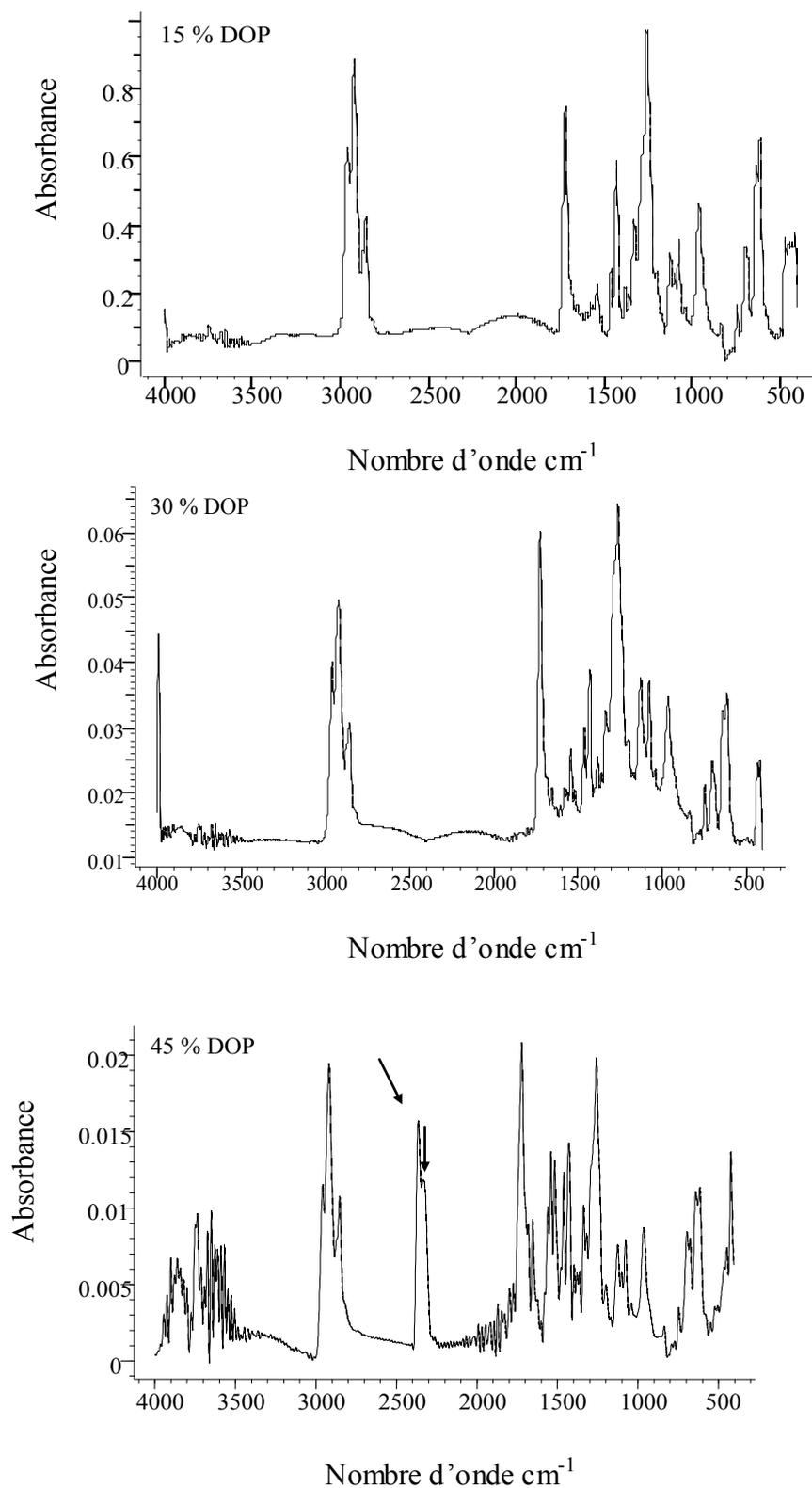


Figure VII.17 : Spectres infra rouges des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DOP après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

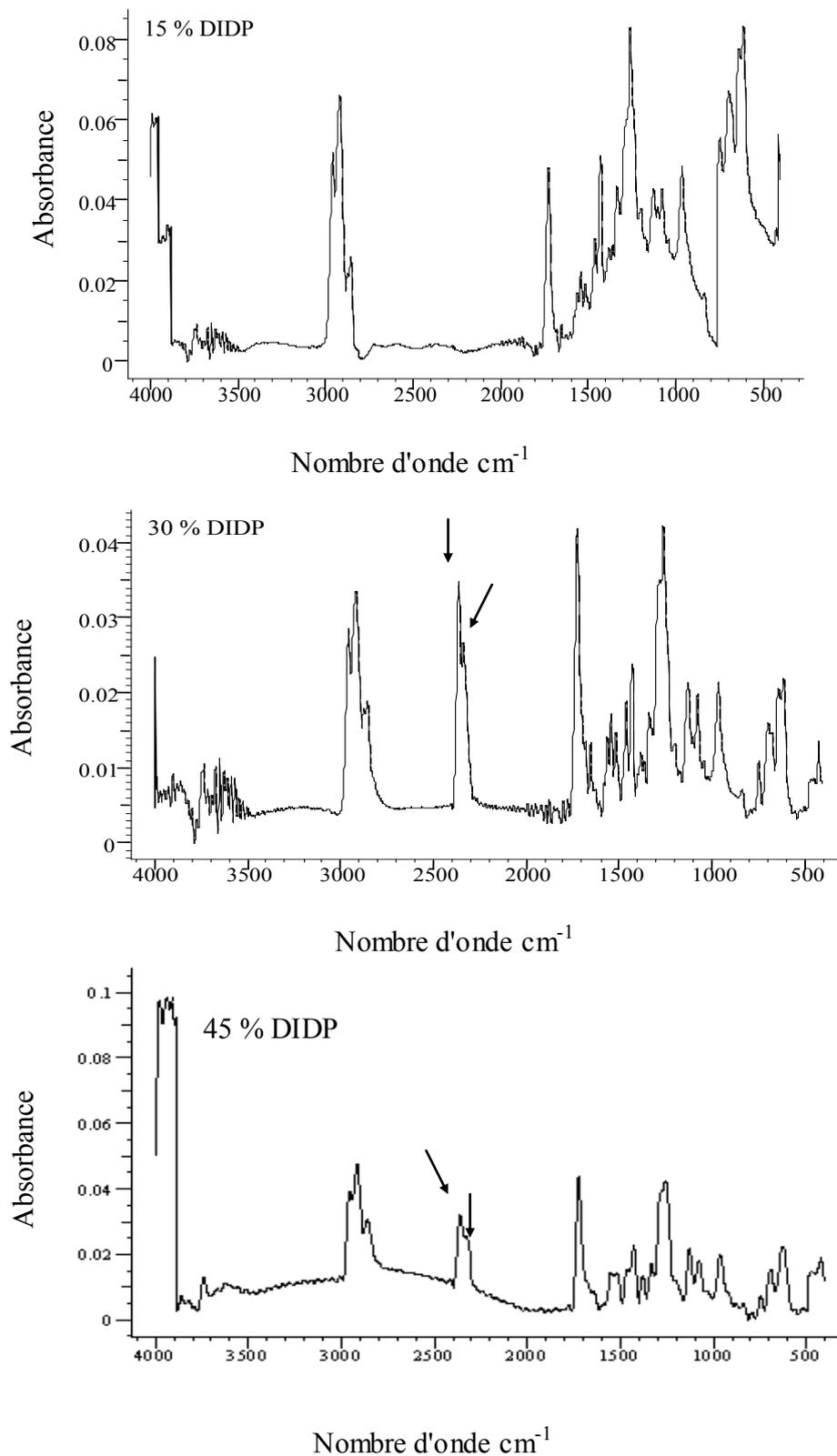


Figure VII.18 : Spectres infra rouges des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DIDP après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

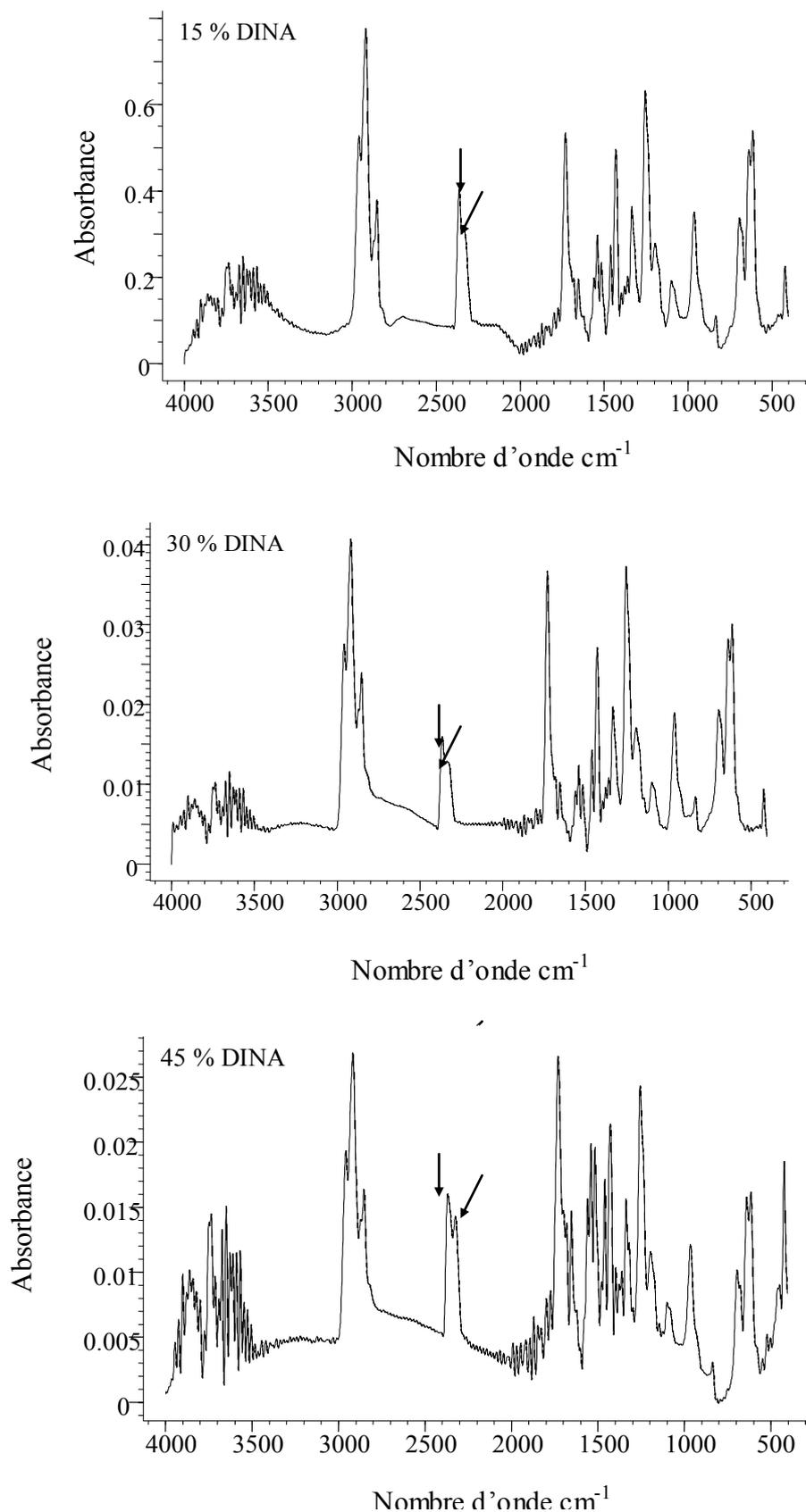


Figure VII.19 : Spectres infra rouges des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DINA après 06 mois d'enfouissement dans le sol.

Tableau VII.8 : Rapports d'absorbance des échantillons de PVC après 06 mois d'enfouissement dans le sol

	A1722/A1428	A1578/A1428	A1537/A1428	A1460/A1428	A2300/A1428	A2350/A1428
15 % DOP (témoin)	1,008	0,989	0,984	0,990	/	/
15 % DOP (t=06 mois)	1,270	0,409	0,308	0,500	/	/
30 % DOP (témoin)	1,009	0,989	0,989	0,994	/	/
30 % DOP (t=06 mois)	1,480	0,53	0,69	0,74	/	/
45 % DOP (témoin)	1,012	0,991	0,989	0,994	/	/
45 % DOP (t=06 mois)	1,450	0,316	0,957	0,873	0,857	1,126
15 % DIDP (témoin)	1,005	0,993	0,991	0,996	/	/
15 % DIDP (t=06 mois)	0,940	0,460	0,400	0,600	/	/
30 % DIDP (témoin)	1,007	0,991	0,990	0,993	/	/
30 % DIDP (t=06 mois)	1,660	0,708	0,625	0,790	1,120	1,450
45 % DIDP (témoin)	1,022	0,991	0,991	0,997	/	/
45 % DIDP (t=06 mois)	1,820	0,195	0,639	0,678	1,086	1,430
15 % DINA (témoin)	0,998	0,989	0,988	0,991	/	/
15 % DINA (t=06 mois)	0,105	0,215	0,596	0,543	0,600	0,800
30 % DINA (témoin)	1,005	0,993	0,994	0,994	/	/
30 % DINA (t=06 mois)	1,330	0,177	0,448	0,518	0,480	0,590
45 % DINA (témoin)	1,010	0,998	0,989	0,992	/	/
45 % DINA (t=06 mois)	1,230	0,200	0,942	0,814	0,660	0,760

CONCLUSION

GENERALE

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) ont été réalisées et étudiées. Trois plastifiants ont été considérés : le di-octyle phtalate (DOP), le di-iso décyle phtalate (DIDP) et le di-iso nonyle adipate (DINA). Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La masse volumique a diminué en fonction du taux de plastifiant. Par ailleurs, pour une même concentration en plastifiant, les échantillons plastifiés au DOP ont présenté une masse volumique supérieure à celle des échantillons plastifiés par le DIDP et le DINA. Les résultats sont directement liés aux masses volumiques de ces plastifiants qui diminuent dans l'ordre : DOP>DIDP>DINA.

- La stabilité thermique résiduelle est basée sur le temps de dégagement d'HCl. Les résultats obtenus ont montré qu'à cause de sa structure linéaire et de sa faible viscosité, c'est le DINA qui a permis la meilleure homogénéisation des constituants de la formulation et la meilleure efficacité du système stabilisant, d'où la plus petite quantité de stabilisants thermiques actifs et la plus faible stabilité thermique résiduelle pour le taux de 45 %. En revanche, le DOP et le DIDP présentent un encombrement stérique lié à la présence de noyau aromatique dans leur structure, d'où une homogénéisation moins efficace des constituants de la formulation, une moindre efficacité du système stabilisant et une plus grande quantité de stabilisants thermiques encore actifs, ce qui s'est traduit par l'augmentation de la stabilité thermique résiduelle.

- L'étude de la cinétique de déshydrochloruration a montré que le temps d'induction a augmenté avec l'augmentation de taux de plastifiants pour les échantillons plastifiés par le DOP et le DIDP et diminué en fonction du taux de plastifiant pour les échantillons plastifiés par le DINA

- La caractérisation des échantillons de PVC plastifiés ayant subi le bombardement par les neutrons a été suivie par spectroscopies UV visible et infrarouge à transformée de Fourier par l'utilisation de films purifiés. L'analyse UV visible n'a pas permis de voir d'éventuelles modifications structurales, tandis que l'analyse infra rouge a permis de noter que le niveau de dégradation de l'échantillon plastifié par le DINA est supérieur à celui des échantillons plastifiés par le DOP et le DIDP.

- Les essais de migration dans l'acide acétique et l'eau distillée ont permis de tirer les constatations suivantes :
 - l'étude de l'influence de la teneur en plastifiant a montré que la variation de masse augmente avec le taux de plastifiant, ce qui s'explique par le fait qu'en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires, le plastifiant détruit partiellement la cohésion du matériau et augmente le volume libre, d'où une pénétration plus facile du milieu simulateur aqueux.
 - l'étude de l'influence de la nature du plastifiant a permis de noter que, pour un même taux de plastifiant, la variation de masse est relativement plus importante dans le cas du DINA et cela pour les deux milieux simulateurs et les deux températures considérés. Ce résultat s'explique par la plus grande polarité de ce plastifiant et son plus faible encombrement stérique par rapport au DOP et au DIDP.
 - L'étude de l'influence de la nature du milieu simulateur a montré que le taux de variation de masse a augmenté dans le cas des échantillons les plus plastifiés par le DINA par rapport aux échantillons plastifiés par le DIDP et le DOP et ceci dans les deux milieux simulateurs et les deux températures. Cette différence peut être expliquée par la différence de polarité des plastifiants.
 - L'étude de l'influence de la température sur le taux de variation de masse a montré que l'absorption d'eau augmente avec l'augmentation de la température.
 - Les rapports d'absorbances calculés à partir des spectres infrarouges ont diminué en fonction du temps de vieillissement pour les trois types de plastifiant. Cette diminution est due à la migration des additifs (stéarates de Zn et de Ca, HTE, et plastifiant) qui est favorisée par la pénétration des milieux liquides (eau distillée et acide acétique).

- L'étude d'enfouissement du PVC dans le sol a permis d'obtenir les résultats suivants :
 - Une augmentation de la masse volumique qui est due à l'augmentation de la rigidité provoquée par la perte de plastifiant.
 - Une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la contrainte à la rupture ainsi qu'une augmentation de la dureté shore D liées à la perte du plastifiant.
 - La migration de certains additifs (stéarates de Ca et de Zn et HTE) dans le sol mise en évidence par spectroscopie infrarouge.
 - L'augmentation des rapports d'absorbances associée aux bandes carbonyles des plastifiants accompagnée de l'apparition de deux nouvelles bandes à 2300 et 2350 cm^{-1} qui semblent liées à la biodétérioration du plastifiant.

Conclusion générale

Ainsi, et par rapport aux objectifs visés par ce travail, on peut conclure que le PVC stabilisé à l'HTE a présenté un bon comportement en présence du DINA. Cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les formulations considérées et les simulateurs utilisés pour les lixiviats de décharges et les eaux de pluie, et que des facteurs tels que la nature du plastifiant, la teneur en plastifiant et la température ont une réelle influence.

Aussi, on peut conclure que les formulations réalisées à base de DINA et d'HTE offrent des perspectives intéressantes.

Afin de mieux évaluer et quantifier les incidences sur l'environnement de la mise en décharge du PVC, de nouvelles recherches seraient nécessaires pour étudier le comportement du polymère. On suggère de faire une étude approfondie sur la biodégradation des phtalates et des adipates en faisant une identification et une sélection des souches responsables de la biodeterioration de ces plastifiants dans des conditions environnementales bien spécifiques (pH et température). En vue d'approfondir cette étude et estimer quantitativement la migration des additifs, d'autres techniques analytiques pourraient être utilisées telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Une caractérisation morphologique au microscope électronique à balayage (MEB), dans le cas des échantillons ayant subi une biodégradation dans le sol, serait aussi intéressante à effectuer.

Références Bibliographiques

- [1] **LIVRE VERT**, << Problèmes environnementaux du PVC >>, Commission des communautés européennes COM (2000) 469 (26 juillet 2000).
- [2]- **G.M.VINHAS, R. M. SOUTO- MAIOR, Y. M.B de AIMEIDA, B.B.NETO**, << Radiolytic dégradation of poly (vinyl chloride) systems >>, Polym. Degr. & Stab., n° 86, pp 431-436 (2004).
- [3] – **J.STEPEK, H.DAoust**, << Additives for plastics>>, Springer Verlag , New York, (1983)
- [4]- **G.SCOTT** ,<< Developpments in polymer stabilisation >>, Elsevier Applied Science Publishers LTD, New york (1983).
- [5] – **M.T.BENANIBA**, << Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle>>, Thèse de doctorat d'état, université de Sétif (2003).
- [6]- **M.T.BENANIBA, N.BELHANECH.BENSEMRA , G.GELBARD** ,<< Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Polym. Degr. & Stab., n° 74 , pp 501-505 (2001).
- [7]- **M. T. BENANIBA, N.BELHANECH.BENSEMRA , G.GELBARD**,<< Stabilization of PVC by epoxydized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates>>, Polym. Degr. & Stab. , n° 82 , pp 245-249 (2003)
- [8] – **D. ATEK**, << étude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée >>, mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2002).
- [9] – **D.ATEK, N. BELHANECH. BENSEMRA**, << FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride)>>, Eur. Polymer. Journal. , n°41 , pp 707-714 (2005).
- [10] – **M.O.BOUSOUM**, <<Etude d'interactions contenant – contenu dans le cas de polychlorure de vinyle stabilisé par l'huile de tournesol époxydée >>, Mémoire du projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique (2003).
- [11] –**N. GALLOUZE**, << Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique>>, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2004).
- [12]-**C.CHOUIREF**,<< Etude de la biodégradabilité de l'huile de tournesol époxydée>> Mémoire du projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique (2004).
- [13] – **N.HAIDER , S.KARLSSON** , << Migration and release profile of chimassorb 944 from low-density polyéthylène film (LDPE) in simulated landfills >>, Polym. Degr. & Stab. , n° 64 ,pp 321-328 (1999).
- [14] – **J.GOSSOT**, <<Les matières plastiques : fabrication et technologie >>, Bordas, Paris (1977).
- [15]– **M.REYNE**, << Les plastique, polymères transformation et applications>>, Hermes, Paris (1991).

- [16] – **L.CARETTE**, << Stabilisants>>, Techniques de l'ingénieur, AM 3232, pp 1-2, (1992).
- [17] – **P.VERRIER**, << Plastifiants >>, Techniques de l'ingénieur, AM 3231, pp 1-12 (février 1992).
- [18]- **J.C.HUANG, R.DEANIN** , << Concentration dependency of interaction parameter between PVC and plasticizers using inverse gaz chromatography >>, J. Appl. Polym. Sci. , vol91 pp 146-156 (2004).
- [19]- **J.BOST**, << Matières plastiques II technologie plasturgie >> Technique et documentation, Lavoisier, Paris (1993).
- [20]- **J.A.Gautier, P.Malangeau**, << Mise au point de chimie analytique, organique-pharmaceutique et bromatologie>> , Masson et C^{ie} Editeurs, Paris (1970).
- [21] – **S.M SHIN , H.JON , Y.H.KIM , A .OKUWAKI** << Plasticizer leaching from flexible PVC in low temperature caustic solution >>, Polym. Degr. & Stab. , n° 78 ,pp 511-517 (2002).
- [22] – **Y.V , R. SHASHOUA** ,<< Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly (vinyl chloride) , Polym. Degr. & Stab. ,n° 81 pp 29-39 (2003).
- [23] – **D.AUSSEUR**, << Polychlorure de vinyle >>, Techniques de l'ingénieur, AM 3325, pp 1-14 (Avril 2002).
- [24] **F.STEPHEN** , : The making of a synthetic century , harpercollins , New York (1996) capturé par memo web <http://www.sfc.fr/données/mater/plast/texplst.htm>
- [25] – **J. P. TROTIGNON, J. VERDU**,<< Précis de matière plastique >>, Fernand Nathan , Paris (1984)
- [26]- **J.P.MERCIER**, <<Chimie des polymères : synthèse, réactions et dégradation >>, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, Lausanne (1996)
- [27] Le PVC et ces applications, Atochem, Techno Nathan 1991, capturé par mémo web : <http://www.sfc.fr/données/mater/PVC/cad PVC .htm>
- [28]- **D.BRAUN** , << Thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Deutsches Kunststoffinstitut, Darmstadt West Germany (1983).
- [29] – **W.H.STARNESJR** ,<<Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Prog. Polym. Sci, n° 2, pp 2137-2170 (2003).
- [30]- **T.KAMO, Y.KONDO .Y.KODERA, Y.SATO , S.KUSHIYAMA**,<< Effects of solvant on degradation of poly (vinyl bchloride) >>, Polym. Degr. & Stab., n° 81 pp 187-196 (2003).
- [31]- **H.UTSCHICK , M.RITZ , H.J.MALLON , M.ARNOLD , W.LUDWING , A.KETTRUP, G.MATTUSCHEK , J. CYRYS** ,<< Invistigation on the thermal degradation of post chlorinated poly vinyl chloride>>, Thermochemica Acta, n° 234 ,pp 139-151 (1994).

- [32]- **M.BENSELAMA**, << Modification chimique du polychlorure de vinyle >>, Thèse de magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB),1994.
- [33]-**H. DJIDJELLI , T. SADOUN , D. BENACHOUR** ,<< Effect of plasticizer nature and content on the stability and dielectric properties >> , J. Applied. Polymer. Sci. , vol 78 ,(2000).
- [34] – **T.KELEN** , << Polymer degradation >>, Van Nostrand Reinhold company INC New york (1983).
- [35] - **A.NORBERT, J.PLATZER** , << Stabilization of polymers and stabilizers process >>, Meeting of American chemical Society, Washington (Avril 1968).
- [36] – **N.GRAISSIE**, << Developments in polymer degradation >>, Elsevier Applied Science Publishers LTD, London (1982).
- [37] – **S.ULTAN**, << Influence of additional thermal stabilizers on the processing of postconsumer poly (vinyl chloride) bottles >> , J. Appl. Polymer. Sci. , vol 90 pp 3994-3999 , (2003)
- [38] - **M .T.BENANIBA , N. BELHANECHÉ . BENSEMRA**, << Application de l'huile de tournesol époxydée à la stabilisation de polychlorure de vinyle >>, Algerian journal of technologie, série A, vol 15, n° 1,pp 79-84 (2002).
- [39]- **C.CORBET**, <<MEMOTHECH, Matières plastiques, matériaux et outillage de mise en forme>>, 2^{ème} édition, Casteilla, Paris (2000) .
- [40]- **M. GARREGA**, << Matériaux industriels, Matériaux polymères >>, DUNOD, Paris (2000).
- [41]- **GROUPE DECEUNINCK**,<< Protection de l'environnement >>, France , Avril 1999.
- [42] –**T.ROTH, J.AEBISCHER, V.DUDLER, A.KUCHEN, H.ZIMMERSANN**, << Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments : formation et diffusion du p. méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène>>, Mitt. Lebensm. Hyg, n° 91,pp 131-145 (2000)
- [43] – **Y.R.SHASHOUA**, << Corps de Barbie obtient collant pendant que le phtalate dibutylique émigre >>, Département de conservation, le musée national du Danemark (2004).
- [44] – **F.DE CHAMPS**,<< Plastique au contact de l'eau , des aliments et pour la santé >>, Techniques de l'ingénieur , AM 384, pp 1-18 (Octobre 1999).
- [45] **W.H . STARNES** ,<< Mechanistic aspects of the degradation and stabilisation of poly (vinyl chloride) >>, Bell laboratories , Murray Hill , New Jerzey, USA (1983).
- [46] – **Y.T. SHEIEH , T.T.HUSIAO , T.LUNG , H.S.YANG**, << Supercritical CO₂ extraction of phtalate plastisizers from PVC >>, J. Appl. Polym. Sci. , vol 90 , pp 4032-4037 (2003)
- [47] **U.S.ISHIAKU , A.SAHARUM , H ISMAIL , Z.A. MOHD .ISHAK**,<< The effect of an epoxydized plastisizer on the thermo oxidative ageing of poly (vinyl chloride) ,

epoxydized natural rubber thermoplastic elastomers >>, Polymer International , n° 45 ,pp 83-91 (1997).

[48] –**S.HOLLANDE , J.L.LAURENT** , << Study of discoloring change in PVC , plasticizer and plasticized PVC films >> , Polym. Degr. & Stab. , n° 55 , pp 141-145 (1997)

[49] – **J.L.FUGIT, J.L.TAVERDET, P.MAZELLIER**, << Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC >>, Ann. Fals.Exp. chim, vol 93 n° 952, pp 301-312 (2000)

[50] – **J.L.AUDIC, D. REYX, j. C. BROSSE, F. PONCIN. EPAILLARD**, << Nouvelle approche pour contrôler la migration des additifs dans les emballages alimentaires à base de PVC >>, Ann. Fals. Exp. Chim, vol93, n° 951, pp 201-214 (2000).

[51] – **E.IKADA**, << Electron microstructure microscope observation of biodegradation of polymer degradation of polymer >>, J. Env. Polymer. Deg, vol 17 ,n° 4 , pp 197-201 (1999).

[52] – **I.MERSIOWSKY** ,<< Long term fate of PVC products and their additives in landfills >>, Prog. Polym. Sci. ,n° 27, pp 2227-2277 (2002).

[53]- **M.ROGESTEDT**, << Microstructures et dégradation thermique du PVC avec la stabilité thermique améliorée >>, Programme universitaire supérieur en technologie des polymères, Ecole de génie chimique département de technologie des polymères, Paris (1994).

[54] **A. MARCILA, S. GARCIA, J.C. GARCIA QUESADA**, << Study of the migration of PVC Plasticizers >>, Journal of analytical and applied pyrolysis, n° 71 pp 457-463 (2004).

[55] **W. GOTTFRIED, EHRENSTEIN FABIENNE MONTAGNE**, << Matériaux polymères, structure, propriétés et application >>, Hermes science, Paris (2001).

[56] **H.H.KAUCH, C.J.PLUMMER**, << Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques>>, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Paris (2002).

[57]- **B.LARBI**, << Influence du vieillissement thermique sur les propriétés électriques et mécaniques du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension >>, Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2000).

[58] **H. DJIDJELLI, M.KACI, T.SADOUN, D.BENACHOUR, J.FARENC, J.J. MARTINEZ – VEGA**, << Effect of hydrothermic ageing on dielectric and mechanical properties of rigid poly (vinyl chloride) >>, Macro. Mater. Eng , n° 7, pp 407-411(2001).

[59] **I.JAKUBOWICZ** ,<< effects of artificial and natural ageing on impact modified poly (vinyl chloride) PVC >>, Polymer testing ,n° 20, pp 545-551 (2001).

[60] –**A SCHEIFFER., J.F. MAINE, D.LEVEQUE**, << Analyse multi échelle du vieillissement et du comportement thermomécanique de composites à matrice organique>>, Département mécanique de solide et de l'endommagement et matériaux et structures composites de L'ONERA, France (1990).

[61] **G.N. KHARTALIS, C.D. PAPASPYRIDES, R.PFAENDNER , K.HOFFMANN , H . HERBST** ,<< Recycled and restabilized HDPE bottles crates: retention of critical properties after heat ageing>>, Polym. Eng. Sci , vol41, n° 5, pp 771-781 (may 2001).

- [62] **L.C.E STRUIK** ,<< Physical ageing in amorphous polymers and other materials >>, Elsevier scientific publishing company, New York (1980).
- [63] **N.GRASSIE**, << Developments in Polymer Degradation >>, Applied science publishers LTD London (1981).
- [64] –**T.Kovacic, ZMrklie** ,<< The kinetic parameters for the evaporation of plasticized poly (vinyl chloride) >> , Thermochemica Acta , n° 381, pp 49-60 (2002).
- [65] – **J.P.VAIRON**, << Plastique, plasturgie propriétés générales >>, Techniques de l'ingénieur, A9I 3050, pp 1-10 (1992).
- [66] – **F.THOMIRETTE, I.MERDAS, A.TCHARKHTCHI**, << Vieillissement physique par absorption d'eau et de solvants >>, Rapport d'activité LTPV Paris 2000.
- [67] – **J.VERDU**, << Différents types de vieillissement chimique des plastiques >>, Techniques de l'ingénieur, AM 3152, pp 1-14 (janvier 2000).
- [68] – **J.VERDU**, << Vieillissement physique >>, Techniques de l'ingénieur, AM 3150 ,pp 1-17 (1990).
- [69] –**J.VERDU**, << Vieillissement chimique, aspects généraux >>, Techniques de l'ingénieur, AM 3151, pp 1-14 (janvier 2000)
- [70] – **A.DOBRA CZYNSKI, M.PIPERAUD, J.P.TROTIGNON, J.VERDU**, << Les matières plastiques >>, l'usine nouvelle, Paris (1982).
- [71] –**J.R. WHITE**,<< Degradation (weatherability) >> , Polymeric Materials Encyclopedia, CRC press (1996).
- [72] : Norme française : NFT 51-561, << Plastique : détermination de la masse volumique en fonction de la température. Méthode par immersion (1990).
- [73] ISO 182-2 << Plastiques : détermination de la tendance des compositions à base d'homopolymères et copolymères du chlorure de vinyle à dégager du chlorure d'hydrogène et éventuellement d'autres produits acides à températures élevées >> >>, Partie 2 méthode au pH, Genève (Suisse) 1990.
- [74] **J.VERDU**, << Analyse structurale des polymères par couplage CG/SM, Techniques de l'ingénieur, AM 3273, pp 10-11 (avril 1997).
- [75] **J.P. METAYER, B. BECCARD, J.M.BROCAS**, << Analyse d'un PVC par le couplage ATG-IRTF, Caoutchoucs et plastiques, n° 675, pp 84-89 (1988).
- [76] – **F.ROUESSAC**,<< Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes >>, 4^{ème} édition, Dunod, Paris (1998).
- [77] – **R.M.SILVERSTEIN , F.Francis, P.WEBSTER** ,<< Spectrometric identification of organic compounds >> , Sixth edition, John. Wiley.& Sons. , New York (1998).
- [78]- **C.ZEDDAM**,<< Etude de la migration spécifique des constituants des emballages plastiques à base de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments >>, Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, 2002.

- [79]- **R.IRINISLIMANE**, << Valorisation du polyéthylène basse densité régénéré par couplage avec l'élastomère : Ethylène – Propylène –Diène -méthylène>>, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2004).
- [80] – **N.OUAZENE**, << Etude de l'influence des polluants atmosphériques sur le vieillissement du PVC rigide utilisé dans le domaine du bâtiment >>, Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (1999).
- [81] – **D. BRAUN , E. BZDAEA** , ANGEW << Macromol chem >>, 99,55,1981.
- [82] **J.L.GARDETTE**, <<Caractérisation des polymères par spectrométrie optique>>, Techniques de l'ingénieur, AM 3271,pp 1-17 (1990).
- [83] – Norme française T51-109, << Plastique : détermination de la dureté shore A ou D (1981).
- [84]- **NORME FRANCAISE T51-034**, << Plastique : détermination des caractéristiques en traction>> (1981).
- [85]- Fiche technique,<< Shintech PVC resin grade SE1200>>, USA 2002.
- [86] -,Thechnical leaflet,<< Plastomoll DINA>>, M 5913 Tunisie (1988).
- [87]- Fiche technique,<< Plastimed DOP>>,Tunisie (2003).
- [88] –Fiche technique,<< Plastimed DIDP>>, Tunisie (2003).
- [89] **I.UKHARTSEVA, V.A.BELI**, << Degradation processes of active polymer packaging materials >>, Meeting of the Polymer Processing Society, p 503, Antalya (Turquie), (22-24 Octobre 2002).
- [90]- **G.M.VINHAS, R.M.SOUTO – MAIOR, C.M. LAPA, Y.M. DE ALMEIDA** ,<< Degradation studies on plasticized PVC films submitted to gamma radiation >>, Materials research , vol 6, n° 4 , pp 497-500 (2003).
- [91] **H.DJIJELLI, T.SADOUN, D.BENACHOUR, N.ZOUZOU, J.J.MARTINEZ VEGA**, << Effet du vieillissement hydro thermique sur les propriétés thermomécanique du polychlorure de vinyle plastifié >>, Revue des composites et des matériaux avancés , vol 10 n° 2 , pp 141-158 (2000)
- [92]- **M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH**,<< Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique>>, Masson, Paris (1997).
- [93]- **G.SOCRATES**,<< Infrared characteristic group frequencies>>, John Wiley and Sons. New York 2002.
- [94]- **S.KRIMM, V.L.FLOT, J.J.SHIPMAN, A.R.BERENS**,<< Infrared spectroscopy and assignement for polyvinyl chloride and deuterated analogs>>, J. Polym. Sci: Part A, Vol 1 (1997).
- [95]- **M.D.GUILLEN, N.CABO**,<< Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fâts>>, J. Sci. Food agric. , 5122 -5142 (1997).

Annexes

Tableau 1 : Variation de la densité en fonction de taux de plastifiant à t= 00 mois

Taux du plastifiant	densité
15 % DOP	1.29
30 % DOP	1.25
45 % DOP	1.22
15 % DIDP	1.29
30 % DIDP	1.24
45 % DIDP	1.21
15 % DINA	1.27
30 % DINA	1.23
45 % DINA	1.19

Tableau 2 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction de taux du plastifiant à t= 00 mois.

Taux du plastifiant	Allongement à la rupture
15 % DOP	125
30 % DOP	305
45 % DOP	350
15 % DIDP	75
30 % DIDP	262
45 % DIDP	363
15 % DINA	225
30 % DINA	275
45 % DINA	358

Tableau 3 : Variation de la dureté shore D en fonction de taux du plastifiant à t= 00 mois

Taux du plastifiant	Dureté shore D
15 % DOP	78
30 % DOP	60
45 % DOP	46
15 % DIDP	76
30 % DIDP	65
45 % DIDP	48
15 % DINA	72
30 % DINA	55
45 % DINA	38

Tableau 4: Variation de la contrainte à la rupture en fonction de taux du plastifiant à t=00 mois

Taux du plastifiant (%)	Contrainte à la rupture MPa
15 % DOP	4,21
30 % DOP	2,37
45 % DOP	2,16
15 % DIDP	4,48
30 % DIDP	2,71
45 % DIDP	1,63
15 % DINA	3,12
30 % DINA	2,22
45 % DINA	1,89

Tableau 5: Variation de la stabilité thermique résiduelle en fonction de taux du plastifiant

Taux du plastifiant	Temps (min)
15 % DOP	5
30 % DOP	6
45 % DOP	8
15 % DIDP	3
30 % DIDP	6
45 % DIDP	7
15 % DINA	8
30 % DINA	6
45 % DINA	4

Tableau 1: Résultats des essais de lixiviation à 25 °C dans l'acide acétique.

	M ₀	M ₁	$\frac{\Delta M}{M_0} \times 100$
DOP 15 % à t = 5 jours	0,697	0,698	0,014
DOP 15 % à t = 10 jours	0,666	0,667	0,075
DOP 15 % à t = 15 jours	0,827	0,828	0,145
DOP 30 % à t = 5 jours	0,597	0,597	0,08
DOP 30 % à t = 10 jours	0,591	0,591	0,118
DOP 30 % à t = 15 jours	0,587	0,588	0,136
DOP 45 % à t = 5 jours	0,584	0,584	0,085
DOP 45 % à t = 10 jours	0,546	0,547	0,164
DOP 45 % à t = 15 jours	0,578	0,579	0,172
DINA 15 % à t = 5 jours	0,829	0,830	0,084
DINA 15 % à t = 10 jours	0,783	0,784	0,114
DINA 15 % à t = 15 jours	0,884	0,875	0,146
DINA 30 % à t = 5 jours	0,717	0,718	0,120
DINA 30 % à t = 10 jours	0,732	0,737	0,163
DINA 30 % à t = 15 jours	0,742	0,744	0,188
DINA 45 % à t = 5 jours	0,569	0,570	0,193
DINA 45 % à t = 10 jours	0,567	0,568	0,229
DINA 45 % à t = 15 jours	0,587	0,588	0,323
DIDP 15 % à t = 5 jours	0,708	0,709	0,070
DIDP 15 % à t = 10 jours	0,698	0,699	0,143
DIDP 15 % à t = 15 jours	0,804	0,805	0,149
DIDP 30 % à t = 5 jours	0,626	0,627	0,111
DIDP 30 % à t = 10 jours	0,605	0,606	0,165
DIDP 30 % à t = 15 jours	0,588	0,509	0,186
DIDP 45 % à t = 5 jours	0,662	0,664	0,180
DIDP 45 % à t = 10 jours	0,621	0,623	0,220
DIDP 45 % à t = 15 jours	0,672	0,674	0,222

Tableau 2: Résultats des essais de lixiviation à 25 °C dans l'eau distillée.

	M ₀	M ₁	$\frac{\Delta M}{M_0} \times 100$
DOP 15 % à t = 5 jours	0,702	0,703	0,071
DOP 15 % à t = 10 jours	0,675	0,676	0,103
DOP 15 % à t = 15 jours	0,671	0,672	0,119
DOP 30 % à t = 5 jours	0,596	0,597	0,083
DOP 30 % à t = 10 jours	0,606	0,607	0,098
DOP 30 % à t = 15 jours	0,624	0,625	0,112
DOP 45 % à t = 5 jours	0,593	0,593	0,101
DOP 45 % à t = 10 jours	0,560	0,561	0,178
DOP 45 % à t = 15 jours	0,619	0,620	0,210
DIDP 15 % à t = 5 jours	0,797	0,797	0,075
DIDP 15 % à t = 10 jours	0,685	0,685	0,087
DIDP 15 % à t = 15 jours	0,767	0,767	0,091
DIDP 30 % à t = 5 jours	0,585	0,585	0,085
DIDP 30 % à t = 10 jours	0,636	0,636	0,094
DIDP 30 % à t = 15 jours	0,648	0,649	0,123
DIDP 45 % à t = 5 jours	0,647	0,648	0,077
DIDP 45 % à t = 10 jours	0,642	0,643	0,186
DIDP 45 % à t = 15 jours	0,618	0,620	0,258
DINA 15 % à t = 5 jours	0,866	0,866	0,069
DINA 15 % à t = 10 jours	0,724	0,725	0,096
DINA 15 % à t = 15 jours	0,850	0,851	0,105
DINA 30 % à t = 5 jours	0,615	0,616	0,097
DINA 30 % à t = 10 jours	0,697	0,698	0,172
DINA 30 % à t = 15 jours	0,731	0,733	0,218
DINA 45 % à t = 5 jours	0,575	0,575	0,120
DINA 45 % à t = 10 jours	0,579	0,580	0,224
DINA 45 % à t = 15 jours	0,578	0,577	0,260

Tableau 3: Résultats des essais de lixiviation à 50°C dans l'acide acétique.

	M ₀	M ₁	$\frac{\Delta M}{M_0} \times 100$
DOP 15 % à t = 5 jours	0,789	0,789	0,088
DOP 15 % à t = 10 jours	0,708	0,709	0,169
DOP 15 % à t = 15 jours	0,663	0,664	0,211
DOP 30 % à t = 5 jours	0,607	0,608	0,197
DOP 30 % à t = 10 jours	0,619	0,621	0,322
DOP 30 % à t = 15 jours	0,637	0,639	0,345
DOP 45 % à t = 5 jours	0,540	0,542	0,295
DOP 45 % à t = 10 jours	0,618	0,620	0,385
DOP 45 % à t = 15 jours	0,596	0,599	0,402
DINA 15 % à t = 5 jours	0,871	0,873	0,206
DINA 15 % à t = 10 jours	0,812	0,815	0,369
DINA 15 % à t = 15 jours	0,782	0,786	0,434
DINA 30 % à t = 5 jours	0,733	0,735	0,313
DINA 30 % à t = 10 jours	0,676	0,679	0,458
DINA 30 % à t = 15 jours	0,676	0,680	0,546
DINA 45 % à t = 5 jours	0,531	0,534	0,500
DINA 45 % à t = 10 jours	0,548	0,552	0,728
DINA 45 % à t = 15 jours	0,529	0,534	0,943
DIDP 15 % à t = 5 jours	0,667	0,668	0,104
DIDP 15 % à t = 10 jours	0,705	0,707	0,240
DIDP 15 % à t = 15 jours	0,690	0,692	0,246
DIDP 30 % à t = 5 jours	0,666	0,667	0,180
DIDP 30 % à t = 10 jours	0,626	0,628	0,223
DIDP 30 % à t = 15 jours	0,654	0,656	0,274
DIDP 45 % à t = 5 jours	0,586	0,588	0,290
DIDP 45 % à t = 10 jours	0,613	0,615	0,293
DIDP 45 % à t = 15 jours	0,591	0,592	0,321

Tableau 4: Résultats des essais de lixiviation à 50 °C dans l'eau distillée.

	M_0	M_1	$\frac{\Delta M}{M_0} \times 100$
DOP 15 % à t = 5 jours	0,718	0,718	0,097
DOP 15 % à t = 10 jours	0,689	0,691	0,260
DOP 15 % à t = 15 jours	0,636	0,638	0,298
DOP 30 % à t = 5 jours	0,614	0,615	0,195
DOP 30 % à t = 10 jours	0,640	0,642	0,281
DOP 30 % à t = 15 jours	0,632	0,634	0,300
DOP 45 % à t = 5 jours	0,559	0,560	0,21
DOP 45 % à t = 10 jours	0,619	0,621	0,326
DOP 45 % à t = 15 jours	0,594	0,596	0,420
DIDP 15 % à t = 5 jours	0,756	0,757	0,145
DIDP 15 % à t = 10 jours	0,773	0,774	0,181
DIDP 15 % à t = 15 jours	0,664	0,665	0,255
DIDP 30 % à t = 5 jours	0,635	0,636	0,0629
DIDP 30 % à t = 10 jours	0,594	0,594	0,0841
DIDP 30 % à t = 15 jours	0,643	0,644	0,186
DIDP 45 % à t = 5 jours	0,614	0,615	0,195
DIDP 45 % à t = 10 jours	0,606	0,608	0,240
DIDP 45 % à t = 15 jours	0,581	0,583	0,270
DINA 15 % à t = 5 jours	0,824	0,826	0,254
DINA 15 % à t = 10 jours	0,864	0,866	0,300
DINA 15 % à t = 15 jours	0,865	0,868	0,381
DINA 30 % à t = 5 jours	0,650	0,652	0,353
DINA 30 % à t = 10 jours	0,654	0,656	0,428
DINA 30 % à t = 15 jours	0,636	0,639	0,487
DINA 45 % à t = 5 jours	0,550	0,553	0,435
DINA 45 % à t = 10 jours	0,581	0,584	0,498
DINA 45 % à t = 15 jours	0,588	0,591	0,560

Avec :

M_0 : masse de l'échantillon avant immersion dans le milieu simulateur (g).

M_1 : masse de l'échantillon après immersion dans le milieu simulateur (g).

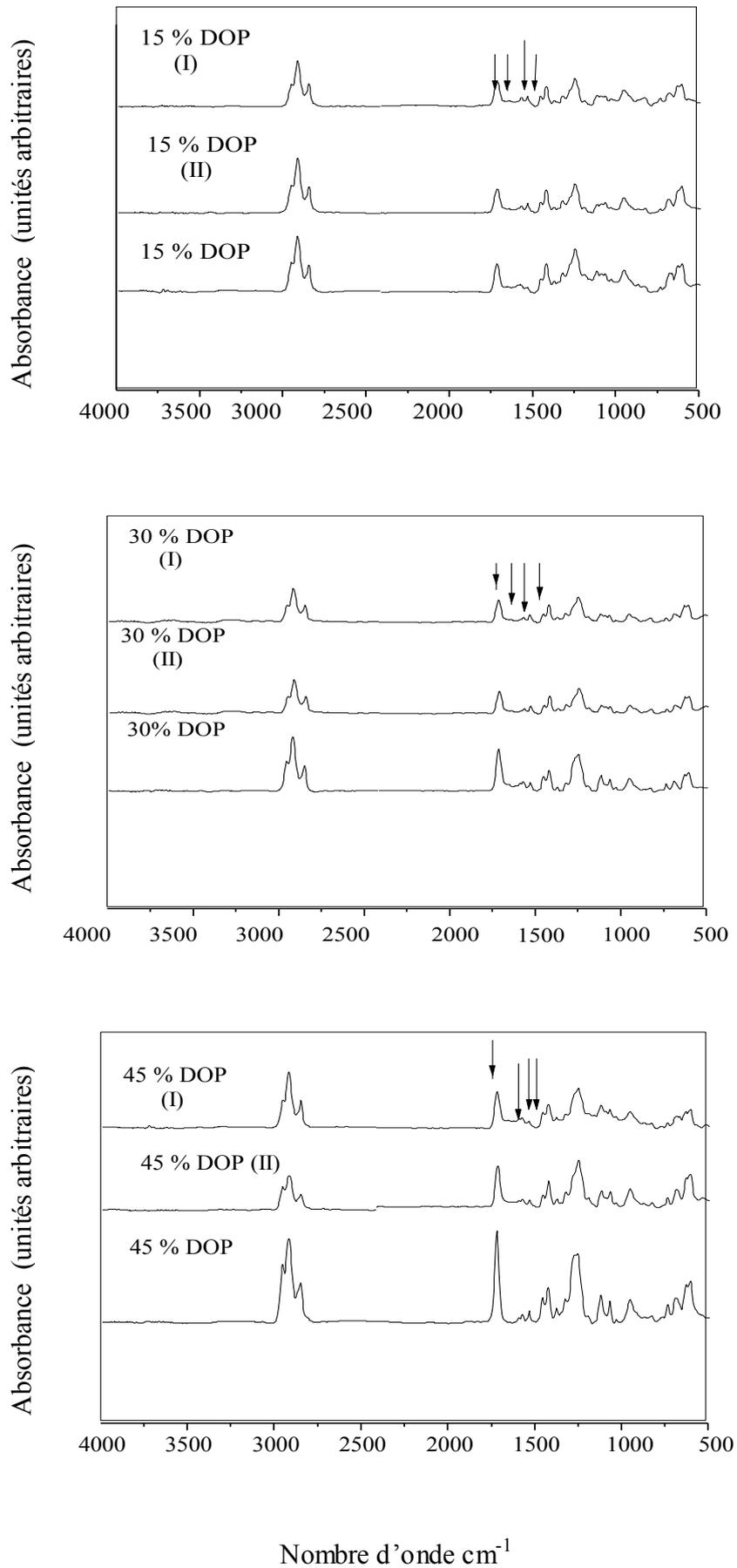


Figure AIII. 1 : Spectres infrarouges des échantillons contenant 15 ; 30 et 45 % de DOP après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

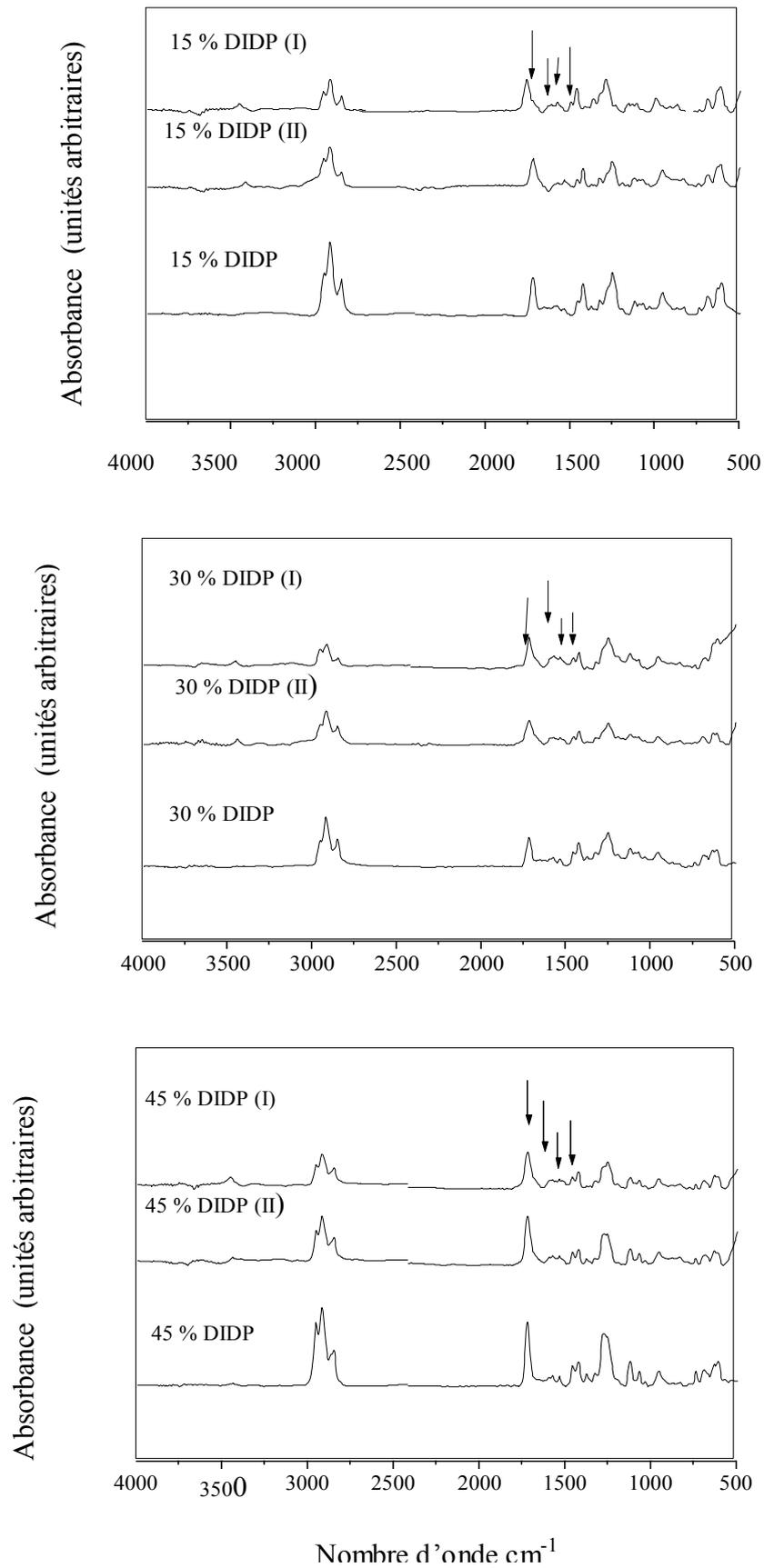


Figure AIII.2: Spectres infrarouges des formulations contenant 15,30 et 45 % de DIDP après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

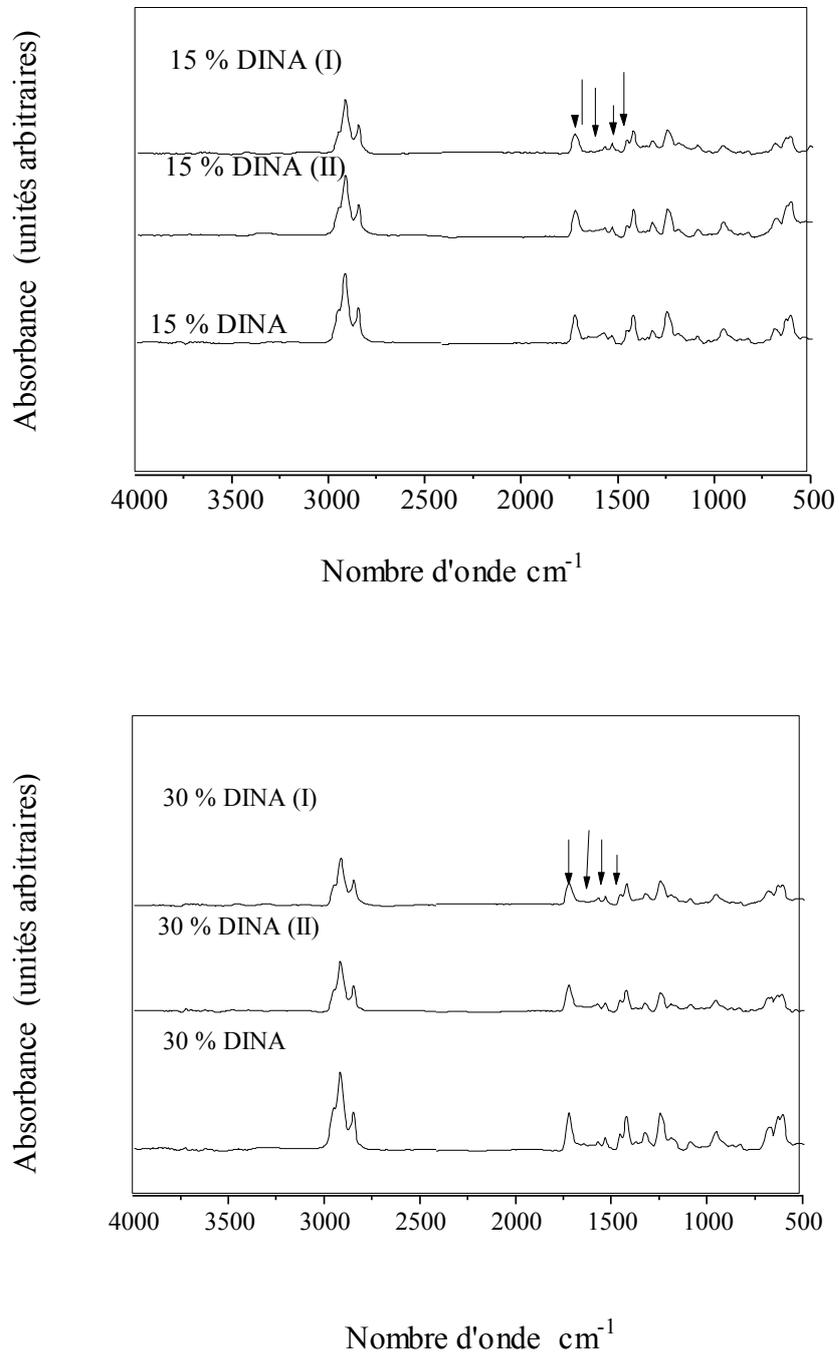


Figure AIII.3: spectres infrarouges des formulations contenant 15,30 et 45 % de DIN après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C

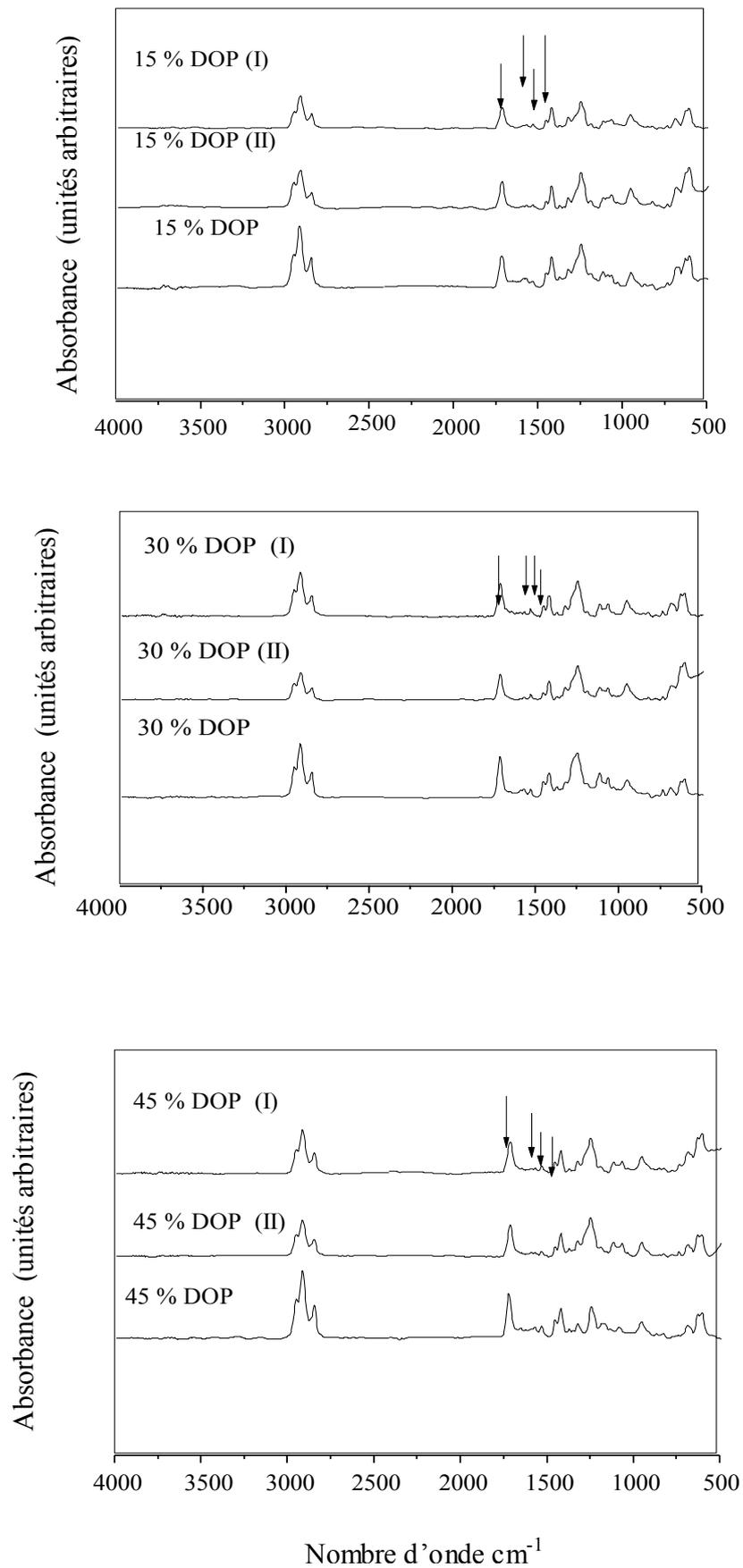


Figure AIII.4 : spectres infrarouges des formulations contenant 15,30 et 45 % de DOP après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50°C.

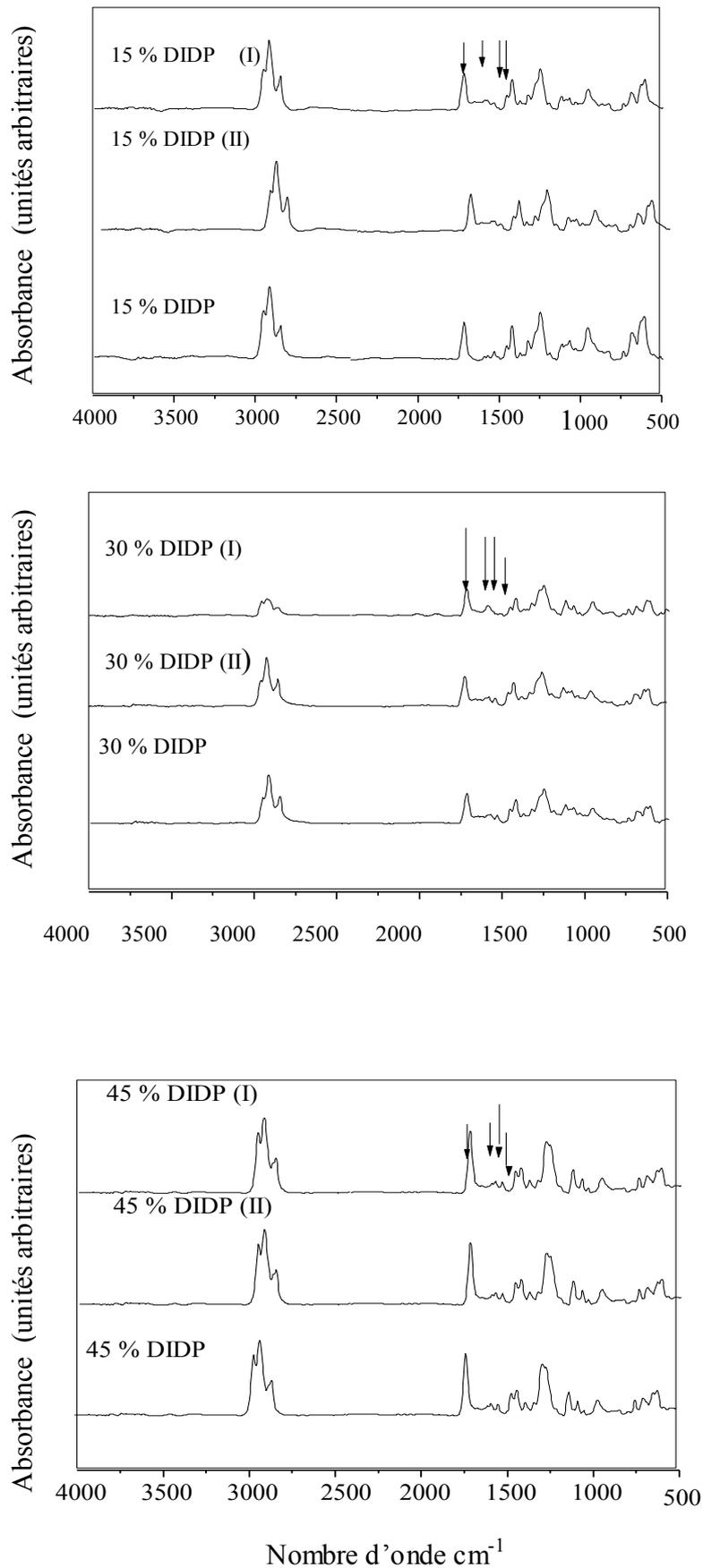


Figure AIII.5 : Spectres infrarouges des formulations contenant 15,30et 45 % de DIIDP après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50°C.

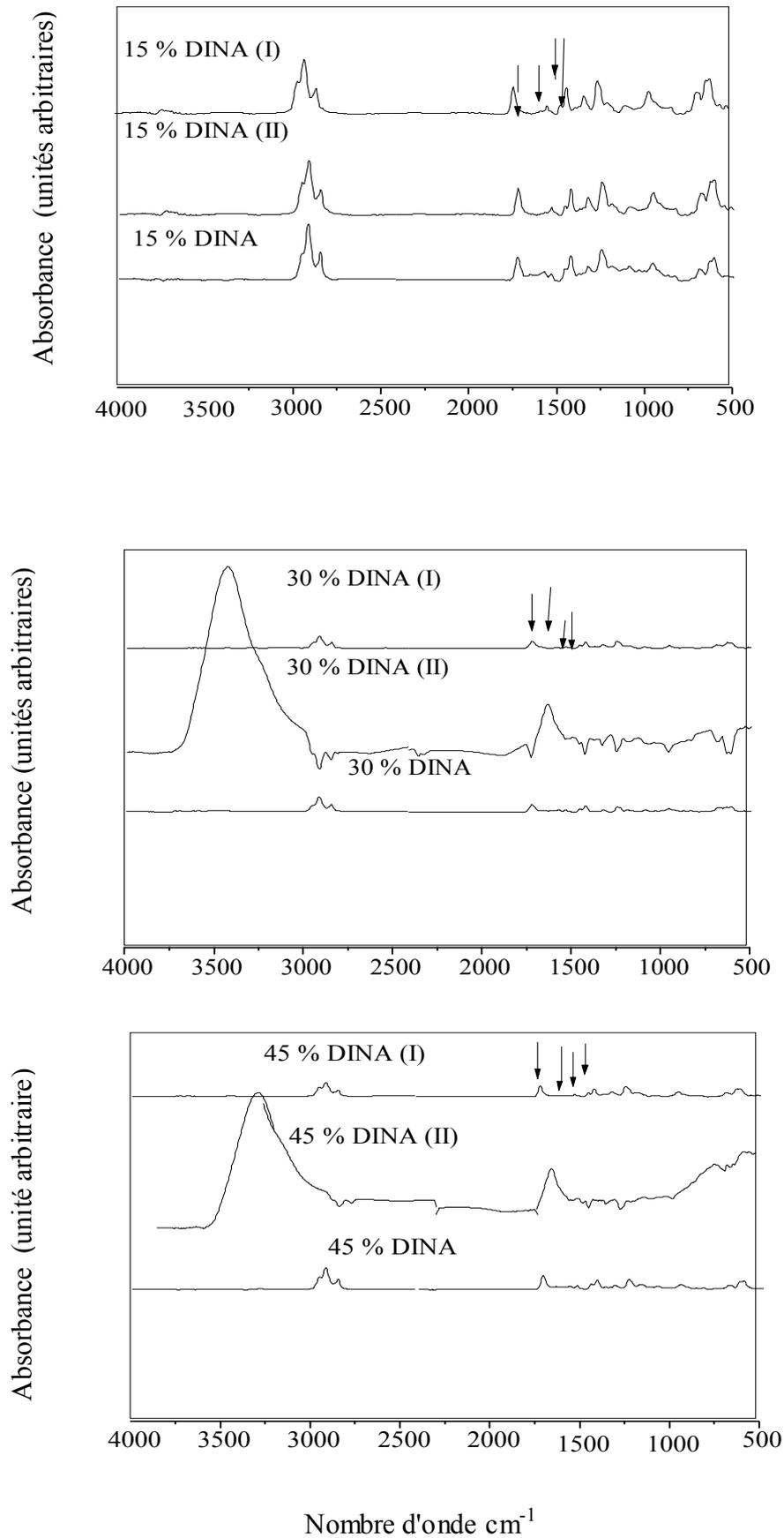


Figure AIII. 6 : spectres infrarouges des formulation contenant 15,30 et 45 % de DINA après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C .

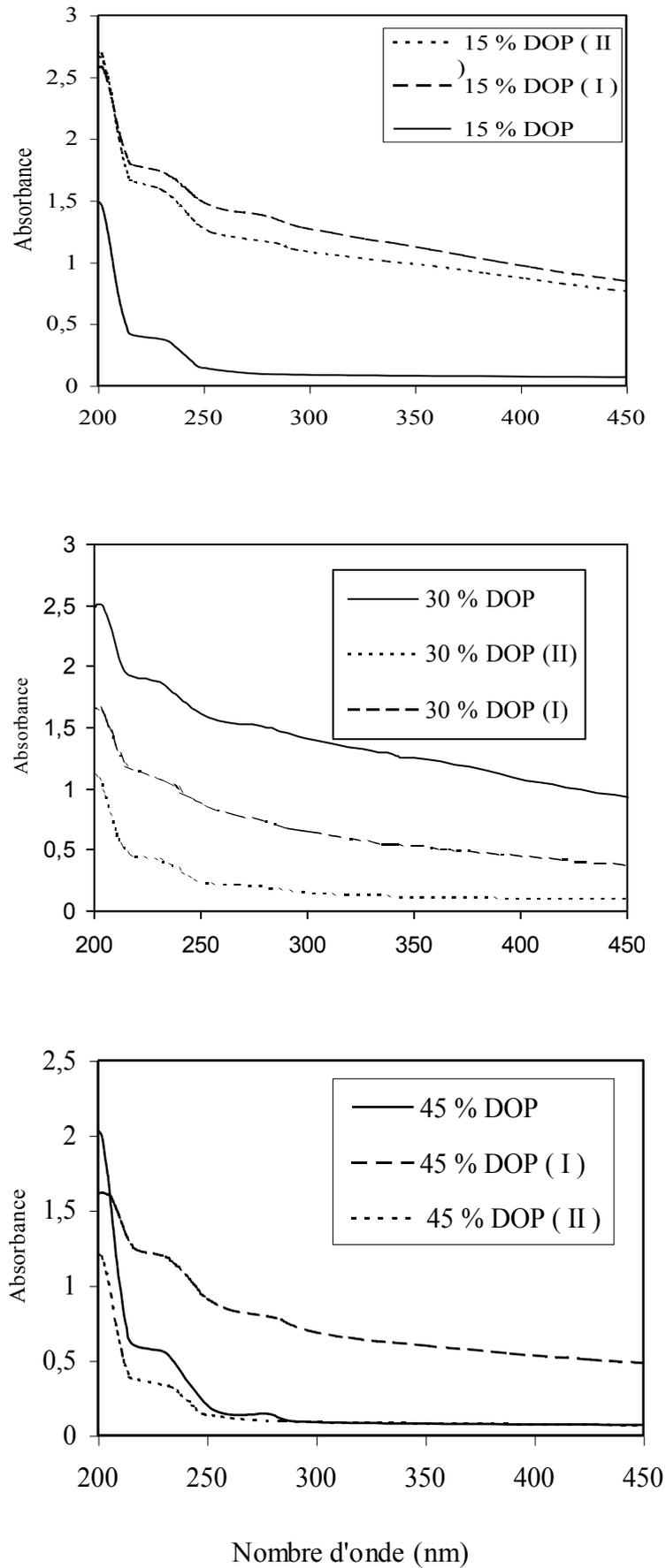


Figure A IV.1 : Spectres UV- visible des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DIDP avant immersion et après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

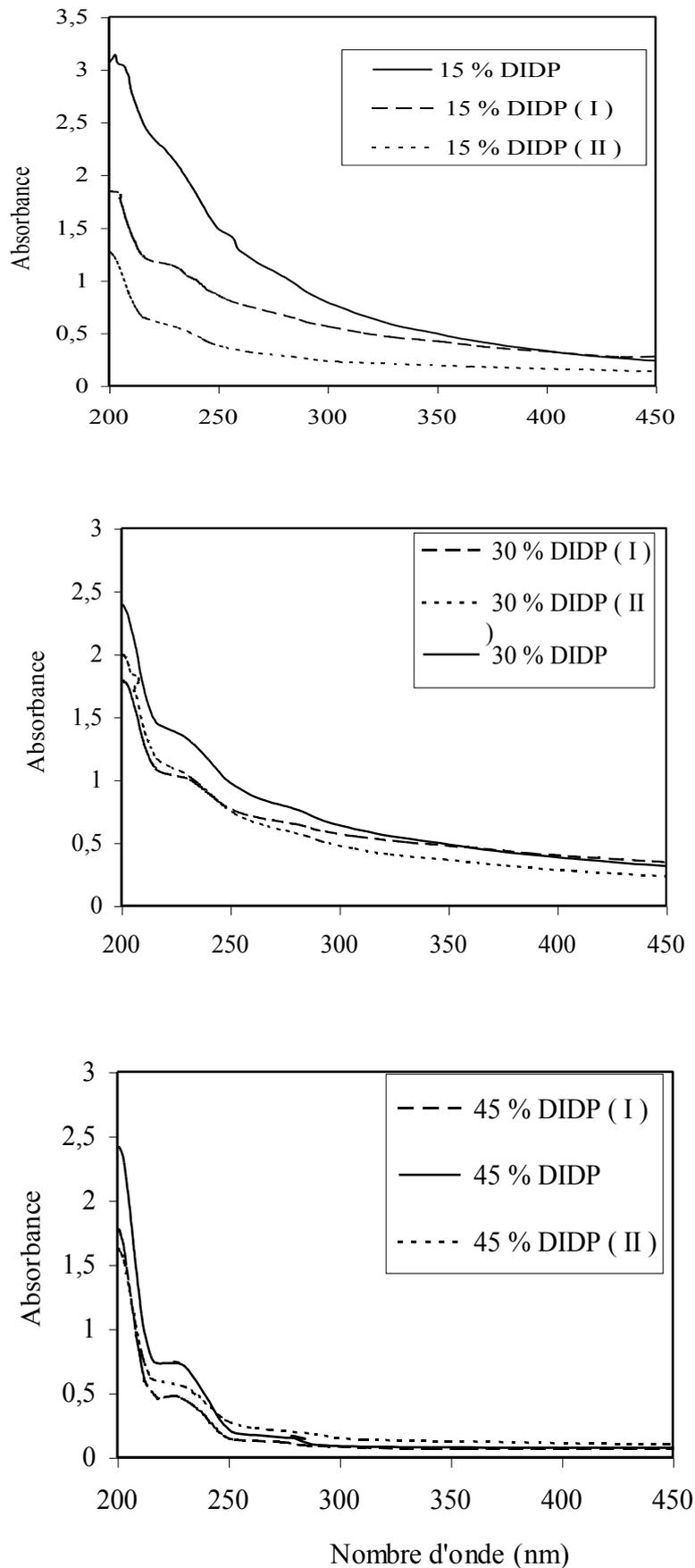


Figure A IV.2 : Spectres UV- visible des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DIDP avant immersion et après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

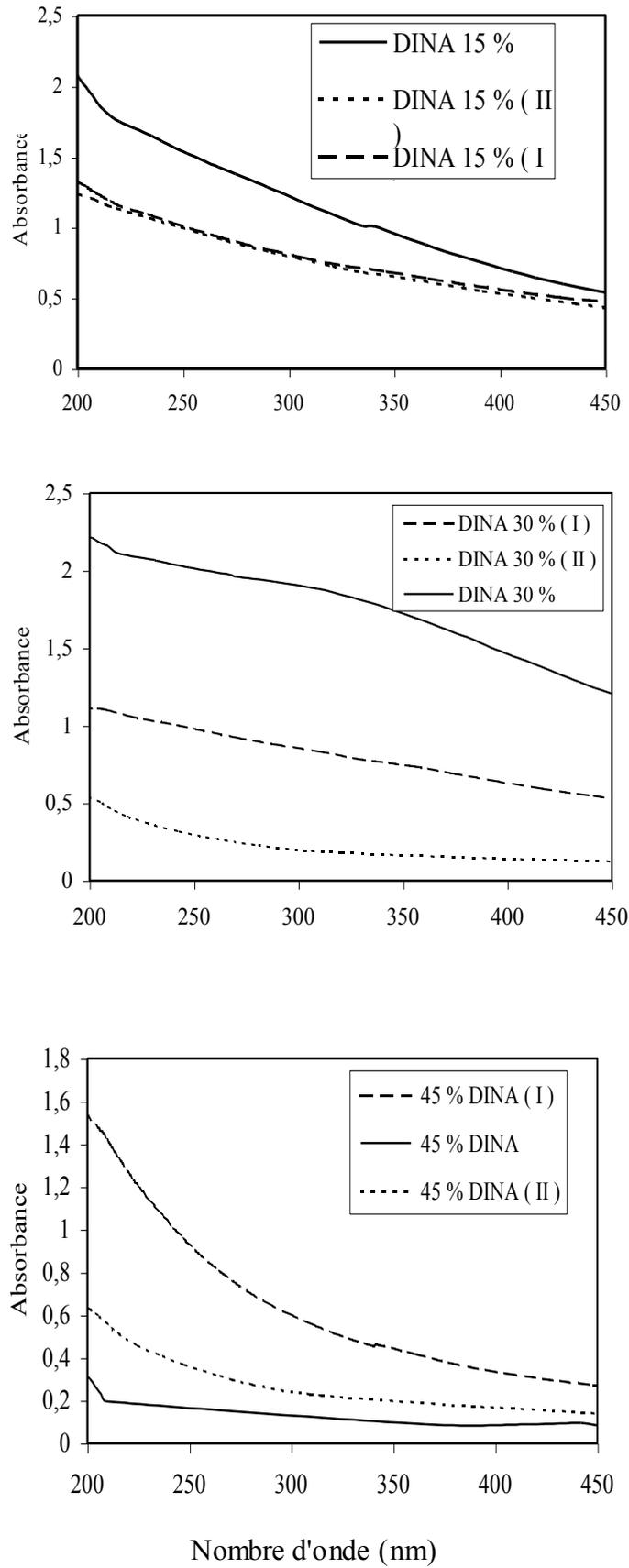


Figure A IV.3 : Spectres UV des formulations contenant 15,30 et 45 % de DIN A avant immersion et après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 C°

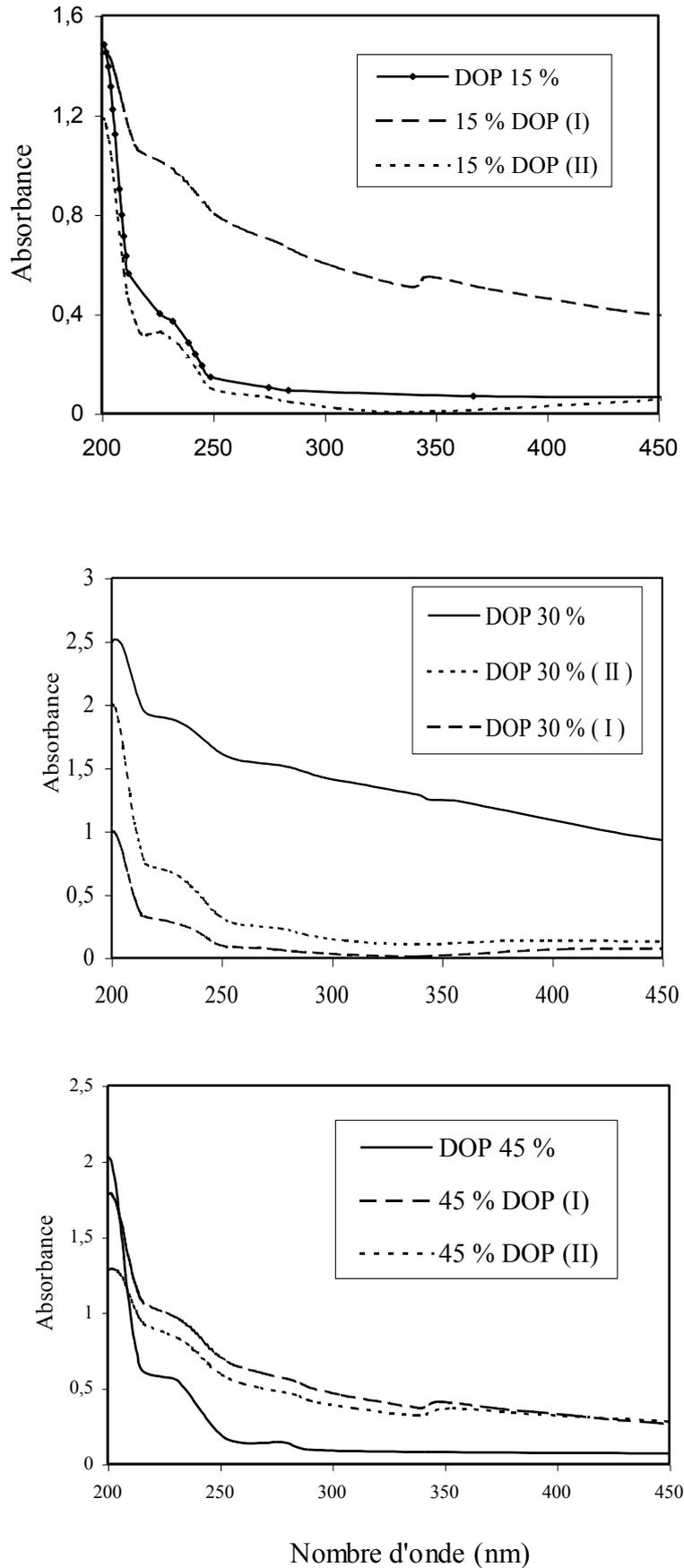


Figure A IV.4 : Spectres UV- visible des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DOP avant immersion et après 15 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C.

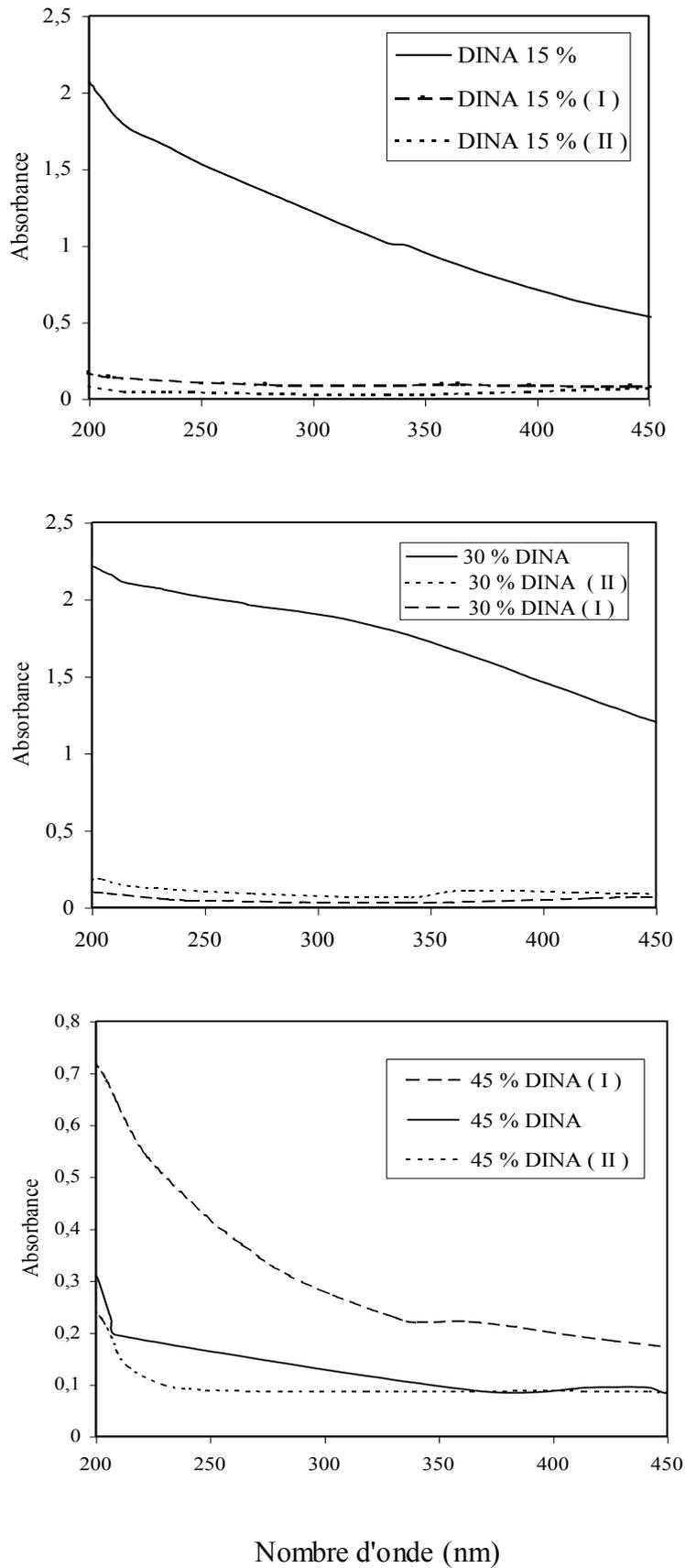


Figure A IV.5 : Spectres UV- visible des formulations contenant 15, 30 et 45 % de DINAs avant immersion et après 15 jours d’immersion dans l’acide acétique (I) et l’eau distillée (II) à 50 C° .

