

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

Ecole Nationale Polytechnique



Département: Génie de l'Environnement

Thèse de Doctorat

Présentée par: *Nadïa GALLOUZE*

Thème

**ETUDE DE VIEILLISSEMENT DU PVC STABILISE A L'HUILE
DE TOURNESOL EPOXYDEE SOUS L'ACTION DE LA
POLLUTION ATMOSPHERIQUE**

Soutenue publiquement le **08 / 03 / 2011** devant le jury suivant:

Président: Monsieur **R. KERBACHI**

Professeur, ENP

Rapporteur: Madame **N. BELHANECHÉ**

Professeur, ENP

Examineurs: Madame **A.SERIER**

Professeur, UMBB. Boumerdes

Monsieur **M.MOUZALI**

Professeur, USTHB

Monsieur **M.ALIQUAT**

Professeur, UMBB. Boumerdes

Monsieur **A. MEKHALDI**

Professeur, ENP

Ecole Nationale Polytechnique
ENP 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger Année universitaire 2010/2011

Sommaire

Résumés en trois langues.....	i
Dédicaces.....	ii
Remerciements.....	iii
Introduction générale	1
Chapitre I	
I.1. Généralités.....	5
I.1.1. Définition.....	5
I.1.2. Historique.....	5
I.1.3. Préparation du CVM.....	5
I.1.4. Préparation du PVC.....	6
I.2. Stabilisation du PVC.....	6
I.2.1. Stabilisants métalliques et costabilisants.....	7
I.2.2. Mode d'action de certains stabilisants et costabilisants.....	8
I.2.2.1. Modes d'action des sels de Ca/Zn.....	8
I.2.2.2. Modes d'action de l'huile de tournesol époxydée	8
I.2.2.3. Modes d'action de l'huile de soja époxydée.....	9
I.3. Autres additifs.....	9
I.4. Propriétés générales du PVC	10
I.4.1. Résines	10
I.4.2. Produits transformés.....	10
I.5. Applications du PVC.....	11
I.6. Dangers et risques pour l'environnement et la santé.....	11
I.7. Vieillissement	12
I.7.1. Vieillissement physique.....	12
I.7.2. Vieillissement chimique.....	13
I.8. Vieillissement photochimique du PVC	14
I.9. Action des polluants atmosphériques.....	16
I.9.1. Action des hydrocarbures	16
I.9.2. Action des oxydes de soufre	17
I.9.3. Action des oxydes azotés.....	17
I.9.4. Action de l'ozone	18

Chapitre II

II.1. Produits utilisés.....	20
II.2. Formulations réalisées.....	21
II.3. Préparation des plaques de PVC	22
II.4. Vieillissement naturel.....	22
II.5. Caractérisation des échantillons vieillis naturellement.....	23
II.5.1. Masse volumique	23
II.5.2. Analyse thermogravimétrique.....	23
II.5.3. Analyse enthalpique différentielle à balayage	24
II.5.4. Dureté shore D	24
II.5.5. Essai de traction.....	24
II.5.6. Purification des échantillons de PVC	24
II.5.7. Analyse UV-visible.....	24
II.5.8. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de transmission.....	25
II.5.9. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en mode ATR.....	25
II.5.10. Analyse de surface par microscope optique.....	25
II.6. Vieillissement artificiel ou accéléré	25
II.7. Caractérisation des échantillons vieillis artificiellement.....	26

Chapitre III

Caractérisation des échantillons vieillis naturellement

III.1. Propriétés d'aspect.....	27
III.2. Evolution de la masse volumique.....	27
III.3. Evolution de la température de transition vitreuse.....	28
III.4. Evolution de la dureté shore D.....	29
III.5. Evolution des propriétés en traction.....	31
III.5.1. Influence du site de vieillissement.....	31
III.5.2. Influence de la teneur en plastifiants.....	36
III.5.3. Influence de l'huile époxydée.....	37
III.6. Analyse par la spectroscopie UV-visible.....	39
III.7. Analyse par la spectroscopie IRTF en mode ATR.....	44
III.7.1. Identification des additifs à partir des différentes formulations.....	44
III.7.2. Etude du phénomène de vieillissement.....	45
III.8. Etude du phénomène de vieillissement par spectroscopie IRTF en mode de transmission.....	53
III.9. Etude de l'aspect morphologique du PVC.....	58

III.10. Etude par analyse thermogravimétrique.....	64
----------------------------------------------------	----

Chapitre IV

Caractérisation des échantillons vieilliss artificiellement

IV.1. Propriétés d'aspect.....	71
IV.2. Evolution de la coloration.....	71
IV.3. Evolution de la masse volumique.....	72
IV.4. Evolution de la température de transition vitreuse.....	73
IV.5. Analyse par la spectroscopie IRTF en mode ATR.....	73
IV.6. Etude du phénomène de vieillissement par spectroscopie IRTF en mode de transmission.....	79
IV.7. Etude de l'aspect morphologique du PVC.....	81
IV.8. Etude par analyse thermogravimétrique.....	85
Conclusion générale.....	88

Références bibliographiques

Annexes

ملخص

محتوى هذا البحث يتمثل في دراسة التزمن الطبيعي و الاصطناعي لمادة (PVC) نصف الصلب و اللين المستقر بزيت عباد الشمس و زيت الصويا على سبيل المقارنة . تم إخضاع عينات من هذه المادة لعوامل طبيعية خارجية لمدة 24 شهر على مستوى محطتين بالجزائر العاصمة حيث كل محطة تتميز بأحد الملوثات الجوية التالية: (أزون و أكسيد الأوزون) مع اقتطاع بعض العينات كل 4 أشهر و لتزمن الاصطناعي لمدة 13 يوم مع اقتطاع بعض العينات على الفترات الزمنية التالية 48, 146, 234 و 304 ساعات.

قمنا بتتبع مستوى التغيير في هذه المادة بدراسة : الخاصة الفيزيائية بقياس الكتلة الحجمية , الخصائص الحرارية باستعمال (DSC) و فقدان الكتلة , الخصائص الميكانيكية باستعمال تجارب الجر و الصلابة , تغيرات بنية البوليمر تتبعناها باستعمال التحاليل الطيفية تحت الحمراء (IRTF) و فوق البنفسجية-المرئية.

النتائج المحصل عليها أظهرت أن كل الخصائص المعتبرة تأثرت و مفعول الأزون مع أكسيد الأوزون معًا ضار. من جهة أخرى, وجد أن زيت عباد الشمس لديه نتائج متشابهة مع زيت الصويا.

كلمات مفاتيح: بولي فنيل كلوريد (PVC), تزمن طبيعي , تزمن اصطناعي, التلوث الجوي , خصائص ميكانيكية , خصائص حرارية, تحاليل طيفية.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du vieillissement naturel et artificiel du PVC semi-rigide et plastifié stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE) et à l'huile de soja époxydée (HSE) à titre de comparaison. Afin d'étudier le vieillissement naturel, des plaques de PVC ont été exposées au niveau de deux sites à Alger dont les teneurs en polluants (NO_2 et O_3) sont connues durant 24 mois. Des prélèvements ont été effectués tous les quatre mois. L'étude de vieillissement artificiel a été réalisée dans une enceinte de vieillissement. Des prélèvements ont été effectués au bout de 48, 146, 234 et 304 heures. Les échantillons vieillis ont ensuite été caractérisés.

L'évolution de la masse volumique, de la température de transition vitreuse, de la perte de masse par analyse thermogravimétrique de 100 à 550°C, des propriétés mécaniques (en traction et dureté) et de la morphologie a été suivie en fonction du temps. Les modifications de structure du polymère ont été analysées par spectroscopie (IRTF) et UV-visible.

Les résultats obtenus ont montré que toutes les propriétés considérées sont affectées et que l'effet combiné de O_3 et NO_2 est le plus nocif. Par ailleurs, il a été trouvé que l'HTE présente des performances comparables à celles de l'HSE.

Mots clés: PVC, vieillissement naturel, vieillissement artificiel, pollution atmosphérique, propriétés mécaniques, propriétés thermiques, analyses spectroscopiques.

Abstract

The aim of this work is to study the natural and artificial ageing of rigid and plasticized PVC stabilized with epoxidized sunflower oil (ESO) and epoxidized soya bean oil (ESBO) as comparison. For that purpose, PVC samples were exposed in Algiers (hot, Mediterranean climate) in two sites where the concentration of atmospheric pollutants (NO_2 and O_3) is known for two years.

Samples were taken off every four months for the natural ageing, and after 48, 146, 234 and 304 hours for artificial ageing. Then the aged samples were characterized.

The evolution of density, glass transition, loss mass by thermogravimetric analysis from 100°C to 550°C, mechanical properties (tensile and hardness) and morphology, was followed as a function of the time. The structural modifications of polymer were analyzed by (IRTF) and UV-visible spectroscopies.

The obtained results showed that all the considered properties are affected and the effect of O_3 with NO_2 is more harmful. On the other hand, it was found that the HTE presents comparable performances to those of ESBO.

Keywords: PVC, natural ageing, artificial ageing, atmospheric pollution, mechanical properties, thermal properties, spectroscopic analysis.



DEDICACES

A mes très chers parents

A mes frères

A la mémoire de mon grand père

A mes grands-parents

A tous mes amis (es)



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 à Madame N.BELHANECHÉ, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, qui m'a guidée tout au long de ce travail et qui a été toujours disponible, sans oublier sa gentillesse et son soutien permanent.

Je tiens à remercier monsieur R. KERBACHI, Professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime mes profonds remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail : madame A.SERIER, Professeur à l'UMBB, monsieur M.ALIOUAT, Professeur à l'UMBB, monsieur M. MOUZALI, Professeur à l'USTHB, ainsi que monsieur A.MEKHALDI, professeur à l'ENP.

Je remercie vivement madame S.COMMEREUC, Professeur et Directrice de l'école de chimie de Clermont Ferrand pour l'accueil et les moyens mis à ma disposition lors de mon séjour.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe de la société CABEL (Gué de Constantine) pour toute l'aide qu'elle m'a fournie pendant la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement toute l'équipe de CATEL et spécialement Monsieur Y. ALLOUCHE, Ingénieur au laboratoire pour son aide et ses conseils précieux.

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.

INTRODUCTION GENERALE

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère très présent dans notre vie quotidienne car l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages.

Le PVC est présent dans tous les secteurs économiques: bâtiment (57 % pour l'Union européenne), emballage, électricité, électronique, biens de consommation, santé, transports. C'est la troisième matière plastique employée dans le monde (20 % de la consommation mondiale totale des plastiques, soit de l'ordre de 28 millions de tonnes) [1]. Le PVC est le second thermoplastique le plus utilisé après le PE de par son rapport qualité/prix extrêmement performant, la diversité des propriétés qu'il confère, et sa durabilité [2]. Il est fabriqué à partir de deux matières naturelles: le pétrole, qui apporte le carbone, et le sel, qui apporte le chlore [3]. Il comporte 57% en masse du chlore issu du sel marin donc d'une ressource pratiquement inépuisable.

A l'état pur, sous forme de poudre blanche, les PVC homo et copolymères ne sont pas directement utilisables dans les machines de mise en forme. Il est nécessaire de leur adjoindre des additifs dont la nature et la teneur dépendent des caractéristiques des objets finis que l'on devra fabriquer et des types de machines nécessaires à la fabrication de ces objets. On peut réaliser en PVC une très grande variété d'objets finis qui pourront être rigides, semi-rigides, souples, opaques, translucides, transparents, mats, brillants, résistants au feu, aux intempéries, etc. Pour ce faire, on ajoute au polymère des stabilisants, lubrifiants, pigments, charges, ignifugeants, d'autres polymères modifiant la résilience, la thermorésistance, des polymères facilitant la mise en œuvre... [4].

Le problème majeur du PVC est sa dégradation sous l'action de certains paramètres soit externes tels que le rayonnement UV, l'oxygène..., soit internes tels que sa mise en œuvre où les températures sont élevées, sous contrainte mécanique,... Afin de retarder ou de minimiser ce problème on incorpore des stabilisants. Les principales actions des stabilisants sont les suivantes [5]:

- Contre la chaleur: ils sont utilisés universellement en raison de la protection qu'ils assurent lors des opérations de mise en œuvre, les proportions étant croissantes en fonction des conditions d'utilisation;
- Contre le rayonnement UV: pour toutes les pièces utilisées à l'extérieur;

INTRODUCTION GENERALE

- Contre l'oxydation: pour limiter les effets de la thermo oxydation.

La dégradation thermique du PVC [6-9] ainsi que sa photo oxydation [10] ont été largement étudiées dans la littérature. Le vieillissement naturel et/ou artificiel du PVC [11, 12] a été étudié également, mais peu d'auteurs ont étudié son vieillissement naturel sous l'action des polluants atmosphériques [13]. C'est l'un des objectifs de ce travail.

Par ailleurs, les stabilisants au plomb sont certainement les plus anciens et toujours les plus utilisés de par le monde. Ils sont généralement sous forme solide et souvent composés d'un mélange de plusieurs structures. Leur grande utilisation est due à leurs principaux avantages tels que: excellente efficacité dans un domaine très large de conditions de transformation (grande stabilité thermique intrinsèque) ; coût/performance relativement faible ; caractère très lubrifiant permettant de formuler le PVC de façon plus simple ; grande résistivité électrique, ce qui rend les stabilisants au plomb indispensables dans les applications de gaines électriques ; effet pigmentaire important permettant une bonne tenue du PVC aux UV.

Toutefois, ils présentent aussi des inconvénients comme le fait qu'ils ne peuvent pas être utilisés dans les applications transparentes (opacifiant) et alimentaires (toxicité aiguë); ils sont souvent pulvérulents, ce qui peut poser des problèmes de manutention [14]; le plomb est persistant et certains composés à base de plomb s'accumulent dans certains organismes [15]. Le plomb est toxique quand il est absorbé par le corps. Il est bien connu qu'il peut interagir avec les biomolécules, ce qui constitue une préoccupation de santé majeure. Les effets toxiques du plomb proviennent de sa participation dans des interactions avec des enzymes et des acides nucléiques, où l'inhibition de la voie biochimique constitue souvent la source d'aberrations physiologiques symptomatiques [16, 17]. Les dérivés du plomb subissent depuis des années une très forte pression environnementale. La directive 67/548/ CE considère la plupart des composés à base de plomb et de cadmium comme toxiques pour l'homme et l'environnement [18].

C'est ce qui a conduit les chercheurs à développer de nouveaux stabilisants non toxiques en remplacement de ceux à base de métaux lourds et de substances toxiques, tout en gardant les mêmes performances. C'est dans ce cadre que rentre notre étude.

Dans ce présent travail, on a procédé à l'étude du vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique.

L'huile de tournesol est une ressource renouvelable qui a été modifiée par époxydation [19]. Cette dernière est utilisée comme additif (stabilisant thermique et plastifiant) non toxique et

INTRODUCTION GENERALE

respectueux de l'environnement dans les formulations polymériques et spécialement le polychlorure de vinyle [13, 20-22].

Dans cette étude, l'HTE a été utilisée comme co stabilisant en association avec des sels métalliques qui sont les stéarates de Zn et de Ca. Afin d'étudier les performances à long terme de ce système stabilisant, on a procédé à un vieillissement naturel et un vieillissement artificiel.

L'objectif des essais de vieillissement est l'étude du comportement des polymères vis-à-vis de certains agents afin d'évaluer leur durabilité.

Pour ce faire trois formulations ont été préparées :

- Formulation I: c'est une formulation semi-rigide stabilisée à l'HTE et contenant 20% de plastifiant dioctyl phtalate (DOP);
- Formulation II: c'est une formulation plastifiée stabilisée à l'HTE et contenant 40% de DOP
- Formulation III: c'est une formulation plastifiée stabilisée à l'huile de soja époxydée commerciale (HSE) et contenant 40% de DOP. Cette formulation a été utilisée à titre de comparaison.

Le vieillissement naturel a été réalisé à Alger dans deux sites qui diffèrent par leur teneur en polluants atmosphériques [23] :

- Site I, situé à Ben Aknoun, ce site est caractérisé par des teneurs élevées en ozone et en NOx et une faible teneur en monoxyde de carbone, les teneurs annuelles moyennes sont respectivement, de l'ordre de: $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $37\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,53\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Site II, situé à Bab El Oued, ce site est caractérisé par des teneurs élevées en NOx et une faible teneur en monoxyde de carbone, les teneurs annuelles moyennes sont respectivement, de l'ordre de: $17\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,53\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les échantillons de PVC ont été exposés pendant 24 mois au niveau des sites I et II. D'autres ont été gardés dans une ambiance interne comme témoins. Le vieillissement artificiel ou accéléré a été réalisé dans une enceinte de vieillissement où certaines conditions ont été fixées. Pour cela, des plaques de $2 \times 5\text{cm}$ ont été utilisées.

Les prélèvements ont été effectués tous les quatre mois pour le vieillissement naturel et au bout de 48, 146, 234 et 304 heures pour le vieillissement artificiel.

Les échantillons vieillis ont été caractérisés par différentes techniques qui sont:

- l'essai de traction (allongement et contrainte à la rupture)
- l'essai de dureté

INTRODUCTION GENERALE

- la mesure de la masse volumique
- l'analyse enthalpique différentielle (température de transition vitreuse)
- l'analyse thermogravimétrique (perte de masse)
- la spectroscopie UV-visible
- la spectroscopie IRTF en mode ATR et en mode transmission
- l'analyse de surface par microscopie optique

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres:

Le chapitre I comporte des généralités sur le PVC, sa stabilisation et son vieillissement.

Le chapitre II présente la méthodologie expérimentale adoptée.

Les chapitre III et IV regroupent, respectivement, les résultats obtenus en vieillissement naturel et artificiel et leur discussion.

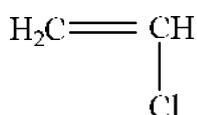
Enfin, une conclusion générale est donnée.

I.1. Généralités

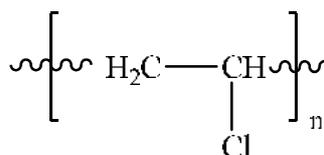
I.1.1. Définition

Le PVC, de l'appellation anglaise "Poly Vinyl Chloride", est le symbole international du poly chlorure de vinyle. Selon la nomenclature de l'IUPAC (international union of pure and applied chemistry) son nom est poly (1- chloroéthylène) [24- 27]. Le PVC est un polymère synthétique qui est constitué par l'addition répétitive de chlorure de vinyle monomère (CVM).

Les formules développées du CVM et du PVC sont:



Chlorure de vinyle



Polychlorure de vinyle

I.1.2. Historique

L'historique du PVC se résume dans les principales dates suivantes:

- En 1835, le chimiste français Henri Regnault a obtenu le poly (chlorure de vinyle), par action de la potasse sur le 1, 2-dichloroéthane en présence de la lumière solaire [28].
- En 1913, F.Klatte a eu les premiers brevets [29].
- En 1931, première fabrication industrielle du PVC [29].
- Vers 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages alimentaires ou non [30].

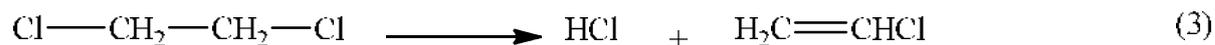
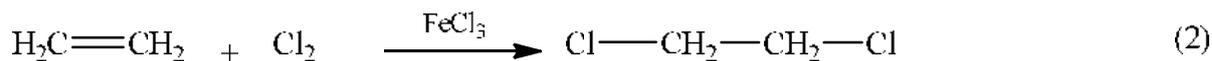
I.1.3. Préparation du CVM

Le chlorure de vinyle monomère est un gaz incolore, $T_{\text{eb}} = -14^\circ\text{C}$, extrêmement toxique, qui peut être produit par addition de HCl sur l'acétylène selon la réaction suivante [31] :

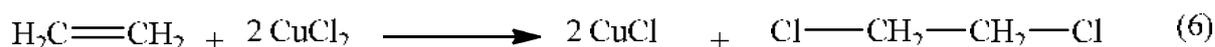
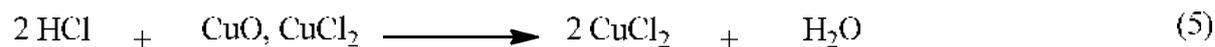
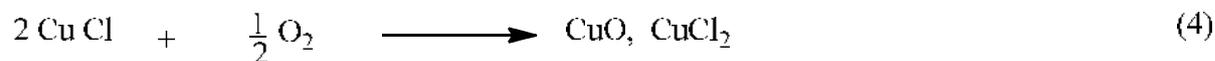


mais les méthodes les plus utilisées à l'heure actuelle sont:

- ☒ La chloration directe de l'éthylène par addition électrophile catalysée par FeCl_3 suivie d'une pyrolyse du 1, 2-dichloroéthane



☒ L'oxychloration de l'éthylène, catalysée par CuCl_2



I.1.4. Préparation du PVC

La synthèse du PVC est réalisée par voie radicalaire au moyen d'initiateurs appropriés [1] tels que les peroxydes organiques ou inorganiques, les hydroperoxydes organiques, les azoïques aliphatiques, les peresters qui peuvent sous l'action de la température ou du rayonnement générer des radicaux libres de polymérisation [32].

Le polychlorure de vinyle est obtenu par la polymérisation du chlorure de vinyle selon trois procédés qui ont une influence sur la morphologie de la poudre obtenue [33]:

- ☒ **Procédé en masse** où le réacteur est chargé de monomère liquide sous pression avec un amorceur radicalaire (peroxyde par exemple); au cours de la polymérisation le chargement passe de l'état liquide à l'état de poudre, avec un stade intermédiaire de consistance yaourt;
- ☒ **Procédé en émulsion** dans l'eau qui fournit un latex utilisé tel quel ou coagulé (séparation de l'eau); les particules ont une dimension de l'ordre de 10 μm ;
- ☒ **Procédé en suspension (et microsuspension)** dans l'eau; il fournit après séchage des poudres de granulométrie analogue à celle du procédé en masse (130 μm), mais qui contiennent les agents de suspension utilisés pour la polymérisation.

I.2. Stabilisation du PVC

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ d'HCl qui catalyse lui-même la réaction (réaction autocatalytique). Il y a déhydrochloruration intermoléculaire du polymère donnant lieu à la formation de structures polyéniques conjuguées et à l'apparition d'une coloration jaune puis brune, progressivement.

La poursuite intermoléculaire de la déhydrochloruration provoque une réticulation des chaînes entre elles, conduisant à l'obtention d'un produit charbonné infusible [1].

Les scissions de chaînes à des positions quelconques des macromolécules peuvent se produire sous l'effet de contraintes thermiques ou thermo oxydantes, mais aussi sous l'action de radiations. Elles peuvent être suivies de réactions de réticulation ou de cyclisation [34].

La dégradation thermomécanique (se produisant principalement pendant la mise en œuvre) et le vieillissement climatique du PVC nécessitent l'utilisation de stabilisants. Ces derniers sont incorporés au polymère lors de la phase de mélangeage précédant la mise en œuvre. Ils peuvent s'utiliser seuls ou en combinaison, en quantités généralement faibles (quelques pour cent) [35].

Les stabilisants assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou par le rayonnement solaire ; donc, quand ils sont utilisés dans les plastiques, on peut les classer en stabilisants thermiques, antioxydants et stabilisants à la lumière UV.

Les stabilisants thermiques empêchent la dégradation du polymère durant la courte période de mise en forme à température élevée (150 à 300°C) et protègent le matériau contre le vieillissement lent pendant de longues périodes aux températures de service [36].

Les principales fonctions des stabilisants du PVC sont [14]:

- Le blocage des chlores labiles (empêcher la formation d'HCl et de doubles liaisons et globalement ralentir la déhydrochloruration).
- L'absorption du HCl libre et l'inhibition de la catalyse de la déhydrochloruration.
- Le blocage des polyènes conjugués et la diminution de la coloration du PVC.
- Le blocage des radicaux responsables de l'oxydation du polymère
- L'inhibition de tout type de résidus pro dégradants présents initialement dans le polymère.

Il existe aujourd'hui sur le marché trois grandes familles principales de stabilisants du PVC [14]:

- Les stabilisants à base de plomb
- Les organoétains
- Les métaux mixtes

Dans cette partie on s'intéressera uniquement aux stabilisants métalliques et costabilisants.

I.2.1. Stabilisants métalliques et costabilisants

Les stabilisants métalliques qui bloquent la croissance des polyènes font partie de la classe des stabilisants thermiques primaires [36]. Ces derniers sont des sels minéraux ou organiques de métaux (Ba, Ca, Zn, Sn, Pb) ou des composés organiques (époxydes, organo stanniques..).

Les métaux lourds toxiques comme le cadmium ou le plomb sont moins utilisés pour des raisons environnementales (le cadmium est maintenant interdit); ainsi les formulations à base de stéarates de Ca-Zn tendent à les remplacer [36].

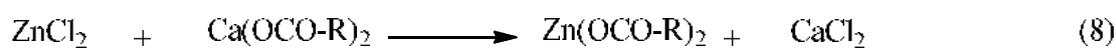
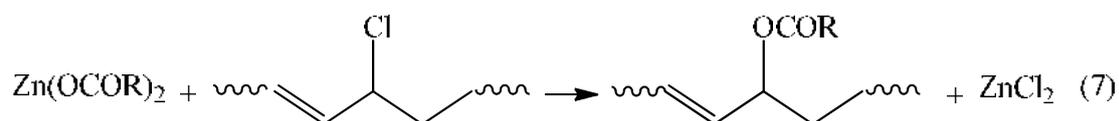
Ils sont en général utilisés en mélanges avec des costabilisants tels que l'huile de tournesol époxydée, l'huile de soja époxydée, etc.

Les stabilisants réagissent selon plusieurs mécanismes comme: la substitution des atomes de chlores instables au niveau des sites actifs, ce qui bloque le processus de déhydrochloruration, et/ou la réaction avec l'HCl formé pendant la dégradation [37-39].

I.2.2. Mode d'action de certains stabilisants et costabilisants

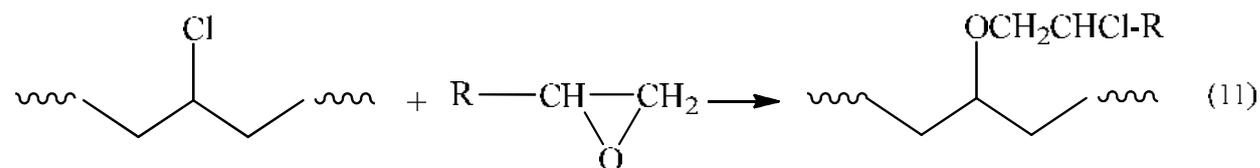
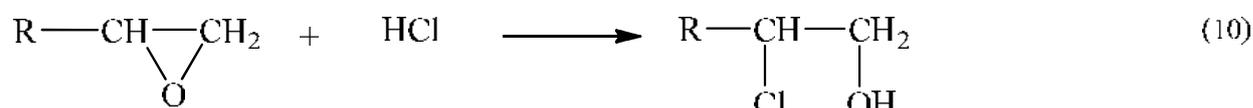
I.2.2.1. Mode d'action des sels de Ca/Zn

L'action des sels de Ca/Zn sur le PVC se fait selon les réactions suivantes [37-39]:



I.2.2.2. Mode d'action de l'huile de tournesol époxydée

L'effet de stabilisation de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC peut être considéré comme résultant de la réaction facile de l'HCl avec le groupe époxy (réaction 10) ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique.



Les réactions de substitution des chlores allyliques instables du PVC par les groupes esters provenant des carboxylates métalliques (réaction 7) et les groupes éthers provenant de l'HTE (réaction 11) fournissent une explication aux effets stabilisants de l'HTE utilisée en combinaison avec les carboxylates métalliques. Les effets de ces deux réactions limitent le départ d'HCl en chaîne, ce qui provoque la formation de courtes séquences polyénique [40].

I.2.2.3. Mode d'action de l'huile de soja époxydée

L'huile de soja époxydée a les mêmes modes d'action que l'huile de tournesol époxydée.

I.3. Autres additifs

En plus des stabilisants, les résines de PVC nécessitent, pour leur mise en œuvre et l'obtention des propriétés particulières de l'objet fini ou du matériau semi-fini, l'adjonction d'autres adjuvants [1].

❖ Plastifiants

Le plastifiant est une substance de volatilité faible ou négligeable [41]. Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser la température de transition vitreuse du PVC et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc à température ambiante [42]. Les plastifiants les plus communément utilisés sont les esters phtaliques (diisooctyle, dibutyle...), phosphoriques et de diacides linéaires dérivés d'acides dicarboxyliques...[1, 42].

❖ Lubrifiants

Il existe deux grandes familles de lubrifiants:

- Lubrifiants externes: leur action vise à combattre les frottements sur les parois métalliques des outillages en facilitant le glissement de la matière plastique et en évitant les collages sur ceux-ci, ils sont peu compatibles avec le polymère, on utilise généralement des paraffines et des cires de polyéthylène.
- Lubrifiants internes: leur action consiste à réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et risquent d'entraîner sa dégradation thermique; ces lubrifiants compatibles avec le PVC pour éviter toute migration hors du polymère sont dérivés des alcools et esters d'acides gras, souvent de l'acide stéarique [42].

I.4. Propriétés générales du PVC

Il est nécessaire de distinguer les propriétés des résines (PVC sans adjuvants) et celles des produits transformés (matériaux et objets) [1].

I.4.1. Résines

Les résines de PVC se présentent sous forme de poudres blanches généralement inodores et insipides [1].

Les résines de PVC les plus commercialisées ont des valeurs du nombre K (ou K-wert) comprises entre 50 et 80, ces dernières correspondent sensiblement à des masses molaires moyennes, en nombre M_n , d'environ 20000 à 35000 et, en poids M_p , d'environ 57000 à 100000.

La masse volumique mesurée par écoulement libre se situe, généralement, entre 0,35 et 0,65 g/cm^3 . Après tassement, sa valeur oscille entre 0,45 et 0,75 g/cm^3 [1].

La teneur en matières volatiles exprimée en pour cent massique (parfois en pour mille), est en général, inférieure ou égale à 0,3 %. Les traces de monomère résiduel font également partie des matières volatiles. Une teneur en matières volatiles trop élevée peut être cause de porosités ou de microbulles dans les objets [1].

I.4.2. Produits transformés

- Le PVC est un polymère amorphe [43], présentant une très faible cristallinité (de l'ordre de 7%) [25], dont la masse volumique est de: 1,19 à 1,35 g/cm^3 pour le PVC plastifié et 1,38 à 1,41 g/cm^3 pour le PVC rigide [44].

- Le PVC présente une bonne rigidité à température ambiante ainsi qu'une excellente résistance à l'abrasion. Il présente, par contre, une certaine fragilité au froid, notamment une fragilité au choc à température inférieure à -10°C . Dans le cas de PVC plastifié, le seuil de température où apparaît cette fragilité peut être abaissé [25].

- Le PVC présente une température de transition vitreuse entre 75 et 80°C ; à température ambiante, il est donc rigide mais devient caoutchouteux au-delà de 90°C . L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse et permet de proposer un PVC souple à température ambiante [25].

- La résistance du PVC non plastifié aux produits chimiques (acides, alcools, solvants, hydrocarbures aliphatiques) est bonne; il est cependant sensible aux hydrocarbures chlorés ou aromatiques. Il est sensible aux ultraviolets contre lesquels il doit être protégé par la formulation. C'est un bon isolant électrique, mais bien qu'au feu il ne se consume que difficilement, le fait

qu'il libère de l'acide chlorhydrique dans ces conditions ne l'autorise pas pour certaines installations sensibles à la corrosion [33].

La résistance du PVC plastifié aux agents chimiques est sensiblement moindre: elle varie en fonction du type de plastifiant et de la quantité incorporée dans le mélange [45].

1.5. Applications du PVC

L'utilisation du PVC est très variée, on le trouve :

- Dans le domaine pharmaceutique, où il est très largement utilisé pour les emballages de dragées, pilules, suppositoires [46].
- Dans la quincaillerie, les ampoules électriques, les pièces détachées diverses (automobile, électrique), les briquets jetables et divers articles de mercerie [46], les cartes de téléphone [47].
- Les principales applications du PVC se trouvent dans le secteur de la construction où il représente 65% des matières plastiques utilisées à cause de sa durée de vie qui est supérieure à 40 ans; les principaux produits sont les profilés de fenêtres, les châssis, les revêtements de sol ... [2].

1.6. Dangers et risques pour l'environnement et la santé

- Le PVC peut former un mélange explosif avec l'air lorsqu'il est à l'état poudreux [18].
- A température plus élevée, ou lorsque la matière stationne trop longtemps dans les presses, il y a un début de décomposition et dégagement de produits volatils: hydrocarbures aliphatiques et aromatiques légers, des composés oxygénés (alcools, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques) ainsi que le chlorure d'hydrogène HCl [18].
- Le chlorure de vinyle se décompose vers 450 °C en formant de l'acétylène. En brûlant, il donne de l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique plus des traces de dichlorure de carbonyle. A chaud et en présence d'eau, il peut corroder le fer et l'acier [18].
- Le chlorure de vinyle est un gaz très inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air [18].
- Le chlorure de vinyle, à haute dose, provoque vertiges, somnolence, perte de connaissance et mort. En exposition continue, il provoque des atteintes osseuses et cutanées, une gêne abdominale, des nausées, une anorexie et des atteintes du foie et de la rate. Le chlorure de vinyle est cancérigène (essentiellement cancer du foie, mais aussi du poumon, du cerveau et leucémies) [18].

I.7. Vieillissement

Le terme de vieillissement définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau. Il peut être naturel ou artificiel (accélééré).

On distingue habituellement le vieillissement interne du vieillissement externe. Parmi les phénomènes les plus rencontrés en vieillissement interne, 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.

Les phénomènes de vieillissement externe, comme la fissuration sous contrainte ou de fatigue, dégradation par thermo-oxydation et le gonflement, résultent d'influences extérieures physiques ou chimiques sur le matériau [34].

On distingue aussi deux types de vieillissement, le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

I.7.1. Vieillissement physique

Dans le vieillissement physique, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules.

On trouve deux mécanismes importants [48]:

a. Les processus de relaxation structurale

La cause de ces processus est l'instabilité propre du matériau, le vieillissement pouvant être décrit comme une évolution vers l'équilibre. Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température T , contrainte σ); le matériau n'est pas le siège de transfert de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée.

On peut distinguer trois cas:

- Les relaxations d'orientations (les matériaux tendent spontanément à se "désorienter");
- Les post-cristallisations (pour les polymères semi-cristallins incomplètement cristallisés au départ);
- La relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux.

b. Les processus d'absorption-désorption

Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint.

Lorsque le polymère contient initialement des petites molécules (adjuvants); ces dernières ont tendance à migrer dans l'environnement pour tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques.

La perte d'adjuvants entraîne bien entendu la perte des propriétés qu'ils apportaient (stabilité pour les stabilisants, souplesse pour les plastifiants, etc.)

Ces phénomènes d'échange matériau-milieu dépendent aussi de la composition du milieu (pression partielle ou activité de l'espèce migrante). Bien entendu le matériau est le siège de transfert de masse même si, dans le cas de faibles contraintes, ils peuvent être difficiles à caractériser par gravimétrie [48].

I.7.2. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique est tout processus impliquant une modification de la structure chimique du polymère ou de ses adjuvants [49].

Le vieillissement chimique qui résulte de contraintes thermiques (avec ou sans influence de l'oxygène), de l'action d'agents chimiques agressifs ou de radiations (rayonnement UV en particulier), entraîne une modification de la structure chimique du polymère. Les rayonnements UV, l'ozone ou d'autres agents peuvent aussi entraîner, voir accélérer, l'oxydation des matériaux polymères [34].

La dégradation des polymères résulte d'un apport d'énergie (chimique, thermique, photo- ou radiochimique) à la molécule; lorsque cette énergie est concentrée sur une liaison et qu'elle est supérieure à l'énergie de liaison, la rupture est effective [31].

On distingue plusieurs types de vieillissement chimique [50].

a. Vieillessement thermochimique

Le vieillissement thermochimique est tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe: la température [50]. On peut regrouper globalement les processus de dégradation thermique selon trois classes [51]:

- ✓ Réactions de réarrangement

Elles conduisent à la formation de cycles à partir d'un polymère dont la chaîne est à l'origine non cyclique. La cyclisation s'accompagne de l'élimination de certains groupements.

- ✓ Réactions de réticulation

Elles conduisent à la formation d'un réseau bi ou tridimensionnel par création de liaisons chimiques entre chaînes.

- ✓ Réactions de décomposition par pyrolyse

Par rupture des liaisons de la chaîne du polymère, elles produisent des fragments légers. Deux cas extrêmes peuvent être distingués.

- Rupture répartie de manière statistique le long de la chaîne: Les produits de dégradation constituent alors un mélange complexe couvrant une large gamme de masses molaires. Les produits les plus légers sont gazeux, les plus lourds sont liquides ou solides.
- Rupture des liaisons en des points spécifiques de la chaîne avec formation du monomère

b. Vieillessement radiochimique

Ensemble des processus résultant directement ou indirectement de l'interaction entre un matériau et des radiations ionisantes (rayons X, γ , α , β ...).

Les rayons β et γ sont de plus en plus utilisés pour transformer les polymères, en particulier pour les réticuler ou pour réaliser des copolymères greffés [50].

c. Vieillessement chimique en milieu réactif

Dans un certain nombre de cas, les polymères sont au cours de leur utilisation, en contact avec des gaz ou des liquides corrosifs avec lesquels ils sont susceptibles d'entrer en réaction. Le vieillissement chimique découlera de l'hydrolyse en présence ou non de bases, d'acides ou de sels susceptibles d'avoir un rôle catalytique [50].

d. Vieillessement biochimique

Le vieillissement biochimique est causé par des organismes vivants, on distingue les mécanismes suivants:

- métabolisation (ou digestion) du polymère lui-même ou de ses adjuvants (plastifiant);
- attaque chimique du polymère par les produits du métabolisme des organismes vivants (en particulier acides organiques);
- colonisation de la surface (d'où une modification des propriétés superficielles sans qu'il y ait attaque proprement dite du polymère)
- détérioration mécanique (rongeurs) [50].

e. Vieillessement photochimique

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon par le milieu [50].

De tous ces vieillissements, seul le vieillissement photochimique (ou photodégradation) du PVC sera étudié en détail.

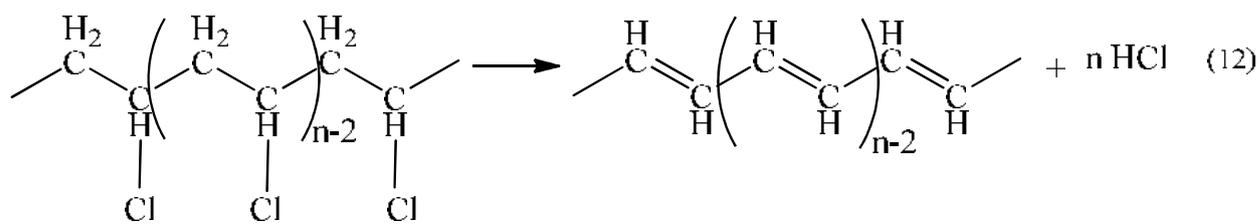
I.8. Vieillessement photochimique du PVC

La dégradation des polymères par l'effet du rayonnement ultraviolet entraîne une diminution de leur résistance à la rupture, et parfois, de leur coloration. L'irradiation aux UV peut par ailleurs

amorcer l'action de l'oxygène. Dans tous ces cas, toutefois, on parle de vieillissement "climatique"[52].

Sous l'action de photons UV (longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm), il y a excitation de certains groupes chimiques, ce qui peut entraîner la rupture des chaînes moléculaires. L'énergie associée à un photon dont la longueur d'onde est de 300 nm est de 4eV; sous l'action d'un tel photon, les liaisons dont l'énergie de dissociation est inférieure à cette valeur peuvent donc se rompre [52].

Le vieillissement photochimique du PVC se traduit par la formation d'espèces ayant des bandes d'absorption totalement ou partiellement situées dans le spectre visible (400 à 800 nm). Dans ce cas, le matériau va apparaître plus ou moins coloré à cause de l'élimination d'acide chlorhydrique en cascade formant par la suite des polyènes conjugués comme présenté par la réaction [49]:



Ce processus d'élimination en cascade d'HCl est gouverné par la rupture de la liaison la plus faible qui est la liaison du chlore labile C-Cl ($\approx 300 \text{ K joules. Mol}^{-1}$) [50].

Lorsque la longueur de conjugaison (n) augmente, l'intensité lumineuse absorbée augmente et la bande d'absorption se déplace vers le rouge: la bande atteint le domaine visible pour n= 6 à 7, à ce stade l'échantillon apparaît jaune [49]. Il faut noter que leur concentration reste faible et que c'est leur coefficient d'absorption élevé qui explique les fortes densités optiques atteintes (320000 à n=12 [53]); ils ne sont pas considérés par certains auteurs comme responsable de l'évolution des propriétés physiques du polymère mais ils s'accompagnent souvent de processus de réticulation [54].

Si la distribution des longueurs "n" de polyènes est plutôt centrée sur 11 ou 12, le maximum d'absorption se trouvera vers 450- 470 nm (caroténoïdes), et l'échantillon apparaîtra pourpre [49]. Le dégagement par exemple des premières molécules d' HCl peut conduire à 12 doubles liaisons —CH = CH— isolées les unes des autres, ou à un seul polyène conjugué —(CH = CH)₁₂—, ou à quatre triènes conjugués—(CH=CH)₃—, etc. Dans le premier et le troisième cas, le matériau restera incolore, alors que dans le deuxième, il aura une forte coloration rougeâtre [49].

Les espèces photosensibles responsables de l'amorçage de la photodégradation des polymères sont diverses [35]:

- défauts de structure dans les polymères;
- additifs;
- impuretés dans la formulation;
- polluants atmosphériques;

Le processus de photoélimination qui se produit pendant le vieillissement conduit à la formation du radical Cl \cdot , ce dernier est capable d'initier l'oxydation de la chaîne en présence de l'oxygène atmosphérique [55]. Cette oxydation produit surtout des acides β -chlorocarboxyliques, des esters ou des α - α -dichlorocétones et γ -peracides ou l'acide chlorhydrique. En plus du HCl éliminé, d'autres substances volatiles sont formées ainsi que l'eau et le monoxyde de carbone [55]. Ces structures d'oxydation sont souvent déterminées par spectroscopie IRTF [56].

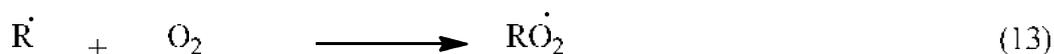
I.9. Action des polluants atmosphériques

I.9.1. Action des hydrocarbures

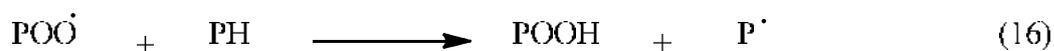
La source la plus importante est le trafic automobile où les hydrocarbures sont émis à partir des gaz d'échappement, par évaporation de l'essence renversée...

L'analyse de l'air a permis d'identifier beaucoup d'hydrocarbures différents tels que le benzène, le méthane...[57].

Les radicaux libres (R \cdot) contenus dans l'atmosphère polluée réagissent avec l'oxygène pour produire des radicaux peroxy (RO \cdot) qui peuvent arracher un hydrogène à un polymère (PH) pour produire des radicaux polymériques (P \cdot) [58].



Les radicaux P \cdot s'oxydent pour former des radicaux peroxy polymériques (POO \cdot) qui vont encore arracher un hydrogène à la même chaîne ou à une chaîne voisine. De cette façon un cycle d'oxydations radicalaires libres connu sous le nom de processus d'auto oxydation a lieu :



I.9.2. Action des oxydes de soufre

La catégorie de polluants la plus destructrice et la plus nuisible est celle dont les constituants renferment un atome de soufre. Elle comprend plusieurs oxydes de soufre et un grand nombre de composés. Le dioxyde de soufre (SO₂) constitue la principale émission industrielle des polluants de ce groupe. Dans l'atmosphère, le SO₂ peut réagir photo chimiquement avec l'oxygène pour former le trioxyde de soufre SO₃, qui à son tour, se combine immédiatement avec la vapeur d'eau pour former des brouillards d'acide sulfurique, ces aérosols acides attaquent les surfaces polymérique [57, 59].

Sous l'action de l'irradiation solaire (jusqu'à 288nm), le SO₂ passe a un état excité très réactif avec plusieurs polymères tels que les polyoléfines, les polyacrylates, le nylon et les caoutchoucs. La principale réaction est la photo sulfonation accompagnée de la formation de radicaux libres, de scissions de chaînes et / ou de réticulations [58].

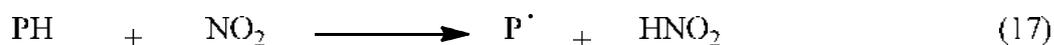
I.9.3. Action des oxydes azotés

Les oxydes azotés (NO_x) sont surtout émis sous deux formes : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). (x dans NO_x se réfère au nombre d'atomes d'oxygène présents dans la molécule gazeuse).

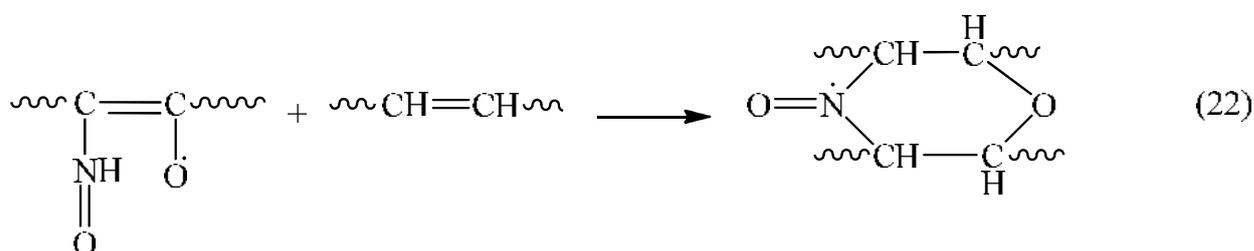
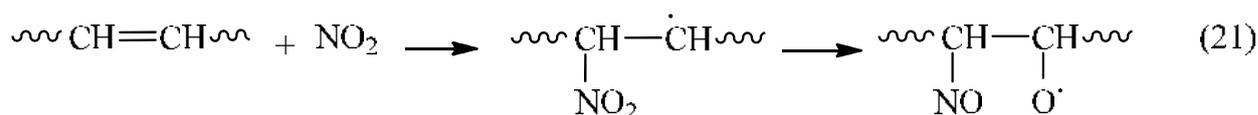
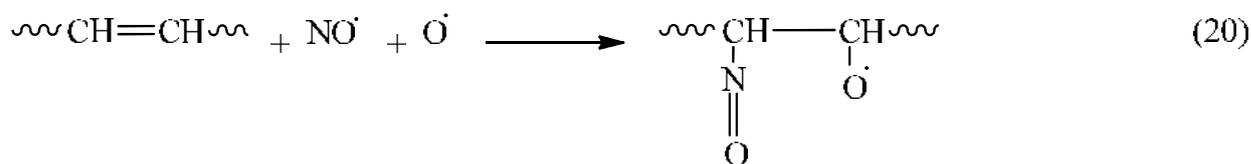
Près de 68% des émissions de NO_x sont d'origine naturelle (combustion de la biomasse, activité bactérienne des sols, foudre, engrais azotés, oxydation de l'ammoniac...) et 32% d'origine humaine (combustion des combustibles fossiles : centrales électriques, automobile...)

L'oxyde d'azote est l'un des plus importants polluants qui contribue au développement du smog et aux pluies acides [57, 58].

La principale réaction de NO₂ avec les polymères consiste à arracher un atome d'hydrogène [58]:



Le radical NO[·] peut aussi réagir avec les insaturations contenues dans les polymères pour donner:



I.9.4. Action de l'ozone

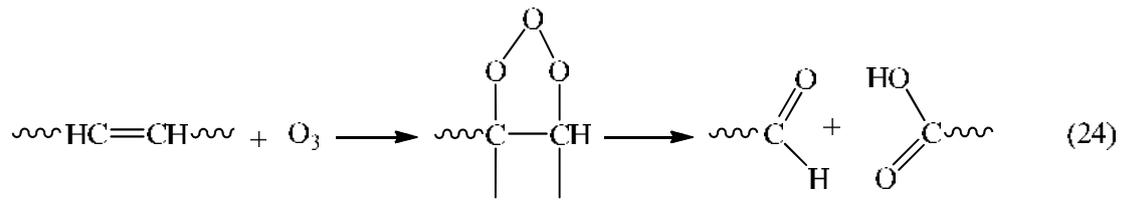
L'ozone, dont on connaît le rôle bénéfique d'écran protecteur vis-à-vis du rayonnement ultraviolet dans la stratosphère est un polluant majeur à basse altitude (de 0 à 2000 m) pour les êtres humains, les animaux et les végétaux [60, 61].

Il peut se former par une succession de réactions photochimiques où interviennent préférentiellement les hydrocarbures et les oxydes d'azote rejetés par les différents systèmes de combustion (moteurs, chaudières).

L'ozone joue un rôle important dans l'oxydation et la dégradation de plusieurs polymères. Il peut arracher un atome d'hydrogène au polymère et former ainsi des radicaux peroxy polymériques:



Il peut également s'additionner sur les liaisons doubles pour former des ozonides instables qui se décomposent facilement entraînant la fragmentation de la molécule et la formation d'aldéhydes et d'acides [19, 62].

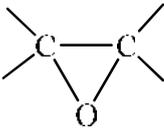
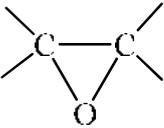


Par ailleurs, il a été rapporté que l'ozone peut accélérer la dégradation des polymères en provoquant leur durcissement et leur fragilisation [63].

II.1. Produits utilisés

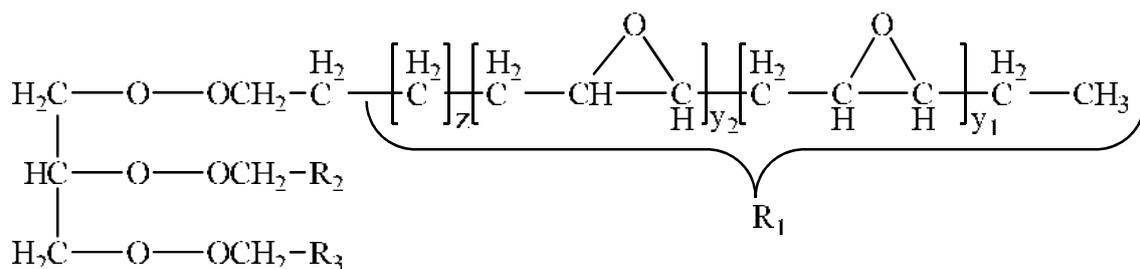
Les produits utilisés sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 Produits utilisés

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Résine	PVC	$\sim(\text{CH}_2\text{—CHCl})_n\sim$	Shentech 1200	JAPON	Poudre blanche
Stabilisant thermique	Stéarate de zinc	$\text{Zn}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	—————	ALDRICH (FRANCE)	Poudre blanche
Stabilisant thermique	Stéarate de calcium	$\text{Ca}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	—————	PROLABO (FRANCE)	Poudre blanche
Costabilisant	Huile de tournesol époxydée		—————	Préparée à l'Université de Sétif (ALGERIE)	Liquide jaune clair
Costabilisant	Huile de soja époxydée		AKSTAB ALPEX 5-6	AKDENIZ KIMYA A.S. (TURQUIE)	Liquide transparent jaune clair
Lubrifiant	Acide stéarique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Stéarine J05	SO.G.I.S.SP A (ITALIE)	Ecailles blanches
Plastifiant	Diocyl phtalate	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_2$	PLASTIME D 2001	SO.GE. Plastifiant (TUNISIE)	Liquide huileux limpide

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% [19]

La formule semi-développée de l'huile de tournesol époxydée est la suivante :



Dans laquelle R₂ et R₃ sont des chaînes d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différents de R₁ du point de vue du nombre de groupements époxydes présents.

L'huile de soja époxydée est fabriquée par la société Akdeniz Kimya (Turquie). Son taux d'oxygène oxyrane est de 6%.

II.2. Formulations réalisées

Pour notre étude de vieillissement trois formulations ont été préparées:

- Formulation I: formulation semi-rigide à 20% de DOP et 5% d'HTE
- Formulation II: Formulation plastifiée à 40% de DOP et 5% d'HTE
- Formulation III: Formulation plastifiée à 40% de DOP et 5% d'HSE

Les compositions des trois formulations sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 Composition des formulations réalisées.

Produits	Composition (g)		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
PVC	100	100	100
Stearate de Zn	1	1	1
Stearate de Ca	1	1	1
Stearine	1	1	1
DOP	20	40	40
HTE	5	5	/
HSE	/	/	5

II.3. Préparation des plaques de PVC

Les étapes de préparation des plaques de PVC plastifié sont les suivantes:

- Introduction de la résine et des additifs adéquats dans un mélangeur à hélice (Papenneir TGHK8, Allemagne) qui tourne à 2000-3000tr/min pour une bonne homogénéisation du mélange pendant 20 minutes à une température de 80 à 100°C.
- Introduction du mélange obtenu dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffés à 140-145°C pour la formulation plastifiée et 170°C pour la formulation semi-rigide pendant 20 minutes.
- Le mélange gélifié obtenu dans les deux cas est ensuite placé entre deux plateaux d'une presse de table FONTIJINE à 70°C sous une pression de 340 kN pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2mm environ). Les plaques obtenues sont des carrés de 25cm de coté.

II.4. Vieillessement naturel

Les différentes formulations de PVC ont été exposées durant 24 mois dans des conditions naturelles (du mois de juin 2005 au mois de juin 2007) au niveau de deux sites à Alger (Algérie), ces sites sont caractérisés par les mêmes conditions climatiques du fait qu'ils sont proches l'un de l'autre. Ces sites sont caractérisés par la présence de stations de mesures de la pollution atmosphérique qui fonctionnent en continu et automatiquement, elles sont composées d'équipements de mesure reconnus par les standards internationaux (chimiluminescence, fluorescence UV, ionisation de flamme, absorption bêta...).

Les échantillons de PVC de dimension (25 × 12,5 cm) ont été placés sur des supports orientés au Sud et inclinés à un angle de 45° selon la norme ASTM Method D 1435 [64].

Les sites choisis sont:

❖ Site I :

Situé au niveau de la direction générale des forêts proche du parc zoologique de Ben Aknoun, au sud-ouest du centre ville d'Alger. Ce parc est situé dans une zone étendue à faible densité de population et moins souvent exposée au phénomène d'inversion de température qui bloque la dispersion des polluants ce qui correspond à un objectif de surveillance de la pollution de "fond" notamment photochimique. Les polluants considérés et leurs teneurs moyennes annuelles sont: le dioxyde d'azote, de 37µg/m³, le monoxyde de carbone, de 0,53µg/m³, l'ozone, de 20 µg/m³ [65].

❖ Site II:

Situé à quelques mètres de l'hôpital Maillot de Bab El Oued, à l'ouest du centre ville d'Alger, ce site est exposé à une pollution atmosphérique due à la circulation automobile et certaines activités industrielles. Les polluants considérés et leurs teneurs moyennes annuelles sont: le dioxyde d'azote, de $17\mu\text{g}/\text{m}^3$; le monoxyde de carbone, de $0,53\mu\text{g}/\text{m}^3$ [65].

❖ Ambiance interne:

Des échantillons témoins ont été conservés dans une ambiance intérieure.

Des prélèvements ont été effectués tous les quatre mois, au niveau de chaque site et caractérisés ainsi que les témoins.

Les paramètres météorologiques sont donnés en annexe I.

II.5. Caractérisation des échantillons vieillis naturellement

II.5.1. Masse volumique

La masse volumique du PVC a été mesurée à l'aide d'une balance électronique de marque Mettler Toledo à plateau supérieur ayant un diamètre de 80 et 130 mm. La masse volumique d'un solide est déterminée à l'aide d'un liquide (liquide auxiliaire) de masse volumique connue, dans notre cas c'est l'eau qui a été utilisée comme liquide auxiliaire. Pour cela on a procédé à la pesée du solide d'abord dans l'air, puis plongé dans de l'eau, la masse volumique se calcule avec la formule suivante:

$$= A \times \rho / (A - B) \quad (1)$$

ρ : masse volumique du solide

ρ_0 : masse volumique de l'eau à la température T donnée

A : poids du solide dans l'air

B : poids du solide plongé dans l'eau

Le résultat de la masse volumique est la moyenne de 5 essais

II.5.2. Analyse thermogravimétrique

L'évaluation de la perte de masse en fonction de la température a été réalisée par analyse thermogravimétrique avec l'analyseur TGA SDTA 850°, Mettler TOLEDO, piloté par ordinateur avec le logiciel STRE Software. Le thermogramme obtenu est le résultat de m/m_0 en fonction de la température à temps donné ($m/m_0 = f(T)$) [51];

Avec:

m : (g) masse de l'échantillon au temps t,

m_0 : (g) masse initiale de l'échantillon,

T (°C) température au temps t.

Un morceau de plaque de 20 mg est mis dans un creuset d'oxyde d'aluminium puis soumis à un intervalle de température de 100°C jusqu'à 550°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn, sous atmosphère d'azote.

II.5.3. Analyse enthalpique différentielle à balayage

Les mesures de températures vitreuses ont été réalisées avec l'analyseur enthalpique différentiel DSC 822 de marque Mettler Toledo piloté par ordinateur avec le logiciel STRE Software. Les échantillons dont la masse varie entre 10 et 20 mg sont introduits dans des capsules en aluminium en vue d'être analysés.

Le domaine de température considéré est compris entre 10°C et 140°C, la vitesse de chauffe a été fixée à 10°C/mn. Les essais ont été effectués sous atmosphère inerte (N₂).

II.5.4. 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 NF T51-109 (juillet 1981). La valeur de la dureté est la moyenne obtenue en cinq points différents sur une même plaque.

II.5.5. Essai de traction

L'allongement et la contrainte à la rupture ont été mesurés à l'aide d'une machine d'essai de traction de marque ZWICK de type BTC-FR2, 5TN.D09 (France). Cette machine est pilotée par ordinateur sous logiciel PC/TestXpert V10.11. L'essai est effectué selon la norme ISO 525 (1993). La vitesse d'étirement des éprouvettes haltères de type H2 est de 300mm/min. Le résultat obtenu représente une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes.

II.5.6. Purification des échantillons de PVC

Les échantillons de PVC ont été purifiés par trois cycles de dissolution dans le tétrahydrofurane (THF) et précipitation avec du méthanol. Les poudres obtenues ont été séchées à température ambiante pendant 24 heures puis redissoutes dans du THF afin de préparer des films de PVC qui seront analysés par spectroscopie UV-visible.

II.5.7. Analyse UV-visible

Les échantillons de PVC ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible de 200 à 800nm à l'aide d'un spectromètre Shimadzu UV-2101 PC muni d'une sphère d'intégration permettant de recueillir la totalité de l'intensité transmise.

II.5.8. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de transmission

Les échantillons de PVC purifiés ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'un spectromètre IRTF NICOLET 760 Magna IR avec une résolution de 4cm^{-1} , un nombre de scans de 32 et un domaine de fréquence de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$.

Avant l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte d'analyse, on procède à un séchage dans l'étuve à 60°C pendant 30 minutes pour s'assurer de l'élimination de H_2O et du CO_2 , une fois l'échantillon introduit dans l'enceinte d'analyse il est soumis à un flux de faisceau infra-rouge pendant 20 à 40 minutes afin d'obtenir un spectre avec un minimum ou sans pic de H_2O et de CO_2 .

II.5.9. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en mode ATR

Les échantillons de PVC vieillis non purifiés ont été analysés par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet Impact 400 ATR Golden Gate avec cristal diamant avec une résolution de 4cm^{-1} , un nombre de scans de 64 et un domaine de fréquence de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$.

II.5.10. Analyse de surface par microscope optique

L'analyse de surface a été réalisée par un microscope optique Axiolab de marque Zeiss, muni d'une loupe Zeiss Epiplan $50\times/0,70$, et équipé par une caméra connectée à un microordinateur piloté par le logiciel visiolab 1000 Biocom. Ce microscope a permis d'avoir des photos de 500 fois l'objet.

II.6. Vieillissement artificiel ou accéléré

Dans cette partie, les trois formulations de PVC étudiées ont été vieillis pendant 304 heures, l'équivalent de presque 13 jours. Le photovieillissement artificiel accéléré a été effectué dans une enceinte SEPAP 12.24 (l'enceinte est représentée en annexe II), à une température de 60°C . Des échantillons de dimensions $2\times 5\text{ cm}$ ont été vieillis dans une enceinte parallélépipédique qui comporte quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression de 400W .

L'enveloppe des lampes en verre borosilicaté filtre les longueurs d'onde inférieures à 290 nm (comme dans le rayonnement solaire terrestre) [66].

Les échantillons sont placés sur une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation uniforme et sont distants de 20 cm des lampes (4 tours par minute environ), pour avoir un éclairage homogène.

Le contrôle de la température est réalisé grâce à un thermocouple de platine en contact avec un échantillon de référence de même couleur que les échantillons vieillis.

La zone « utile » en photooxydation est l'intervalle de longueur d'onde entre 290 (rappelons que les lampes sont filtrées) et 400 nm : en effet c'est dans cet intervalle que les espèces absorbent; en particulier c'est la zone 290-320 nm (rayons UVB) des plus courtes longueurs d'onde qui va principalement induire la photooxydation par absorption des espèces chromophores [67, 68].

II.7. caractérisation des échantillons vieillis artificiellement

Les essais effectués sur les échantillons vieillis artificiellement dont les détails sont cités dans le paragraphe (II.5) caractérisation des échantillons vieillis naturellement, sont les suivants:

- Masse volumique;
- Analyse thermogravimétrique;
- Analyse enthalpique différentielle à balayage;
- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de transmission;
- Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en mode ATR (Attenuated Total Reflectance);
- Analyse de surface par microscope optique;

III.1. Propriétés d'aspect

Pendant toute la période d'exposition des échantillons, les observations faites sur l'ensemble des échantillons vieilliss naturellement sont:

- Aucun changement de coloration n'est détecté à l'œil nu.
- Durcissement de toutes les plaques pendant le vieillissement, il est à noter que les formulations contenant l'huile de tournesol époxydée sont légèrement plus dures par rapport à celles contenant l'huile de soja époxydée, et ceci a été observé bien avant leur exposition au vieillissement.
- Présence de dépôts noirs répartis sur toutes les plaques exposées au vieillissement au niveau des deux sites.
- Pas de développement de colonies de microorganismes.

III.2. Evolution de la masse volumique

Les tableaux 1, 2 et 3 représentent, la variation de la masse volumique des témoins et des trois formulations au niveau des deux sites.

Les résultats du tableau 1 montrent que les masses volumiques sont restées constantes le long du vieillissement pour les échantillons gardés dans une ambiance interne. Une légère diminution des masses volumiques (tableaux 2 et 3) a été enregistrée pour l'ensemble des formulations au niveau des deux sites; ceci peut être dû à une perte de poids des éprouvettes pendant le vieillissement naturel. Par ailleurs, il peut être noté que les formulations II et III ont présenté des densités du même ordre de grandeur que ce soit pour les témoins ou les échantillons vieilliss. A partir de ces résultats, on peut dire que la mesure de la masse volumique pour la durée de vieillissement considérée ne peut pas nous renseigner sur l'évolution de la dégradation du PVC.

Tableau 1 Variation de la masse volumique des témoins des trois formulations en fonction du temps.

Temps (mois)	Masse volumique (g/cm ³)		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
00	1,279 ± 0,003	1,251 ± 0,006	1,253 ± 0,004
04	1,275 ± 0,005	1,251 ± 0,002	1,251 ± 0,010
08	1,273 ± 0,001	1,249 ± 0,002	1,251 ± 0,005
12	1,278 ± 0,003	1,251 ± 0,005	1,251 ± 0,004
16	1,275 ± 0,005	1,251 ± 0,007	1,252 ± 0,001
20	1,276 ± 0,005	1,250 ± 0,002	1,251 ± 0,006
24	1,278 ± 0,003	1,251 ± 0,003	1,251 ± 0,003

Tableau 2: Variation de la masse volumique des échantillons du site I en fonction du temps.

Temps (mois)	Masse volumique (g/cm ³)		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
00	1,279 ± 0,003	1,251 ± 0,006	1,253 ± 0,004
04	1,276 ± 0,001	1,247 ± 0,001	1,249 ± 0,007
08	1,275 ± 0,002	1,241 ± 0,001	1,246 ± 0,001
12	1,268 ± 0,002	1,236 ± 0,002	1,241 ± 0,002
16	1,261 ± 0,001	1,232 ± 0,002	1,237 ± 0,003
20	1,256 ± 0,001	1,227 ± 0,001	1,233 ± 0,001
24	1,251 ± 0,002	1,220 ± 0,007	1,228 ± 0,008

Tableau 3: Variation de la masse volumique des échantillons du site II en fonction du temps.

Temps (mois)	Masse volumique (g/cm ³)		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
00	1,279 ± 0,003	1,251 ± 0,006	1,253 ± 0,004
04	1,271 ± 0,003	1,243 ± 0,003	1,252 ± 0,006
08	1,261 ± 0,008	1,238 ± 0,002	1,251 ± 0,004
12	1,253 ± 0,001	1,232 ± 0,003	1,246 ± 0,001
16	1,249 ± 0,004	1,232 ± 0,006	1,235 ± 0,002
20	1,244 ± 0,001	1,229 ± 0,011	1,235 ± 0,060
24	1,246 ± 0,003	1,225 ± 0,007	1,235 ± 0,001

III.3. Evolution de la température de transition vitreuse

Le tableau 4 regroupe les températures de transitions vitreuses (T_v) de la résine de PVC, des témoins et des formulations I, II et III, après 24 mois d'exposition au niveau des sites I et II.

D'après ces résultats, la différence entre la température de transition vitreuse de la résine et celles des formulations témoins est notable. Cette différence est liée à l'effet du plastifiant dont le rôle est d'abaisser la température de transition vitreuse. Plus la quantité de plastifiant introduite dans le polymère est importante, plus la T_v diminue. Toutefois, en comparant les T_v des formulations II et III qui contiennent la même teneur en plastifiant, il peut être noté que la formulation II

stabilisée à l'HTE présente une T_v légèrement plus faible que celle de la formulation III stabilisée à l'HSE ce qui laisse supposer que l'effet plastifiant de l'HTE est relativement plus important que celui de l'HSE. Par ailleurs, il est à noter que les températures de transitions vitreuses obtenues pour les échantillons vieillis ont augmenté. L'augmentation enregistrée au niveau du site I est plus importante par rapport au site II. Ceci est probablement dû à la perte du plastifiant au cours du temps ainsi qu'à l'influence de l'ozone sur la photooxydation du PVC.

Tableau 4: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de vieillissement pour les formulations I, II et III

Echantillon	Température de transition vitreuse (°C)		
Résine	83,93		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
Témoins	52,48	24,63	28,80
Site I (24 mois)	58,37	32,07	42,77
Site II (24 mois)	55,95	27,50	36,60

III.4. Evolution de la dureté shore D

Les tableaux 5, 6 et 7 représentent, respectivement, la variation de la dureté shore D en fonction du temps de vieillissement naturel des témoins et des échantillons des deux sites pour les trois formulations.

Les résultats du tableau 5 montrent que toutes les valeurs de la dureté sont restées constantes pour l'ensemble des formulations. Il est à noter que les valeurs de la formulation I sont plus élevées que celles des formulations II et III; ceci est tout à fait normal car il s'agit d'une formulation contenant moins de plastifiant. Par contre, la différence de dureté dans le cas des formulations II et III qui contiennent le même taux de plastifiant laisse supposer que la présence de l'huile de tournesol époxydée en tant que costabilisant permet d'avoir un matériau plus rigide relativement qu'en présence de l'huile de soja époxydée. L'examen des tableaux 6 et 7 permet de constater une augmentation des valeurs de la dureté pour l'ensemble des formulations vieilles dans les deux sites. Les valeurs les plus élevées sont obtenues dans le site I ce qui montre l'influence de l'ozone sur le vieillissement du PVC. Cette augmentation peut être interprétée par une perte de plastifiant déjà observée suite à l'augmentation de T_v observée précédemment suite aux réactions de dégradation qui ont eu lieu ainsi que par des modifications dans la structure du PVC.

Tableau 5 Variation de la dureté des témoins en fonction du temps.

Temps (mois)	Dureté		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
00	68,50 ± 0,50	50,00 ± 0,57	44,00 ± 0,00
04	69,00 ± 1,00	50,00 ± 0,57	44,33 ± 0,33
08	68,50 ± 0,28	50,00 ± 0,57	44,00 ± 0,41
12	68,66 ± 0,33	50,50 ± 0,28	44,00 ± 0,57
16	68,50 ± 0,28	50,50 ± 1,04	44,66 ± 0,33
20	68,50 ± 0,28	50,00 ± 0,91	43,50 ± 0,50
24	68,66 ± 0,33	50,25 ± 0,25	44,33 ± 0,33

Tableau 6 Variation de la dureté des échantillons du site I en fonction du temps.

Temps (mois)	Dureté		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
00	68,50 ± 0,50	50,00 ± 0,58	44,00 ± 0,00
04	68,75 ± 0,48	50,33 ± 0,33	44,25 ± 0,48
08	69,00 ± 1,00	51,00 ± 0,00	44,50 ± 0,50
12	70,33 ± 0,33	53,33 ± 1,66	45,40 ± 0,24
16	71,25 ± 0,25	55,00 ± 0,00	47,66 ± 0,33
20	72,66 ± 0,33	57,00 ± 1,00	50,66 ± 0,33
24	74,66 ± 0,33	58,00 ± 1,00	51,00 ± 1,00

Tableau 7 Variation de la dureté des échantillons du Site II en fonction du temps.

Temps (mois)	Dureté		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
00	68,50 ± 0,50	50,00 ± 0,57	44,00 ± 0,00
04	69,75 ± 0,25	51,00 ± 0,31	43,50 ± 0,50
08	70,50 ± 0,50	53,00 ± 1,00	44,75 ± 0,25
12	71,00 ± 0,41	53,33 ± 0,33	46,66 ± 0,33
16	71,33 ± 0,33	54,40 ± 0,24	47,00 ± 2,52
20	72,00 ± 0,57	54,60 ± 0,24	47,33 ± 3,33
24	72,25 ± 0,75	55,00 ± 0,00	48,50 ± 2,50

III.5. Evolution des propriétés en traction

III.5.1. Influence du site de vieillissement

D'après les figures 1 à 6 qui représentent, respectivement, l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture des trois formulations considérées en fonction du temps de vieillissement au niveau des deux sites ainsi que celles des témoins, il peut être noté que les résultats obtenus pour ces derniers sont restés constants, ce qui montre que ces échantillons n'ont pas subi de modification tout au long de l'étude. Une diminution de la contrainte à la rupture est enregistrée au niveau des deux sites ainsi qu'une chute de l'allongement à la rupture. Ces variations sont importantes au niveau du site I, riche en ozone, pour les trois formulations, ce qui montre l'influence de ce dernier. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans d'autres études similaires [13, 69, 70]. Ils montrent que des réactions de coupures de chaînes ont eu lieu pendant l'exposition des échantillons au vieillissement. Ces coupures de chaînes sont responsables de la chute des propriétés en traction. Il est à noter que, lors du vieillissement photooxydant, les coupures de chaînes ont lieu en même temps que les réactions de réticulation. Dans notre cas, les coupures de chaînes l'emportent sur les réticulations du fait que contraintes et allongements à la rupture ont diminué de façon continue depuis les premiers mois d'exposition. La diminution la plus notable a eu lieu au niveau du site I riche en ozone. Ainsi, il semble que le PVC est plus sensible à l'action combinée de l'ozone et du dioxyde d'azote. L'ozone peut arracher des atomes d'hydrogène et former des radicaux peroxy ou bien s'additionner sur les liaisons doubles pour former des ozonides instables dont la décomposition donne des aldéhydes et des acides. Quant au NO₂, sa principale réaction est l'arrachement d'atomes d'hydrogène du polymère. Les radicaux polymères formés peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire et produire des radicaux peroxy. La conséquence de toutes ces réactions est la perte des propriétés en traction suite aux coupures de chaînes qui se sont produites.

Pour connaître l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture on a procédé au calcul de la variation relative en utilisant les relations suivantes:

$$\Delta\sigma_r(\%) = [(\sigma_{ri} - \sigma_{r0}) / \sigma_{r0}] \times 100 \quad (1)$$

$$\Delta\varepsilon_r(\%) = [(\varepsilon_{ri} - \varepsilon_{r0}) / \varepsilon_{r0}] \times 100 \quad (2)$$

σ_{ri} : valeur de la contrainte à la rupture obtenue au temps t_i

σ_{r0} : valeur de la contrainte à la rupture obtenue au temps $t=0$

ε_{ri} : valeur de l'allongement à la rupture obtenue au temps t_i

ε_{r0} : valeur de l'allongement à la rupture obtenue au temps $t=0$

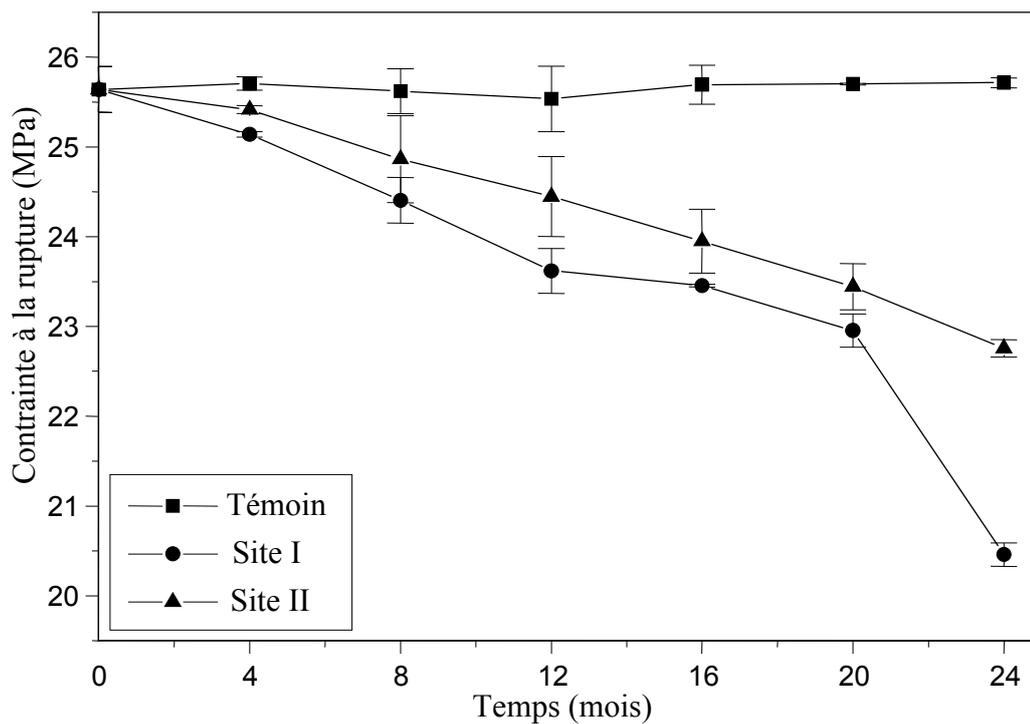


Figure 1: Evolution de la contrainte à la rupture de la formulation I en fonction du temps de vieillissement.

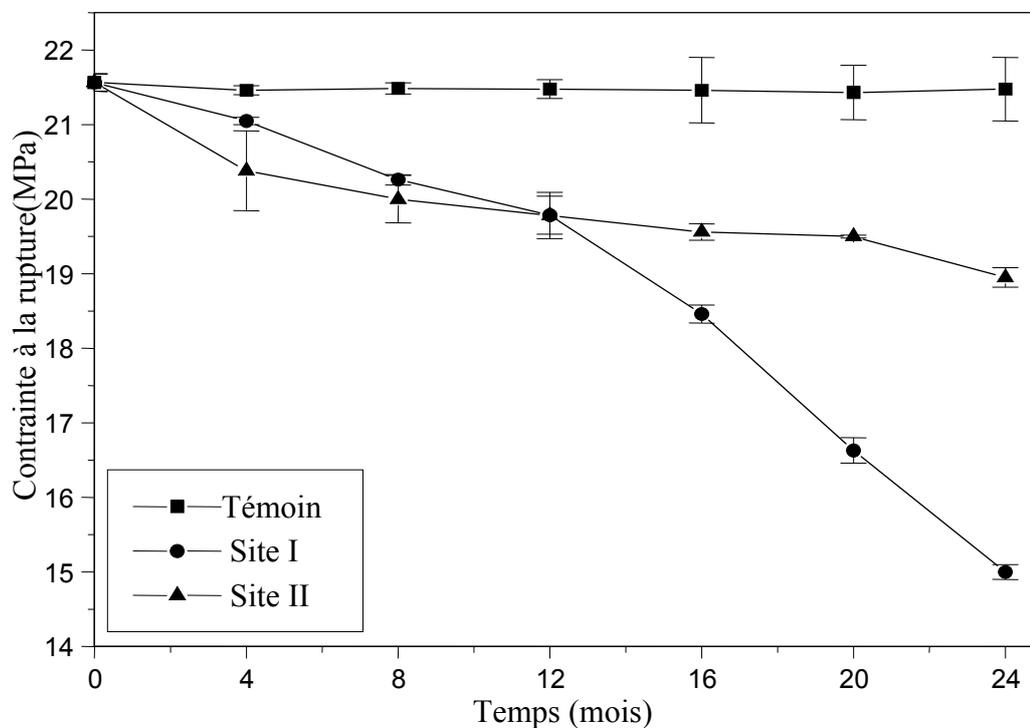


Figure 2: Evolution de la contrainte à la rupture de la formulation II en fonction du temps de vieillissement.

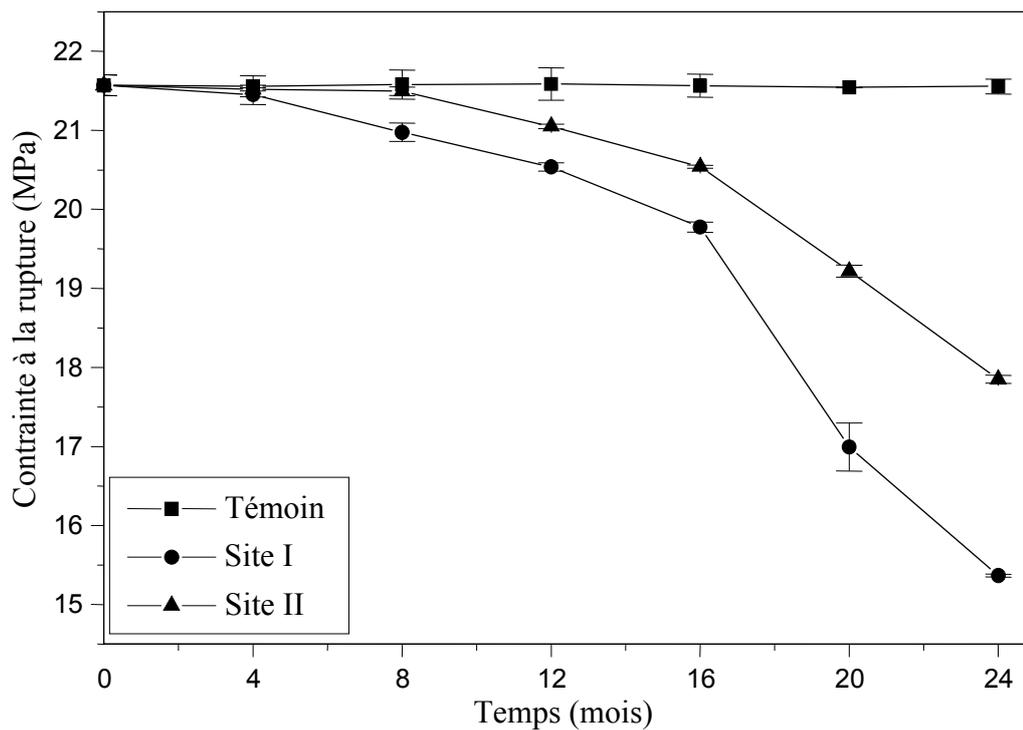


Figure 3: Evolution de la contrainte à la rupture de la formulation III en fonction du temps de vieillissement.

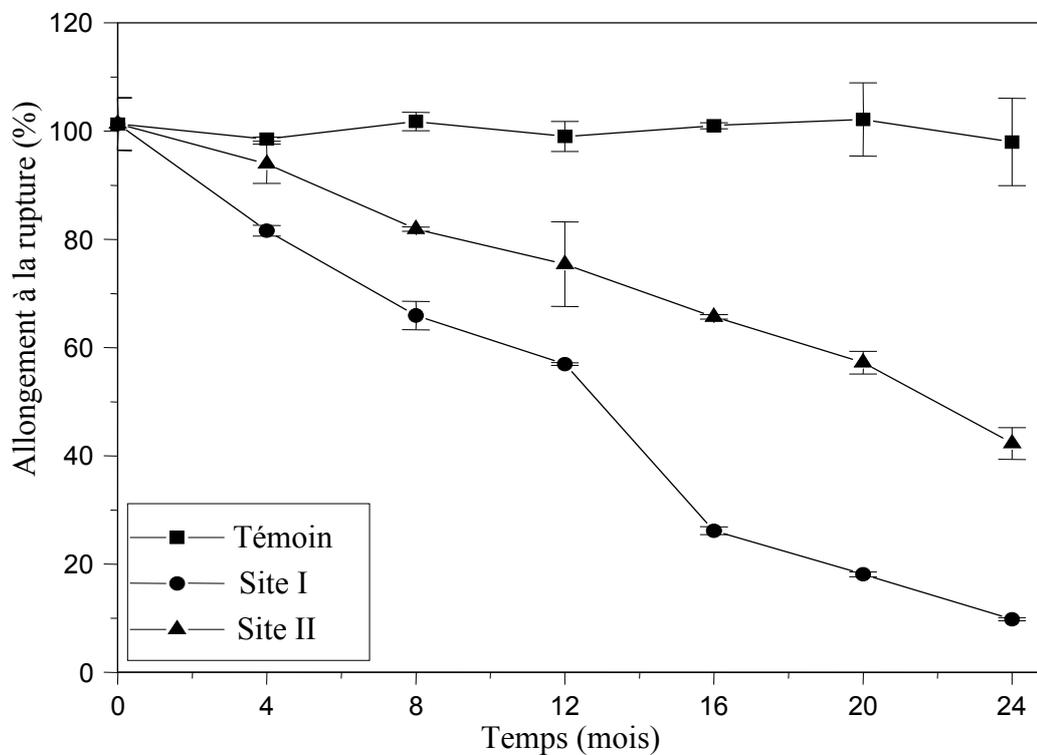


Figure 4: Evolution de l'allongement à la rupture de la formulation I en fonction du temps de vieillissement.

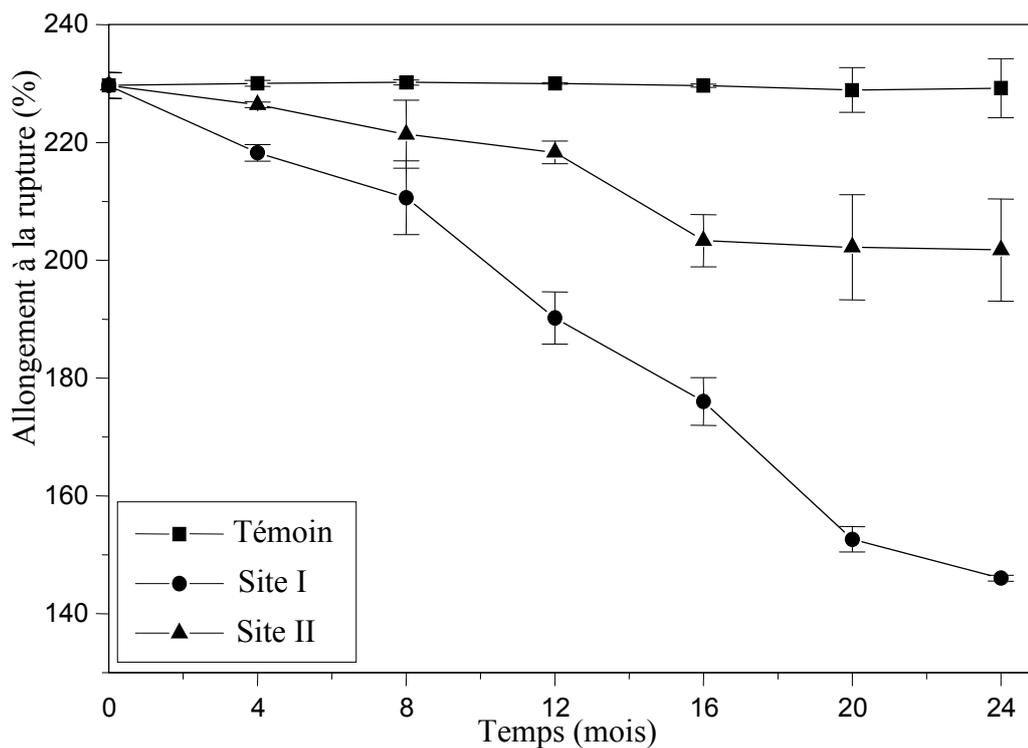


Figure 5: Evolution de l'allongement à la rupture de la formulation II en fonction du temps de vieillissement.

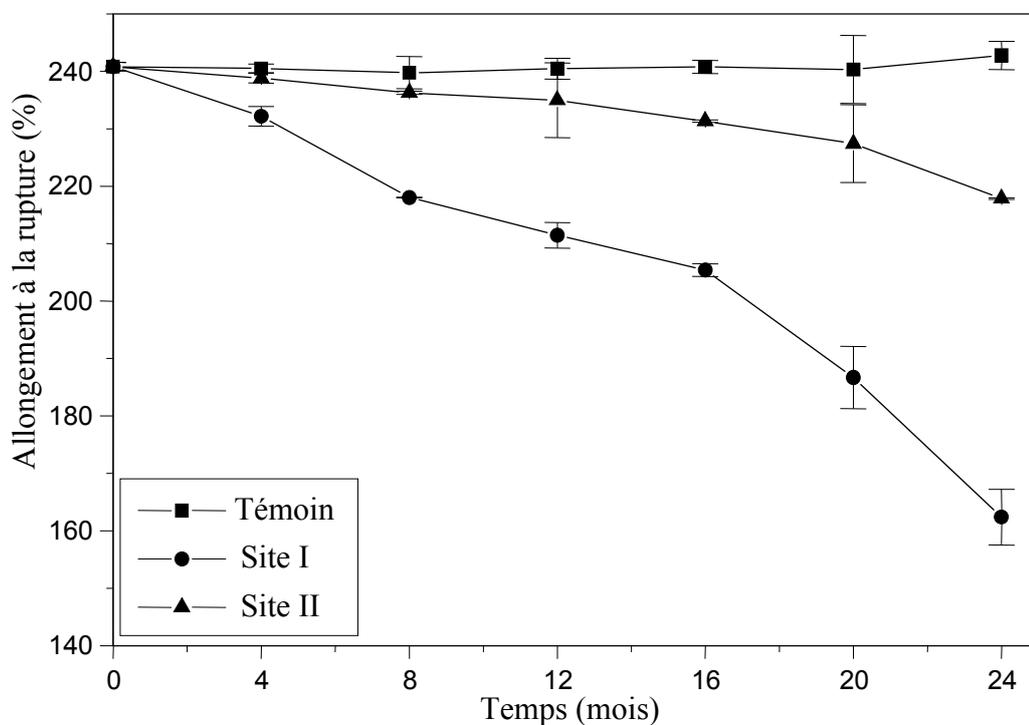


Figure 6: Evolution de l'allongement à la rupture de la formulation III en fonction du temps de vieillissement.

Les tableaux 8 à 13 illustrent respectivement l'évolution en pourcentage, de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction du temps dans les sites I et II ainsi que les témoins.

Tableau 8 Evolution de la contrainte à la rupture $\Delta\sigma_r(\%)$ de la formulation I en fonction du temps de vieillissement naturel

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Témoin	0,00	0,25	-0,08	-0,41	0,21	0,23	0,29
Site I	0,00	-1,95	-4,82	-7,88	-8,52	-10,47	-20,20
Site II	0,00	-0,88	-3,03	-4,65	-6,59	-8,57	-11,25

Tableau 9 Evolution de la contrainte à la rupture $\Delta\sigma_r(\%)$ de la formulation II en fonction du temps de vieillissement naturel

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Témoin	0,00	-0,49	-0,37	-0,41	-0,49	-0,63	-0,42
Site I	0,00	-2,39	-6,05	-8,25	-14,40	-22,88	-30,44
Site II	0,00	-5,50	-7,26	-8,28	-9,30	-9,58	-12,13

Tableau 10 Evolution de la contrainte à la rupture $\Delta\sigma_r(\%)$ de la formulation III en fonction du temps de vieillissement naturel

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Témoin	0,00	-0,06	0,05	0,08	-0,02	-0,12	-0,07
Site I	0,00	-0,56	-2,76	-4,79	-8,32	-21,21	-28,76
Site II	0,00	-0,23	-0,35	-2,78	-4,78	-10,91	-17,25

Tableau 11 Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon_r(\%)$ de la formulation I en fonction du temps de vieillissement naturel

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Témoin	0,00	-2,75	0,47	-2,27	-0,28	0,87	-3,24
Site I	0,00	-19,44	-34,91	-43,75	-74,15	-82,13	-90,32
Site II	0,00	-7,26	-19,16	-25,54	-35,16	-43,50	-50,27

Tableau 12 Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon_r(\%)$ de la formulation II en fonction du temps de vieillissement naturel

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Témoin	0,00	0,16	0,22	0,15	-0,01	-0,34	-0,20
Site I	0,00	-4,98	-8,30	-17,18	-23,37	-33,55	-36,42
Site II	0,00	-1,44	-3,61	-4,95	-11,47	-11,96	-12,17

Tableau 13: Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon_r(\%)$ de la formulation II en fonction du temps de vieillissement naturel

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Témoin	0,00	-0,14	-0,44	-0,16	-0,02	-0,21	0,80
Site I	0,00	-3,59	-9,47	-12,19	-14,71	-22,48	-32,57
Site II	0,00	-0,84	-1,89	-2,43	-3,94	-5,57	-9,54

D'après ces résultats, il peut être constaté que les valeurs obtenues pour les échantillons témoins sont insignifiantes devant celles des sites I et II, ceci montre clairement que les échantillons qui étaient à l'abri de toute sorte d'agression extérieure n'ont pas subi d'altération des propriétés mécaniques. Cependant, il est à noter que les valeurs des échantillons du site I sont beaucoup plus importantes que celles du site II (environ le triple au bout de 24 mois). Comme les deux sites sont exposés aux mêmes conditions climatiques, cette altération des propriétés mécaniques peut être attribuée aux polluants caractérisant chaque site. Il est bien clair que, d'après ces résultats, la présence de l'ozone joue un rôle important dans le vieillissement du PVC. Par ailleurs, il peut être noté en comparant les tableaux 9 et 10 pour la contrainte à la rupture et les tableaux 12 et 13 pour l'allongement à la rupture que les ordres de grandeurs sont similaires pour les formulations II et III au bout de 24 mois de vieillissement, ce qui permet de conclure que les performances de l'HTE sont similaires à celles de l'HSE

III.5.2. Influence de la teneur en plastifiants

D'après les figures 7 et 8 qui représentent, respectivement, l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture des deux formulations, formulation I à 20% de DOP (formulation semi-rigide) et la formulation II à 40% de DOP (formulation plastifiée), en fonction du temps de vieillissement, il peut être noté que les courbes ont une allure décroissante. Les résultats de la contrainte à la rupture de la formulation I sont plus élevés que ceux de la formulation II, ce qui est dû à la plus faible proportion de DOP, qui a rendu la formulation dure et cassante, et lui a conféré un comportement fragile. Ces résultats nous conduisent à dire que la contrainte à la rupture varie en fonction de la quantité du plastifiant utilisé, l'augmentation de la quantité de plastifiant favorise la diminution de la contrainte à la rupture, et la baisse de la quantité de plastifiant favorise l'augmentation des valeurs de la contrainte à la rupture.

Quant à l'allongement à la rupture, on voit que les valeurs de la formulation plastifiée sont plus élevées et pratiquement le double de celles de la formulation semi-rigide, ceci est dû au taux important de plastifiant utilisé dans la formulation II qui lui confère un comportement ductile. Ainsi, on peut dire que l'allongement à la rupture varie en fonction du taux de plastifiant, un taux

élevé de plastifiant favorise l'augmentation de l'allongement à la rupture et un taux faible favorise la diminution de l'allongement à la rupture.

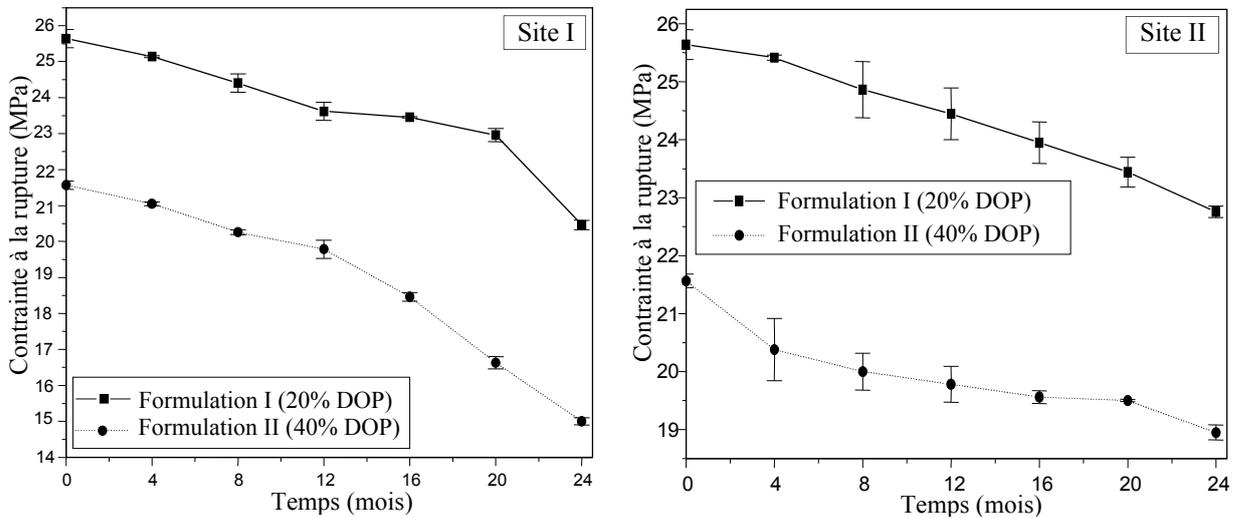


Figure 7: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps pour les formulations I et II au niveau des sites I et II

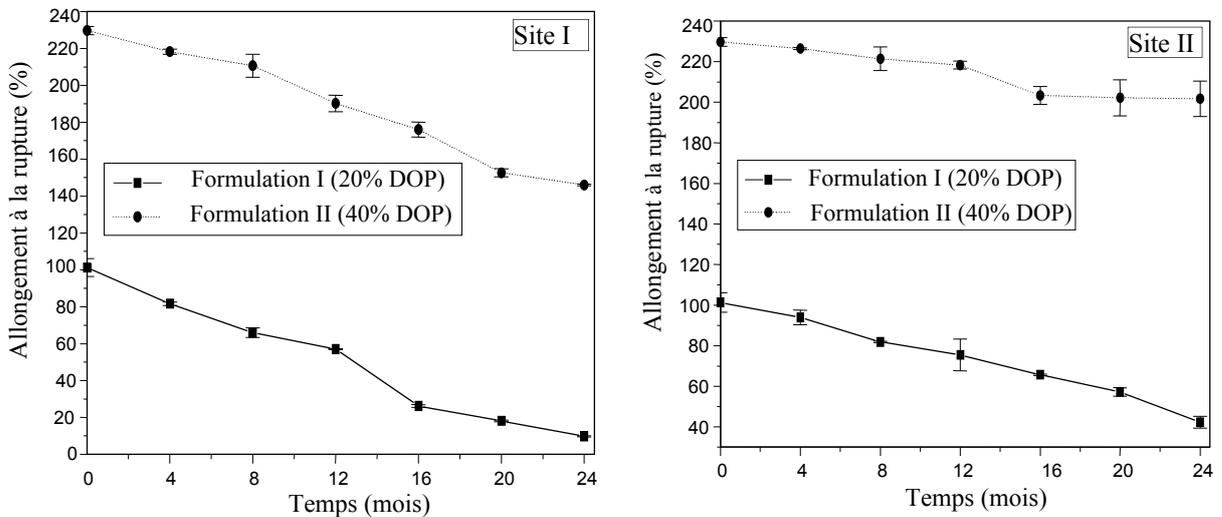


Figure 8: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps pour les formulations I et II au niveau des sites I et II

III.5.3. Influence de l'huile époxydée

Les figures 9 et 10 représentent, respectivement, la contrainte et l'allongement à la rupture des deux formulations, la formulation II costabilisée avec l'huile de tournesol époxydée et la formulation III costabilisée avec l'huile de soja époxydée, en fonction du temps de vieillissement. Les résultats de la contrainte à la rupture montrent que les valeurs des témoins et des échantillons

vieillis de ces deux formulations sont sensiblement égales. La variation de ces valeurs pour les échantillons exposés au vieillissement est due au comportement de ces formulations vis-à-vis des sites étudiés. En revanche, une légère différence de l'allongement à la rupture est obtenue entre les deux formulations, des valeurs légèrement plus élevées pour la formulation III. Globalement, l'allongement à la rupture diminue en fonction du temps pour les deux formulations et les deux sites considérés. Ces résultats nous conduisent à dire que le comportement de ces formulations est similaire.

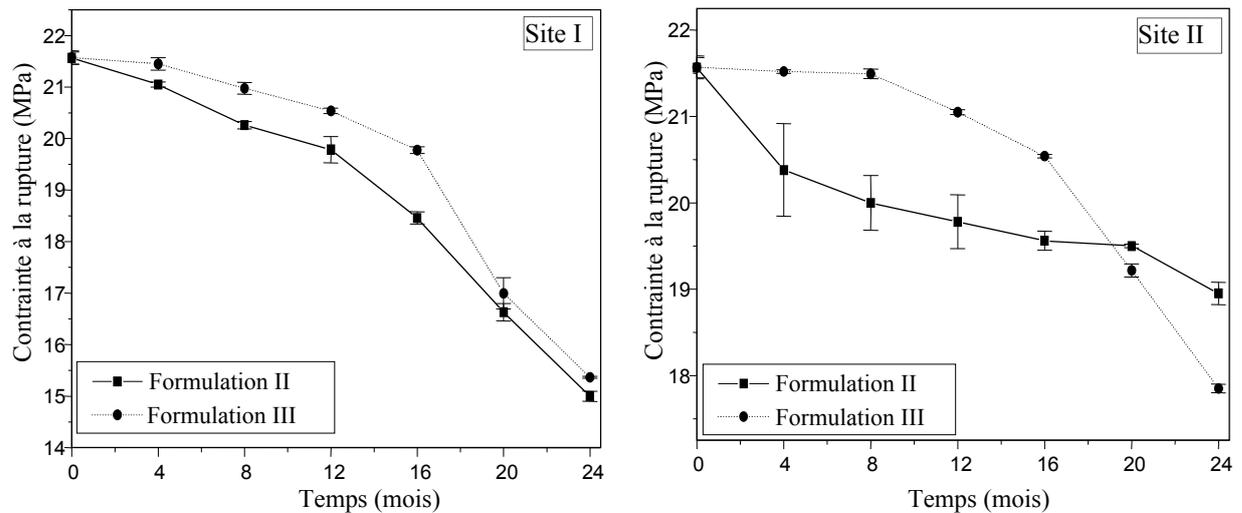


Figure 9: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps pour les formulations II et III au niveau des sites I et II

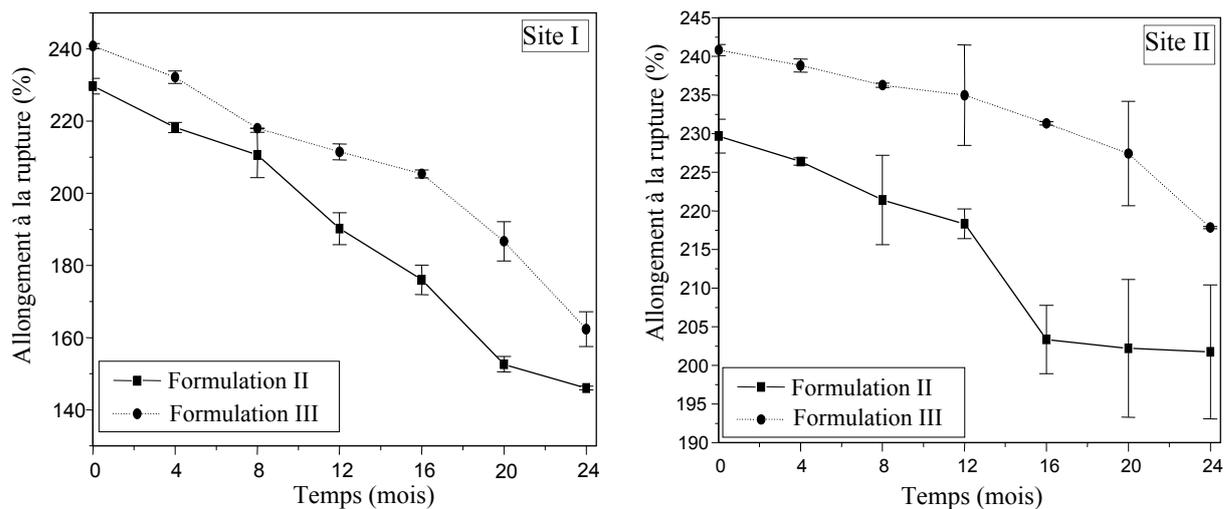
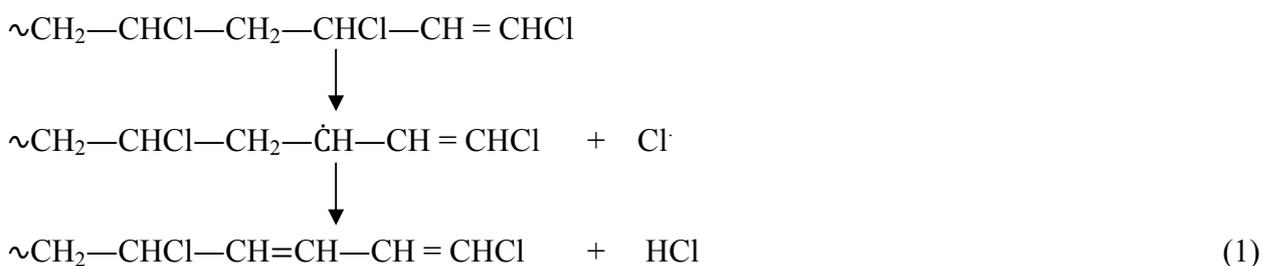


Figure 10: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps pour les formulations II et III au niveau des sites I et II

III.6. Analyse par la spectroscopie UV-visible

Afin de déterminer les doubles liaisons formées dans la matrice de PVC pendant le vieillissement photochimique en fonction du temps, on a procédé à l'analyse par spectroscopie UV-visible. Dans le PVC, la présence d'atomes de chlores en position allylique conduit à l'élimination des premières molécules d' HCl et cette déshydrochloruration conduit à la formation de doubles liaisons, qui activent par la suite les atomes de chlore voisins, et causent l'élimination d'autres molécules d'HCl. Le processus continue à se répéter et entraîne la formation de polyènes conjugués selon la réaction 1 [71, 72]:



La figure 11 représente les spectres UV-visibles de 200 à 800 nm de la résine de PVC et ceux des trois formulations I, II et III sans purification. D'après cette figure, le spectre de la résine ne présente aucun maximum, ce qui indique qu'il n'absorbe pas dans la zone de 800-220 nm comme il a été montré dans certaines études [73]. D'après la littérature, le PVC n'absorbe pas dans la zone 190-220 nm parce qu'il contient uniquement C—C, C—H, et C—Cl [74]. En réalité les études ont montré la susceptibilité du PVC d'absorber dans la zone 300-400 nm [75], ceci est dû au fait que le produit commercial peut contenir des défauts, comme les insaturations (chlores allyliques), les groupements de bout de chaîne, et les ponts de branchement (atomes de chlores tertiaires et structures oxydées) [74].

Par ailleurs, les spectres des trois formulations ont la même allure générale. Trois maxima d'absorption qui se situent à 210, 225 et 275 nm peuvent être observés. Ces derniers correspondent au plastifiant (DOP), à l'huile de tournesol époxydée (HTE) et à l'huile de soja époxydée (HSE) qui ont des maxima dans les mêmes positions (voir annexe III), il est à noter qu'après purification de ces trois formulations, ces maxima ont disparu (figure 12).

Les figures 13 à 18 montrent, respectivement, l'évolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement des trois formulations purifiées au niveau des sites I et II, L'ensemble des spectres a la même allure, d'après la littérature, c'est une allure de PVC peu dégradé, avec des maxima d'absorption inférieurs à 250 nm, ce qui traduit la présence d'un nombre de doubles liaisons conjuguées inférieur ou égal à 3 [13, 76],

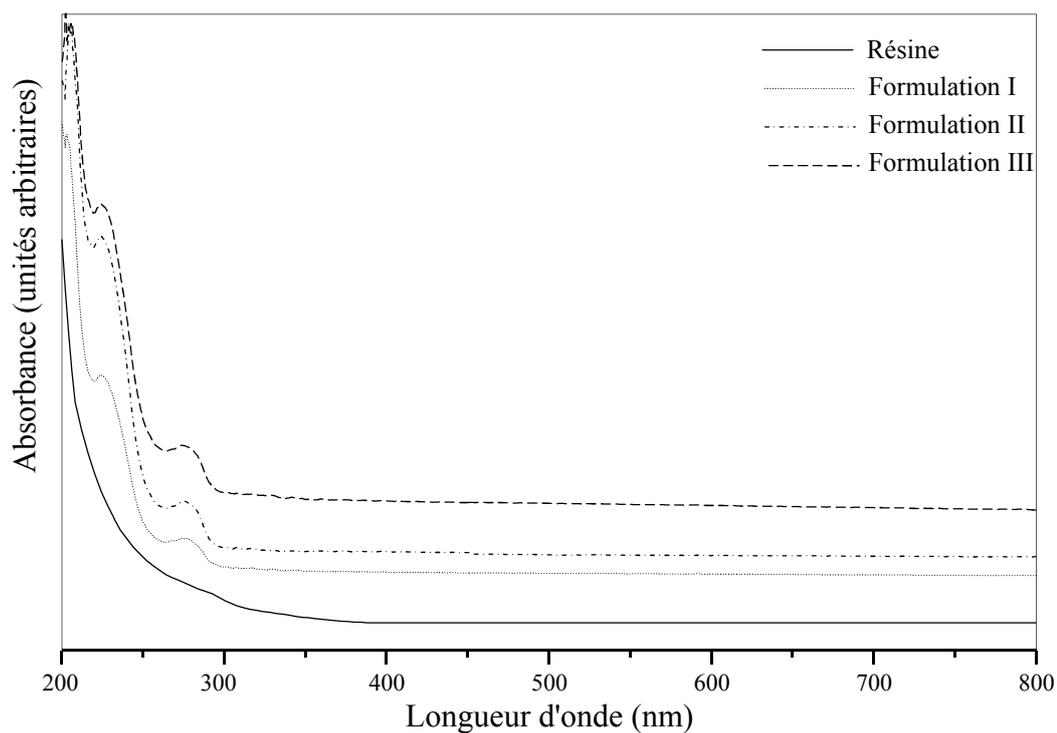


Figure 11 : Spectre UV-Visible des témoins des trois formulations sans purification

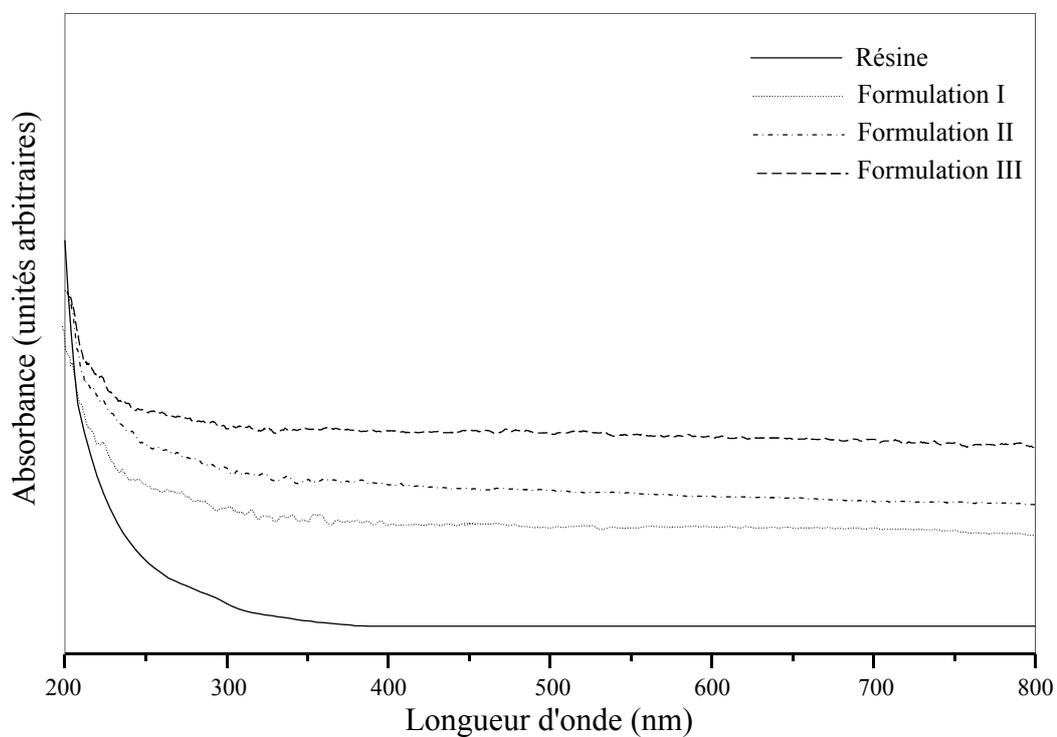


Figure 12: Spectre UV-Visible des témoins des trois formulations avec purification

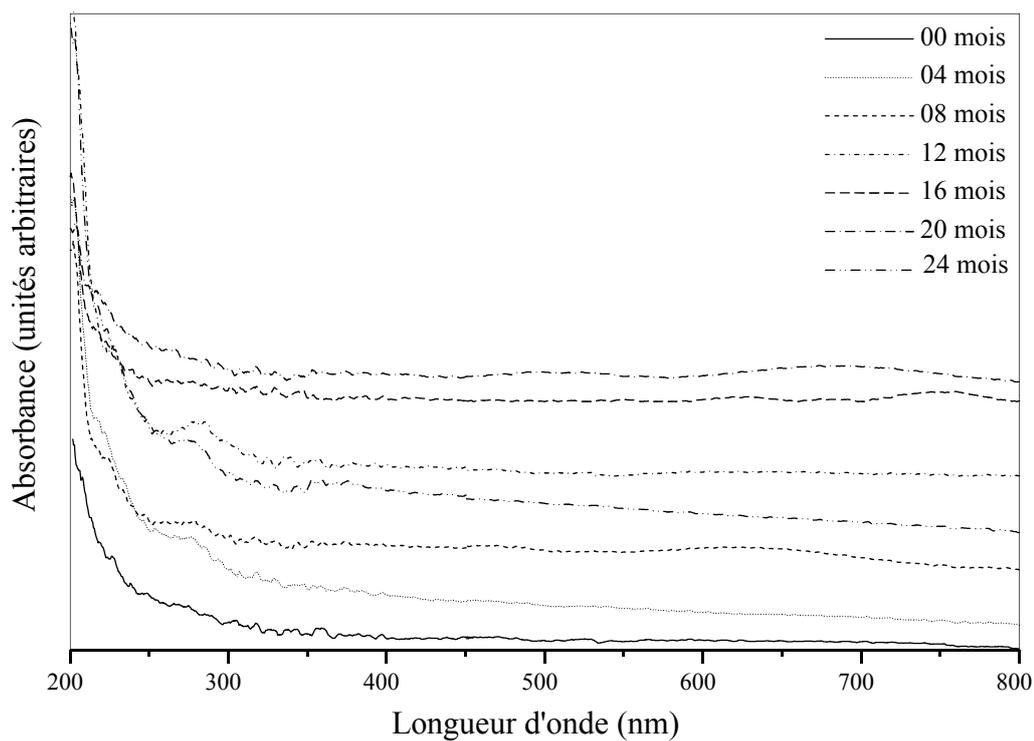


Figure 13: Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de la formulation I vieillis au niveau du site I

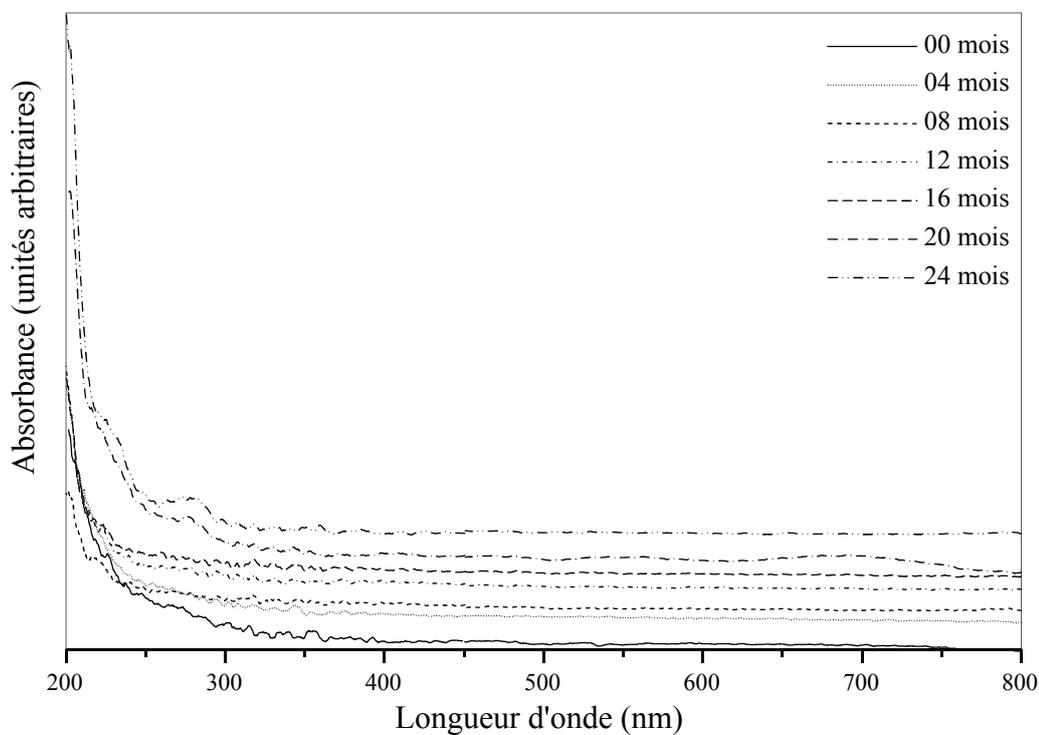


Figure 14: Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de la formulation I vieillis au niveau du site II

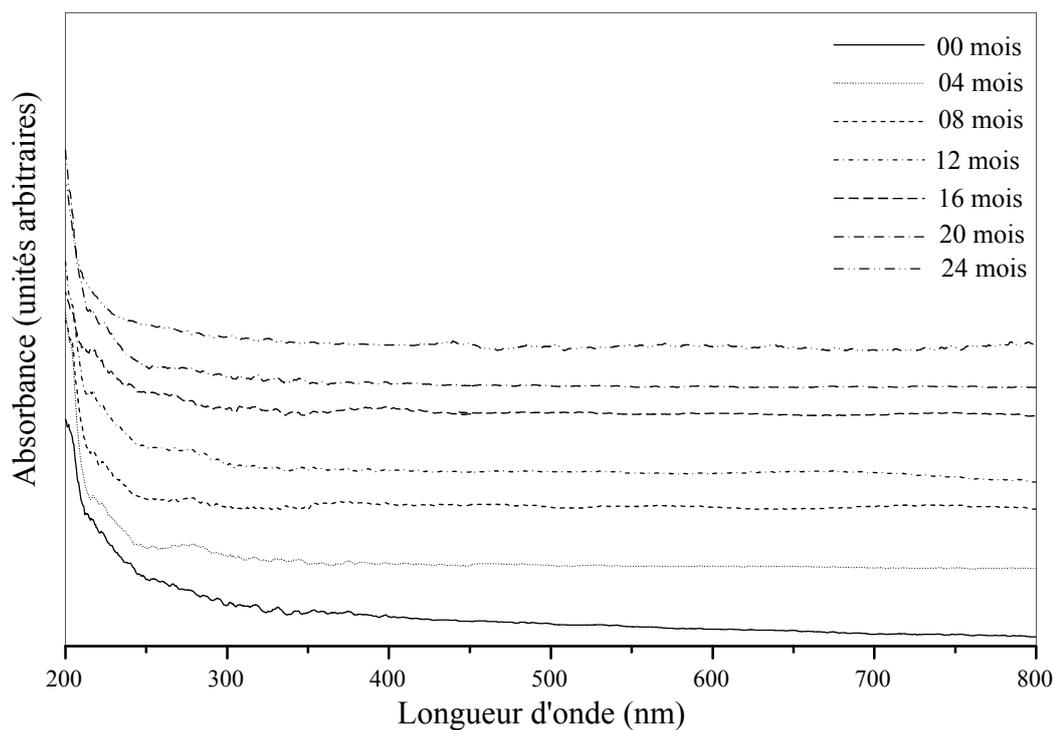


Figure 15: Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de la formulation II vieillies au niveau du site I

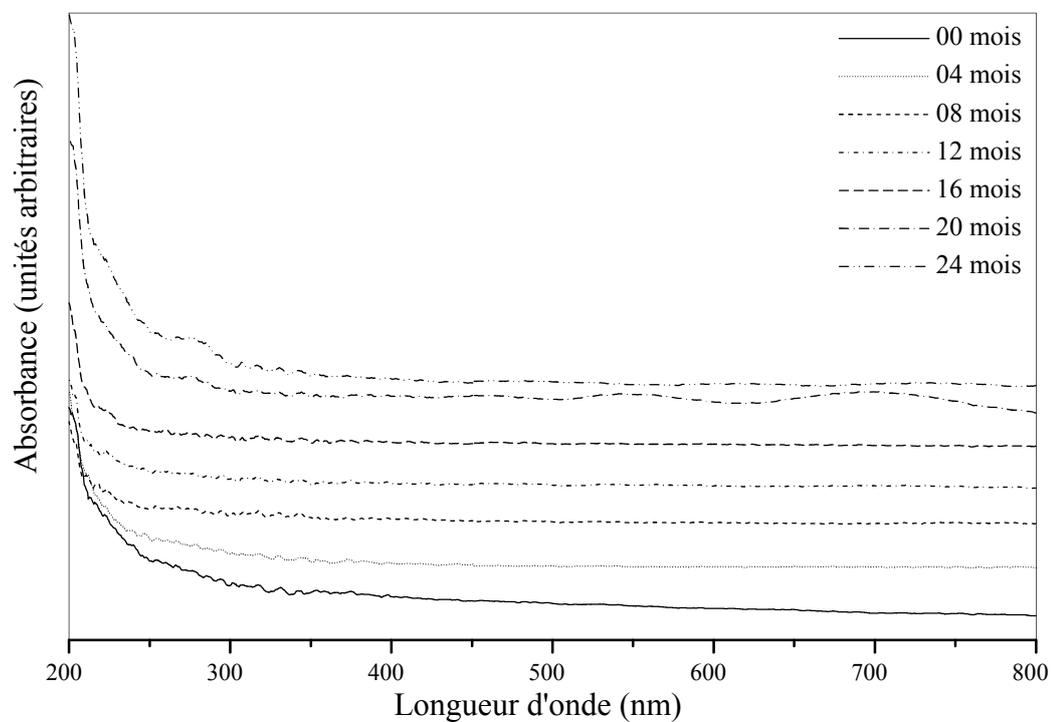


Figure 16: Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de la formulation II vieillies au niveau du site II

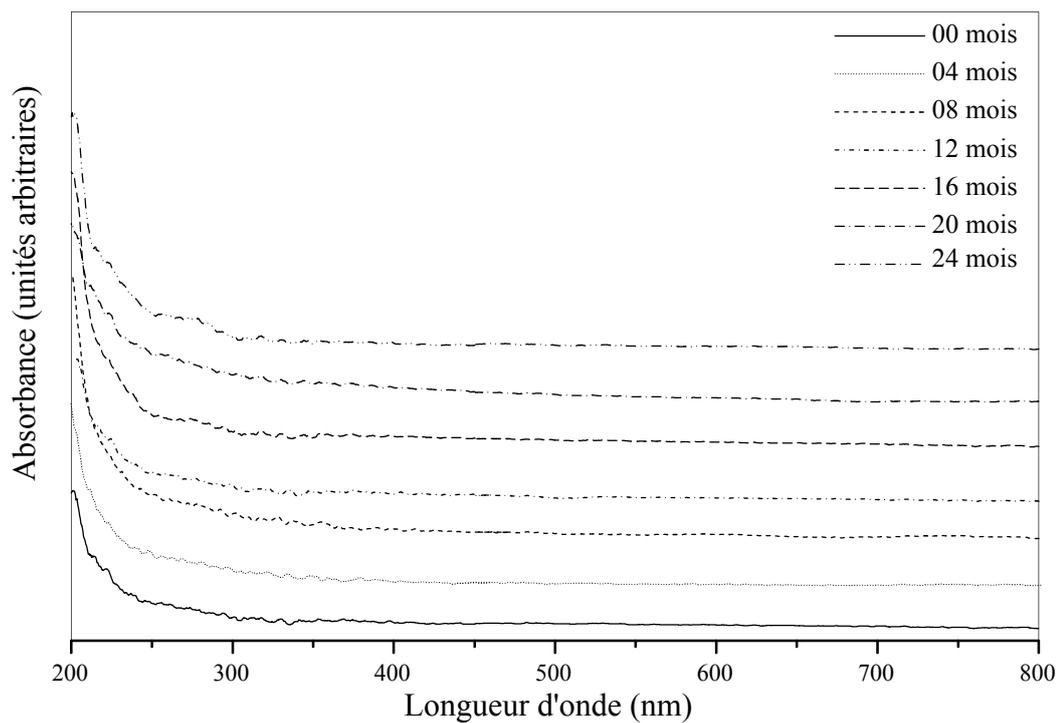


Figure 17: Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de la formulation III vieillis au niveau du site I

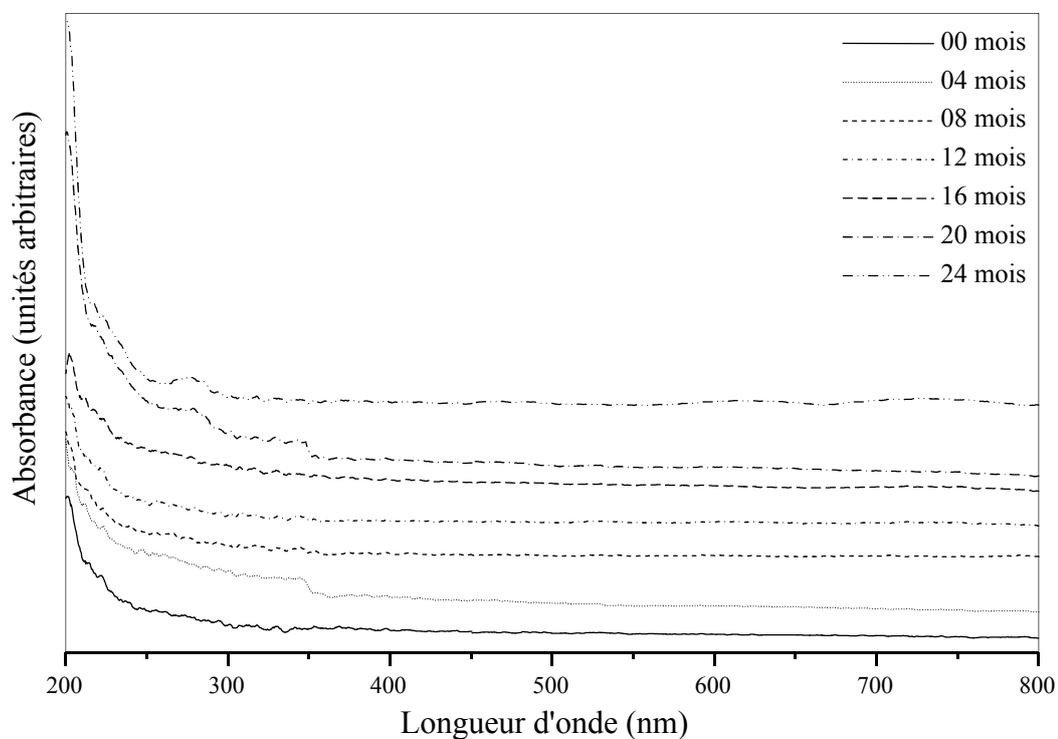


Figure 18: Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de la formulation III vieillis au niveau du site II

III.7. Analyse par la spectroscopie IRTF en mode ATR

III.7.1. Identification des additifs à partir des différentes formulations

La figure 19 représente les spectres du PVC seul et des formulations étudiées (PVC témoins). Il peut être noté la présence des bandes numérotées de 1 à 6 dans le cas des témoins. Ces bandes sont dues aux additifs présents et leurs attributions sont récapitulées dans le tableau 14 [77], les spectres des additifs utilisés sont donnés en annexe IV.

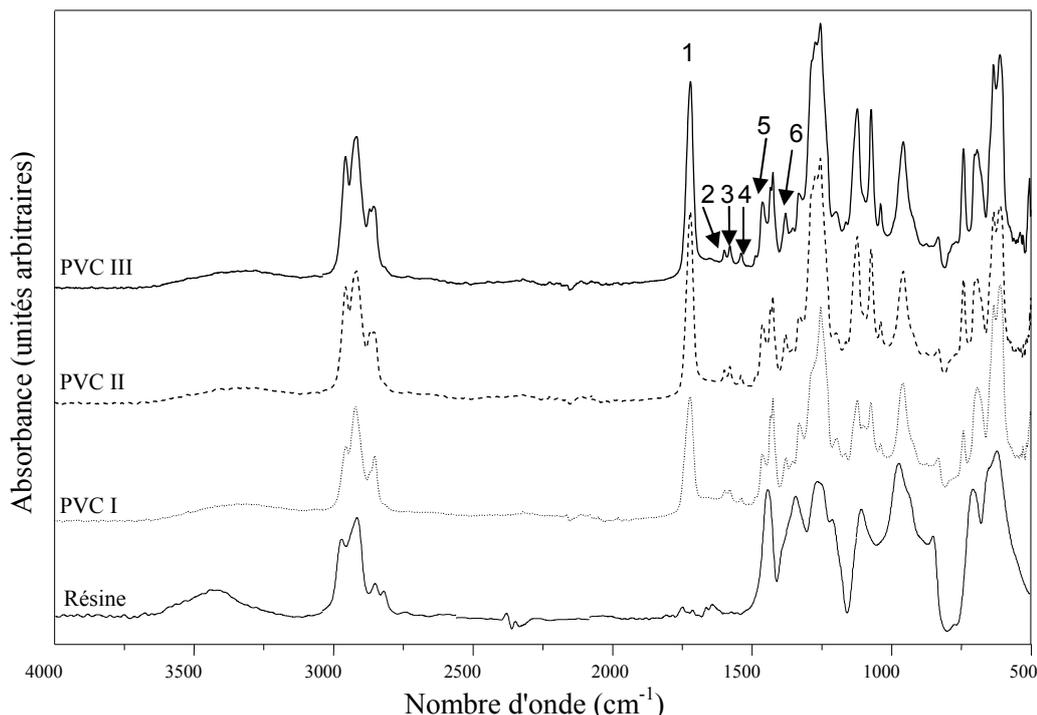


Figure 19 Spectres ATR de la résine de PVC et des formulations I, II et III

Tableau 14 Bandes caractéristiques des additifs utilisés dans le PVC [77].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique	additif
1	1725	C = O (ester)	DOP
2	1601	C = O insaturé	Stéarate de Zn, stéarate de Ca
3	1581	CO ₂ ⁻ (sel d'acide carboxylique)	Stéarate de Ca
4	1541	CO ₂ ⁻ (sel d'acide carboxylique)	Stéarate de Zn
5	1467	CH ₂ (méthyl, méthylène)	HTE ou HSE, stéarate de Zn, stéarate de Ca
6	1340	CH (méthyl, méthylène)	HTE ou HSE, stéarate de Zn, stéarate de Ca

III.7.2. Etude du phénomène de vieillissement

Afin d'analyser l'état de surface du polymère vieilli, une étude en mode ATR a été effectuée. Des modifications sont observées dans tous les spectres des échantillons vieillis par rapport au témoin dans deux zones spectrales: $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ et $1500-1800\text{ cm}^{-1}$ (figures 20 à 25). Ces modifications ont lieu soit dans la matrice de PVC suite à l'apparition de nouvelles bandes liées aux photoproduits, soit dans les bandes des additifs.

Ainsi les phénomènes suivants sont constatés:

- Formation d'une large bande dont le domaine d'absorption se situe entre 3000 et 3500 cm^{-1} et ceci au niveau des deux sites, cette zone correspond à la zone d'absorption des composés hydroxylés (alcools, acides carboxyliques, hydroperoxydes) correspondant aux vibrations d'élongation de la fonction OH.
Ces composés sont liés aux coupures de chaînes qui ont lieu lors de l'exposition des échantillons au vieillissement.
- Formation d'une nouvelle bande à 1625 cm^{-1} pour l'ensemble des formulations exposées au niveau du site I (figures 20, 22 et 24), cette bande se situe dans la zone d'absorption des liaisons conjuguées. Il est à noter que cette bande a été observée au cours du 12ème mois pour la formulation I (figure 20) et au cours du 4ème mois pour les formulations II et III (figures 22 et 24), ceci montre l'effet de résistance de la formulation I (formulation semi-rigide) vis-à-vis du vieillissement climatique.
- Formation d'une nouvelle bande à 1670 cm^{-1} pour l'ensemble des formulations exposées au niveau du site II (figures 21, 23 et 25). Cette bande se situe également dans la zone d'absorption des doubles liaisons conjuguées.

D'après ces résultats, il peut être constaté que la bande à 1625 cm^{-1} est obtenue au niveau du site I caractérisé par les teneurs élevées en ozone et dioxyde d'azote, et la bande à 1670 cm^{-1} est obtenue au niveau du site II caractérisé par la présence du dioxyde d'azote. Il est à noter également, la disparition de la bande à 1600 cm^{-1} (bande attribuée au stéarate de zinc) pour l'ensemble des formulations et pour les deux sites considérés, ceci peut être dû à l'élargissement de la bande 1582 cm^{-1} .

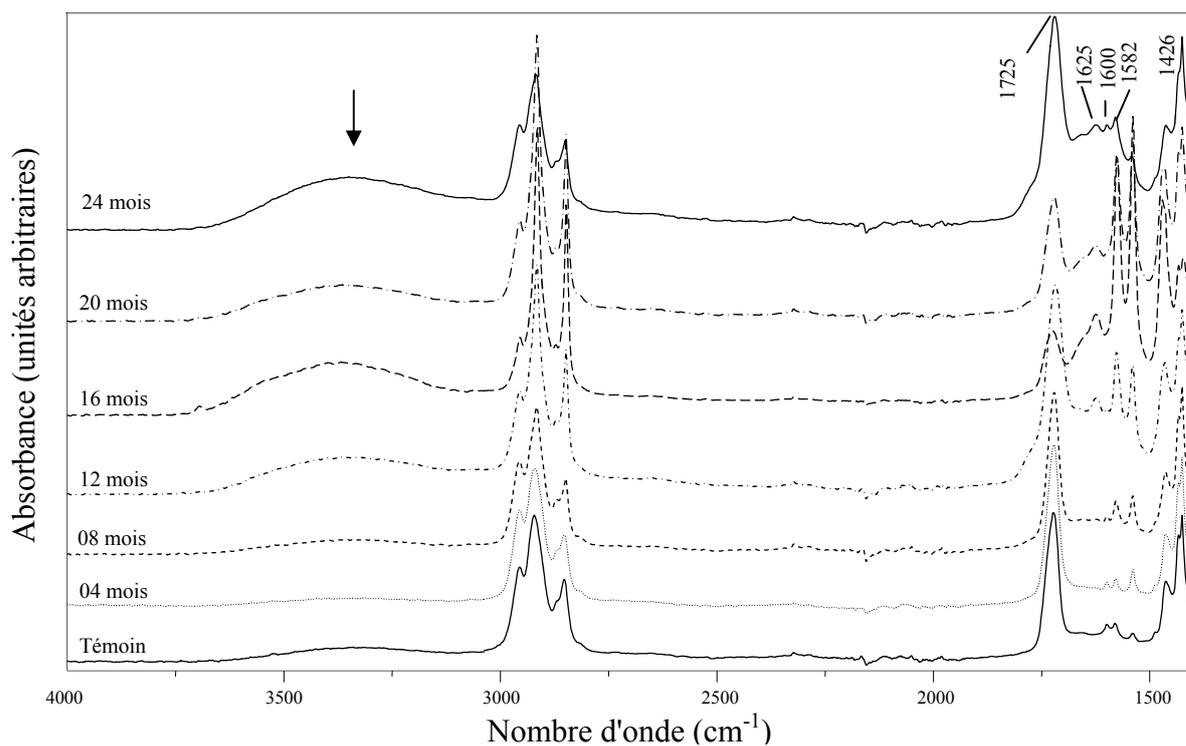


Figure 20: Evolution des spectres ATR de la formulation I non purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site I

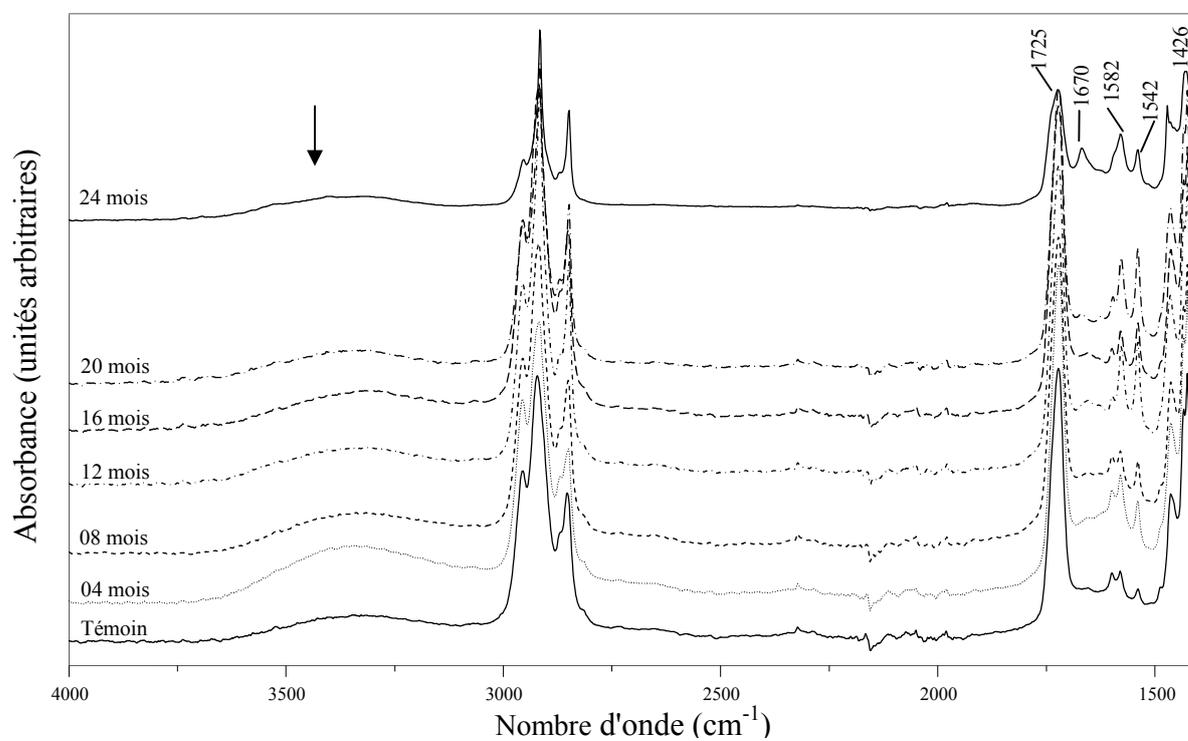


Figure 21: Evolution des spectres ATR de la formulation I non purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site II

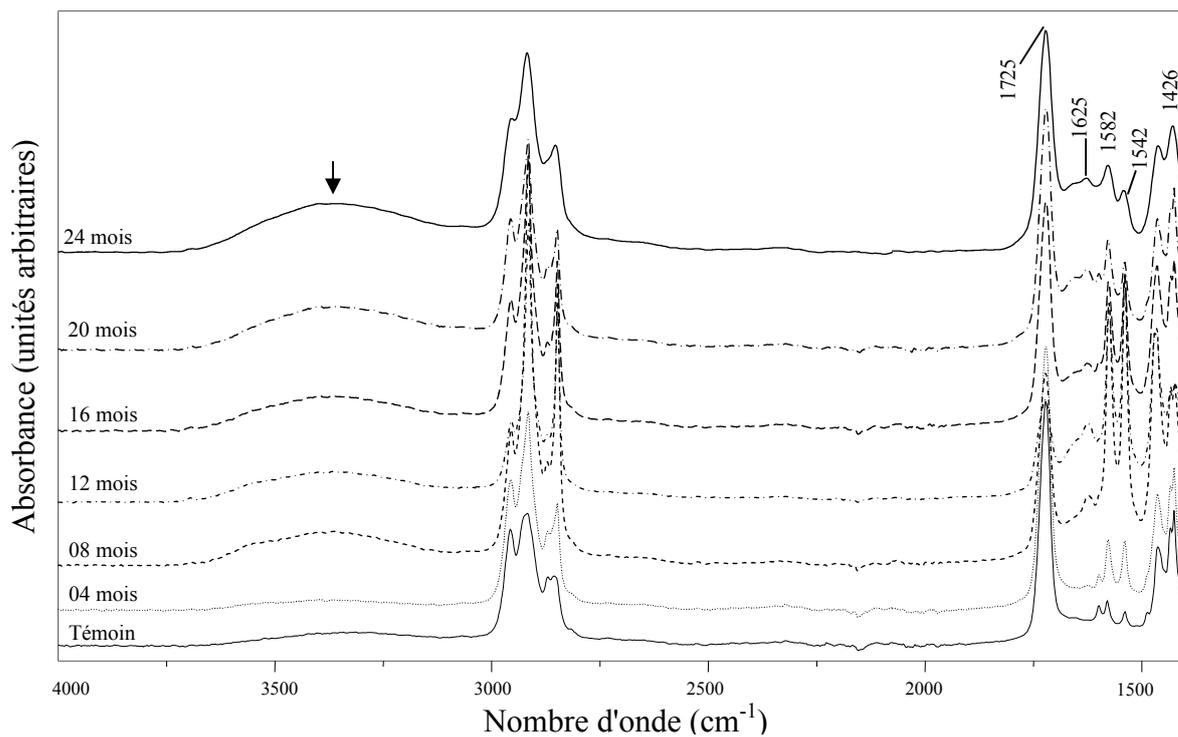


Figure 22 : Evolution des spectres ATR de la formulation II non purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site I

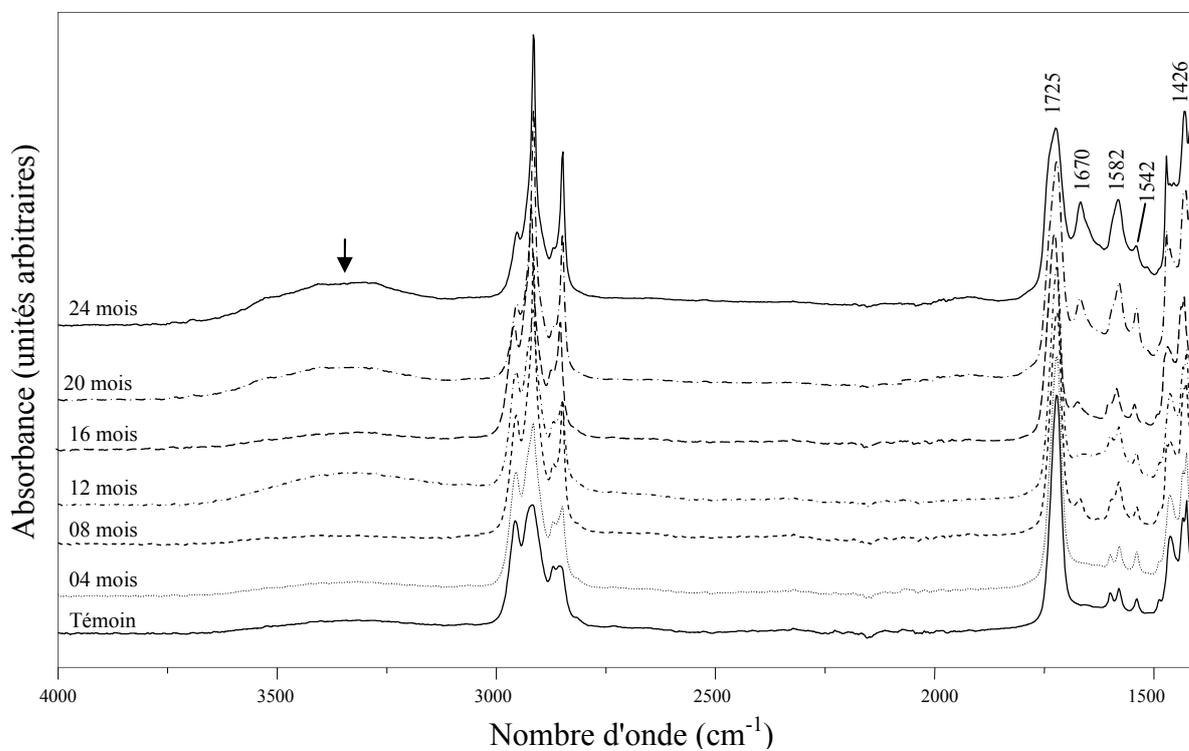


Figure 23: Evolution des spectres ATR de la formulation II non purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site II

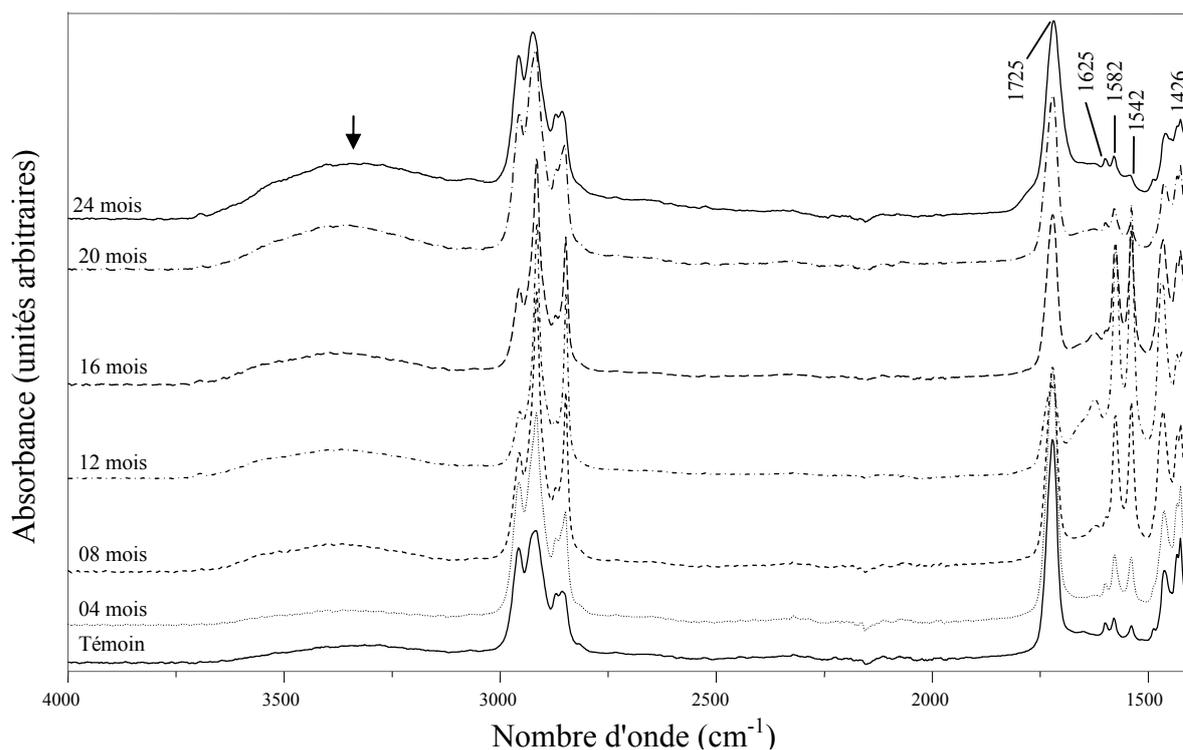


Figure 24: Evolution des spectres ATR de la formulation III non purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site I

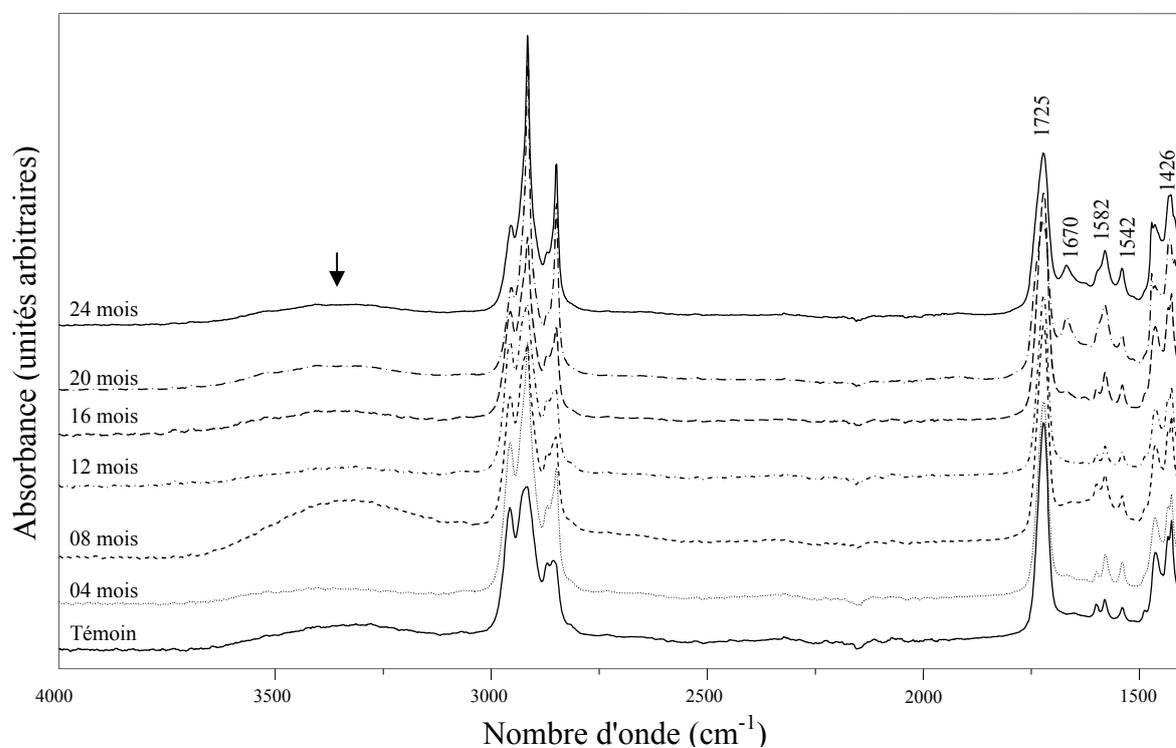


Figure 25: Evolution des spectres ATR de la formulation III non purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site II

Afin de discuter l'évolution des bandes liées aux photoproduits obtenus au cours du vieillissement, et de celles liées aux additifs présents dans les films on a procédé, et cela pour les trois formulations et les deux sites, au calcul des rapports d'absorbances des bandes obtenues qui sont les suivants:

☒ Rapports d'absorbance des bandes liées aux additifs

Pour le site I et site II : A1725/A1426,4 ; A1601/A1426,4 ; A1582/A1426,4 et A1542/A1426,4

☒ Rapports d'absorbance des bandes liées aux photoproduits

- Site I: A3352/A1426,4 et A1624,9/A1426,4;
- Site II: A3352/A1426,4 et A1670,4/A1426,4

La bande à $1426,4\text{cm}^{-1}$ correspond à la liaison CH_2 du PVC [78]. Elle est prise comme bande de référence car son intensité est constante et ne varie pas au cours de la dégradation.

Les tableaux 15-20 regroupent respectivement les rapports d'absorbances en fonction du temps de vieillissement des différentes bandes liées aux différents additifs dans les deux sites considérés et ceci pour les trois formulations.

Les tableaux 21-26 regroupent respectivement les rapports d'absorbances en fonction du temps de vieillissement des différentes bandes liées aux photoproduits dans les deux sites considérés et ceci pour les trois formulations.

Tableau 15: Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation I en fonction du temps au niveau du site I

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A1725/A1426,4	1,02	1,08	0,96	1,13	0,503	0,64	1,11
A1601/A1426,4	0,21	0,15	0,23	0,47	-	-	0,54
A1582/A1426,4	0.22	0.20	0.32	0.77	1.68	0.85	0.58
A1542/A1426,4	0.14	0.24	0.34	0.70	1.96	0.93	0.38

Tableau 16: Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation I en fonction du temps au niveau du site II

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A1725/A1426,4	1.02	1.09	1.10	1.10	1.13	1.01	0.90
A1601/A1426,4	0.21	0.35	0.27	0.28	0.34	0.35	-
A1582/A1426,4	0.22	0.41	0.29	0.45	0.40	0.47	0.60
A1542/A1426,4	0.14	0.32	0.25	0.46	0.42	0.50	0.50

Tableau 17: Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation II en fonction du temps au niveau du site I

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A1725/A1426,4	1,83	1,85	1,06	0,87	1,33	1,46	1,64
A1601/A1426,4	0,28	0,24	-	-	-	0,50	-
A1582/A1426,4	0,32	0,49	1,43	1,67	0,87	0,70	0,56
A1542/A1426,4	0,23	0,48	1,60	1,92	0,90	0,56	0,58

Tableau 18: Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation II en fonction du temps au niveau du site II

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A1725/A1426,4	1,83	1,67	1,47	1,51	1,36	1,13	0,92
A1601/A1426,4	0,28	0,28	-	0,46	-	-	-
A1582/A1426,4	0,32	0,34	0,35	0,52	0,46	0,60	0,60
A1542/A1426,4	0,23	0,30	0,18	0,35	0,37	0,47	0,39

Tableau 19: Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation III en fonction du temps au niveau du site I

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A1725/A1426,4	1,90	1,83	1,38	0,73	1,28	1,68	1,95
A1601/A1426,4	0,25	0,29	-	-	-	0,44	0,62
A1582/A1426,4	0,30	0,50	1,10	1,81	1,04	0,57	0,65
A1542/A1426,4	0,22	0,47	1,14	2,12	1,15	0,43	0,47

Tableau 20: Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation III en fonction du temps au niveau du site II

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A1725/A1426,4	1,90	1,83	1,54	1,30	1,65	1,71	1,40
A1601/A1426,4	0,25	0,54	0,19	0,26	0,37	-	-
A1582/A1426,4	0,30	0,62	0,33	0,31	0,47	0,92	0,66
A1542/A1426,4	0,22	0,41	0,33	0,38	0,39	0,41	0,48

Tableau 21: Evolution des rapports d'absorbances liés aux bandes formées pendant le vieillissement de la formulation I en fonction du temps au niveau du site I

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A3352/A1426,4	0.04	0.06	0.08	0.22	0.24	0.17	0.27
A1625/A1426,4	0.00	0.00	0.00	0.53	0.62	0.38	0.54

Tableau 22: Evolution des rapports d'absorbances liés aux bandes formées pendant le vieillissement de la formulation I en fonction du temps au niveau du site II

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A3352/A1426,4	0.04	0.18	0.06	0.10	0.21	0.18	0.20
A1668/A1426,4	0.00	0.00	0.21	0.26	0.33	0.30	0.50

Tableau 23: Evolution des rapports d'absorbances liés aux bandes formées pendant le vieillissement de la formulation II en fonction du temps au niveau du site I

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A3352/A1426,4	0,06	0,05	0,19	0,27	0,22	0,30	0,35
A1625/A1426,4	0.00	0,17	0,39	0,67	0,41	0,52	0.66

Tableau 24: Evolution des rapports d'absorbances liés aux bandes formées pendant le vieillissement de la formulation II en fonction du temps au niveau du site II

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A3352/A1426,4	0,06	0,10	/	0,23	0,20	0,23	0,23
A1670/A1426,4	0,00	0,00	0,23	0,35	0,39	0,52	0,60

Tableau 25: Evolution des rapports d'absorbances liés aux bandes formées pendant le vieillissement de la formulation III en fonction du temps au niveau du site I

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A3352/A1426,4	0.06	0.09	0.16	0.24	0.18	0.27	0.31
A1625/A1426,4	-	0.21	0.31	0.63	0.37	0.38	0.58

Tableau 26: Evolution des rapports d'absorbances liés aux bandes formées pendant le vieillissement de la formulation III en fonction du temps au niveau du site II

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
A3352/A1426,4	0.06	0.28	0.02	0.15	0.20	0.34	0.24
A1670/A1426,4	-	-	0.16	-	0.35	0.81	0.53

D'après les résultats des tableaux 15-20, nous constatons pour chaque bande les phénomènes suivants:

☒ Rapports d'absorbances A1725/A1426:

Globalement, une diminution de ce rapport d'absorbance pendant le temps de vieillissement au niveau du site I, suivie d'une augmentation accélérée à partir du 12^{ème} mois, cette augmentation se poursuit jusqu'à la fin de la durée de vieillissement pour la formulation II et III avec une évolution modérée pour la formulation I. La chute des rapports d'absorbances qui s'est produite peut être liée à la perte de plastifiant (DOP), et l'augmentation peut être liée à l'oxydation de cet additif suite à la présence de l'ozone au niveau du site I qui favorise le phénomène d'oxydation. Cependant, au niveau du site II nous constatons une nette diminution de ce rapport d'absorbances et ceci pour l'ensemble des formulations ce qui traduit une perte de plastifiant.

☒ Rapports d'absorbances A1601/A1426:

Une augmentation de ce rapport au niveau du site I pour l'ensemble des formulations. Il est à noter que pour certains prélèvements nous avons constaté la disparition de la bande à 1601 cm^{-1} , ceci peut être dû à l'élargissement de la bande à 1582 cm^{-1} (bande d'absorption attribuée au stéarate de calcium) suite à son oxydation. D'ailleurs, plus les rapports d'absorbances obtenus pour la bande 1582 cm^{-1} sont élevés, plus la bande à 1601 cm^{-1} disparaît, ceci confirme que la disparition de la bande à 1601 cm^{-1} est bien liée à la bande du stéarate de calcium qui est plus intense. Ce phénomène de disparition de la bande à 1601 cm^{-1} est moins fréquent au niveau du site II. Il a été enregistré juste pour le dernier prélèvement de la formulation I ce qui montre la bonne stabilité de la formulation semi-rigide vis-à-vis du vieillissement photo-oxydant. Il a été observé pour la formulation II à partir du 2^{ème} prélèvement jusqu'au 4^{ème} prélèvement ainsi que le dernier prélèvement (site I) et pour le 2^{ème} prélèvement et à partir du 4^{ème} jusqu'au dernier prélèvement (site II). Le phénomène de disparition de la bande à 1601 cm^{-1} a été enregistré également pour la formulation III à partir du 2^{ème} jusqu'au 4^{ème} prélèvement (site I) et à partir du 5^{ème} et dernier prélèvement pour le (site II). Ce qui montre que les formulations II et III sont sensibles au vieillissement photo-oxydant. Ces résultats montrent que l'ozone est un polluant qui joue un rôle important dans l'oxydation du PVC.

☒ Rapports d'absorbances A1542/A1426:

Une augmentation de ce rapport d'absorbances en fonction du temps de vieillissement au niveau du site I peut être observée pour les trois formulations. Cette augmentation est suivie d'une diminution à partir du 16^{ème} mois; l'augmentation traduit l'oxydation du stéarate de zinc, la diminution traduit une éventuelle perte de ces produits d'oxydation suite au phénomène de lessivage.

D'après les résultats des tableaux 21-26, nous constatons les évolutions suivantes pour chaque bande:

☒ Rapports d'absorbances A3352/A1426:

Globalement, une même évolution de ce rapport d'absorbances pour les formulations I, II et III a été enregistrée au niveau des sites I et II: une augmentation jusqu'au 16ème mois d'exposition au vieillissement pour la formulation I et 12ème mois pour les formulations II et III, suivie d'une diminution, et finalement d'une augmentation. Ces différentes augmentations sont liées à l'oxydation dans la matrice du PVC et les diminutions sont liées à la perte des produits oxydés suite au phénomène de lessivage.

☒ Rapports d'absorbances A1625/A1426 et A1670/A1426:

La bande à 1625 cm^{-1} a été observée pour les échantillons exposés au niveau du site I et la bande 1670 cm^{-1} correspond aux échantillons du site II.

Enfin, il peut être noté que les ordres de grandeurs de tous les rapports d'absorbances calculés pour les formulations II et III sont similaires, ce qui laisse supposer que les performances de l'HTE et l'HSE sont comparables.

III.8. Etude du phénomène de vieillissement par spectroscopie IRTF en mode de transmission

Afin d'approfondir notre étude, nous avons procédé à la purification des échantillons de PVC vieillis au niveau des sites I et II et ceci pour l'ensemble des formulations. Les figures 26 à 31 représentent les spectres correspondants. Elles montrent clairement une modification de structure dans la matrice du PVC vieilli par rapport au spectre du PVC brut. Cette modification liée à la formation de photoproduits a eu lieu dans la zone spectrale $1800\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ qui est la zone d'absorption des carbonyles [77, 79, 80].

D'après l'ensemble des figures, nous constatons:

- L'apparition d'une bande dont le maximum est situé à $1735,8\text{cm}^{-1}$ et ceci dans les deux sites et pour l'ensemble des formulations et à partir du premier prélèvement, cette bande est due à la formation d'un photo produit correspondant à des espèces carbonylées telles que: chlorure d'acide, acide carboxylique, aldehyde....etc, qui traduisent les coupures de chaînes qui ont eu lieu. Certains auteurs considèrent que le domaine d'absorption $1725\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ correspond exactement aux acides β -chlorocarboxyliques, et le domaine $1745\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ correspond aux esters ou aux α - α -dichlorocetones [55]. Les mêmes résultats ont été trouvés par d'autres auteurs [81].

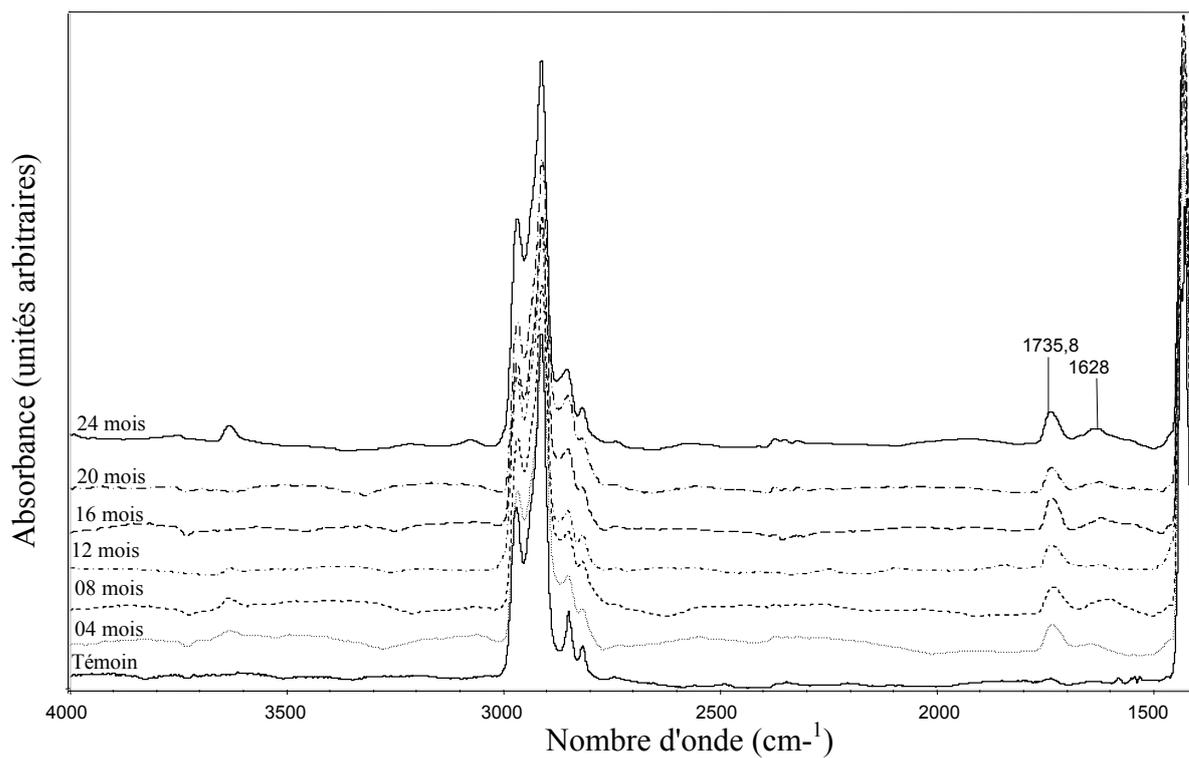


Figure 26: Evolution des spectres IRTF du PVC I purifié en fonction du temps de vieillissement au niveau du site I

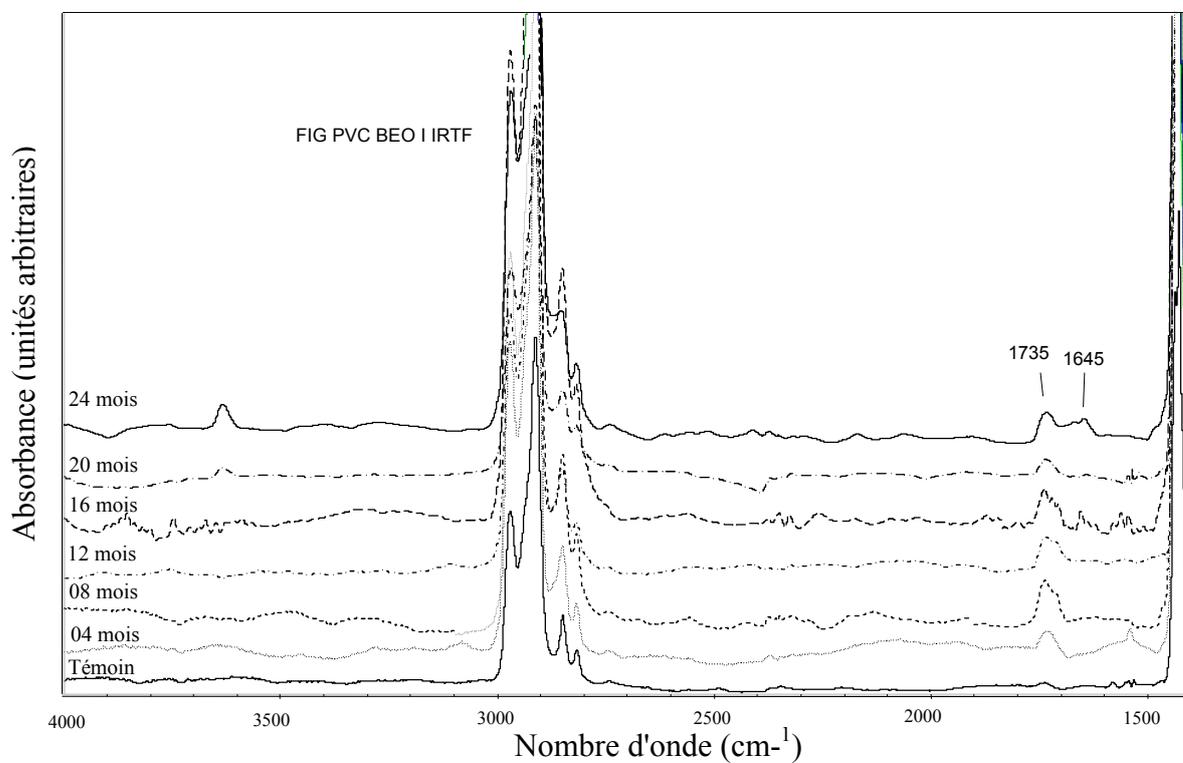


Figure 27: Evolution des spectres IRTF de la formulation I purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site II

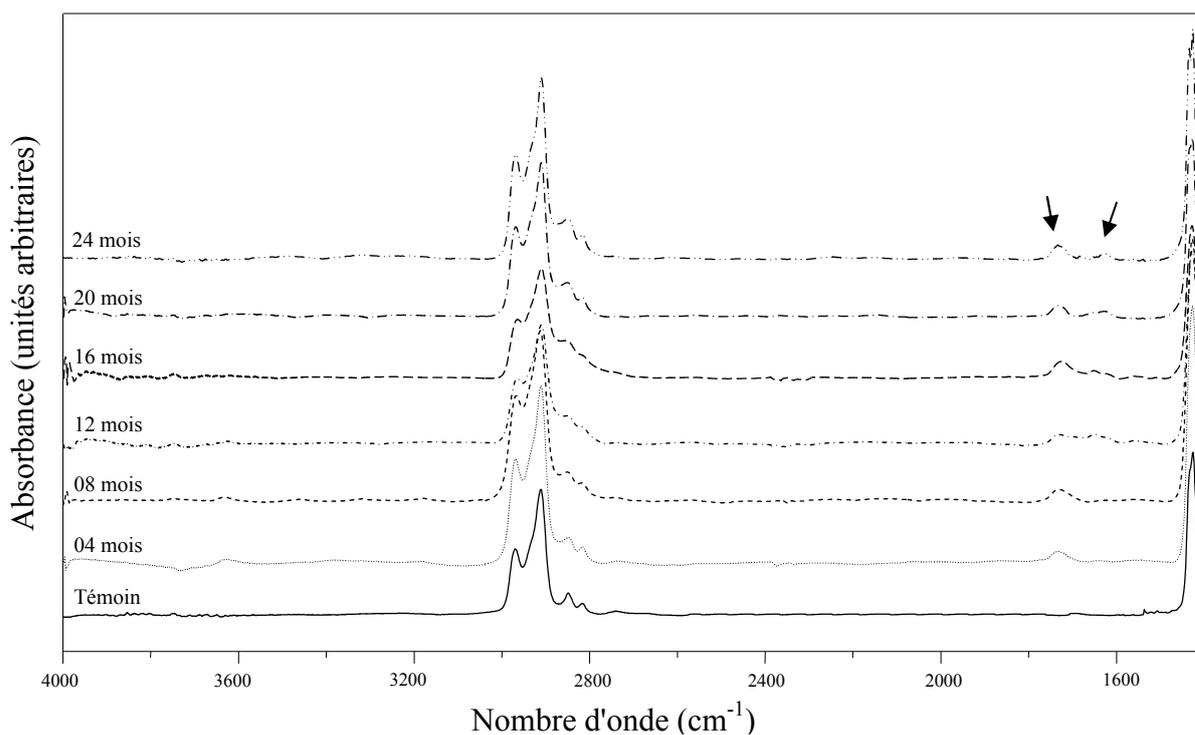


Figure 28 Evolution des spectres IRTF de la formulation II purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site I

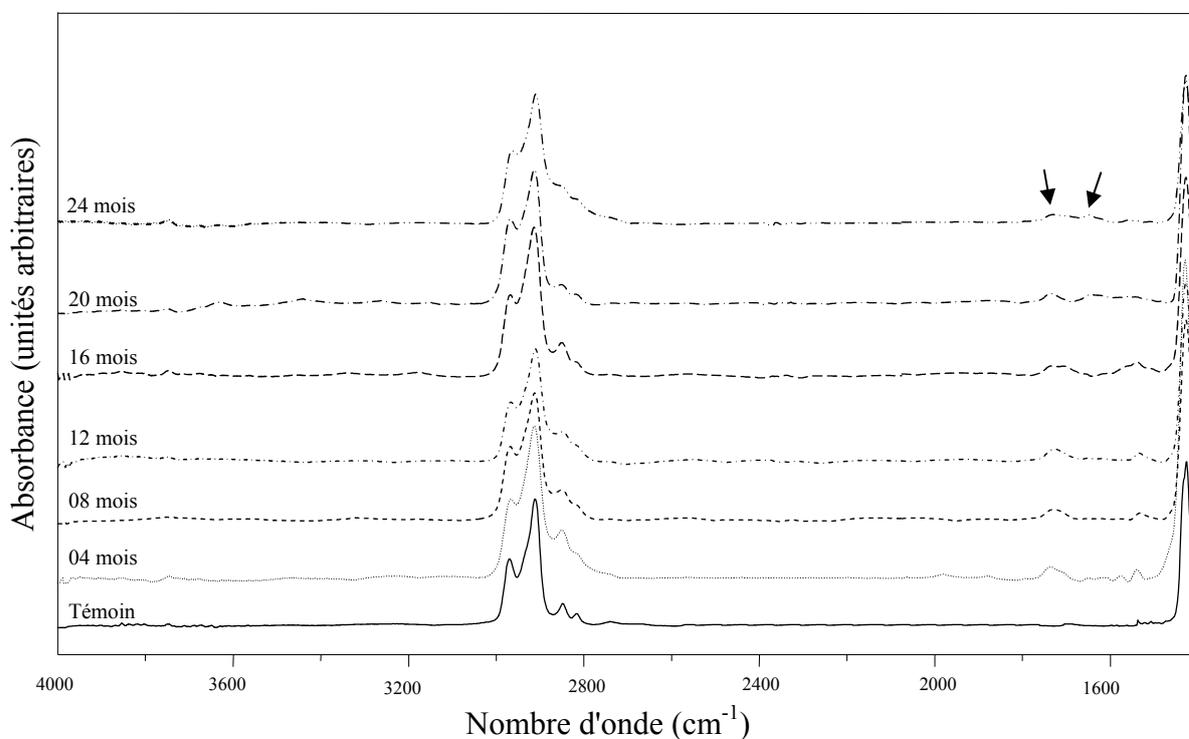


Figure 29: Evolution des spectres IRTF de la formulation II purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site II

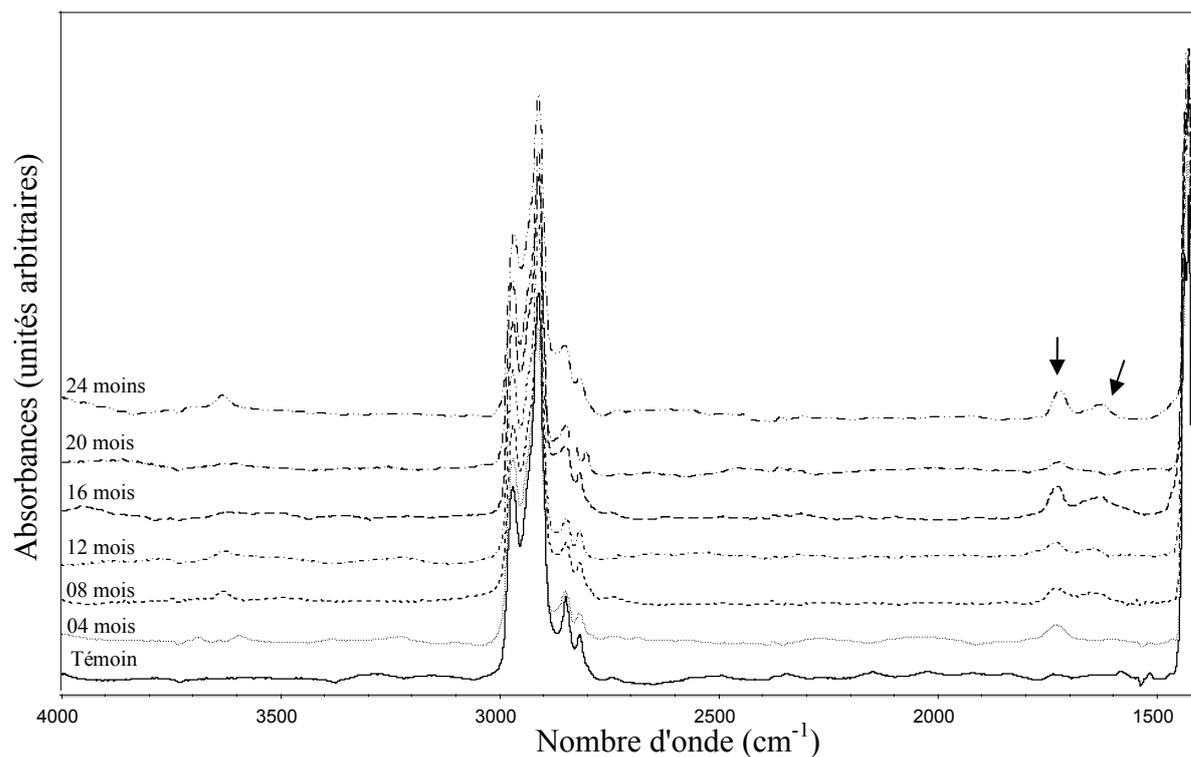


Figure 30: Evolution des spectres IRTF de la formulation III purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site I

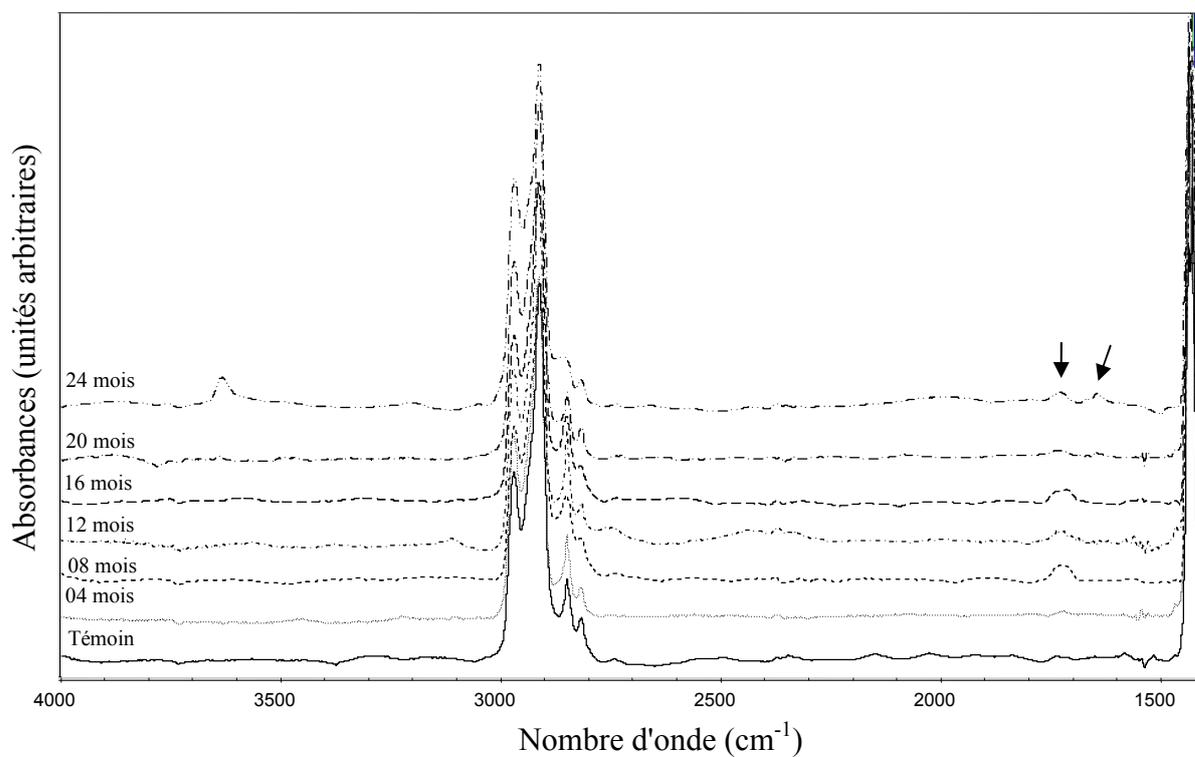


Figure 31: Evolution des spectres IRTF de la formulation III purifiée en fonction du temps de vieillissement au niveau du site II

- L'apparition d'une nouvelle bande dans la zone 1620-1652 cm^{-1} et à partir du 3ème prélèvement pour le site I pour les formulations II et III (figures 28 et 30) et à partir du 5ème prélèvement pour le site II (figures 29 et 31) pour les formulations II et III, cette bande est liée à la présence de doubles liaisons conjuguées qui se forment suite au départ d'HCl. Ce résultat vient confirmer ceux obtenus par les analyses UV-visible et par FTIR en mode ATR.
- La présence d'une bande dont le maximum d'absorption est situé à 1542,6 cm^{-1} dans les spectres du 1^{er} jusqu'au 4ème prélèvement du site II pour la formulation II (figure 29). Elle est liée à la présence de résidus de stéarate de Zn non complètement éliminé par le procédé de purification.

Afin d'étudier l'évolution des bandes liées aux photoproduits obtenus lors du vieillissement, on a procédé aux calculs des rapports d'absorbances les concernant (tableaux 27 à 29).

Tableau 27: Evolution des rapports d'absorbances A1735/A1426,4 en fonction du temps de vieillissement de la formulation I au niveau des sites I et II.

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Site I	0,00	0,05	0,04	0,05	0,07	0,05	0,08
Site II	0,00	0,02	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03

Tableau 28: Evolution des rapports d'absorbances A1735/A1426,4 en fonction du temps de vieillissement de la formulation II au niveau des sites I et II,

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Site I	0,00	0,62	0,66	0,75	0,79	0,58	0,58
Site II	0,00	0,58	0,69	0,75	0,67	0,59	0,76

Tableau 29: Evolution des rapports d'absorbances A1735/A1426,4 en fonction du temps de vieillissement de la formulation III au niveau des sites I et II,

Temps (mois)	00	04	08	12	16	20	24
Site I	0,00	0,03	0,02	0,03	0,06	0,03	0,09
Site II	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03

D'après ces résultats, nous constatons une augmentation des rapports d'absorbances suivie d'une diminution. L'augmentation confirme la formation des espèces oxygénées, La diminution de ces rapports pourrait être liée à la formation d'une couche de produits oxydés en surface qui absorbe le rayonnement UV et protège de ce fait le matériau contre une attaque en profondeur.

III.9. Etude de l'aspect morphologique du PVC

Afin de suivre l'évolution de l'aspect morphologique des échantillons de PVC des différentes formulations étudiées après leur exposition au vieillissement, on a choisi de comparer les images optiques de la surface des plaques de PVC des trois formulations témoins et celles du dernier prélèvement (24 mois).

On constate d'après la figure 32 que les plaques témoins des trois formulations ont pratiquement la même morphologie, une surface claire avec un ensemble de stries parallèles provenant de l'empreinte du téflon (support utilisé pendant le pressage des pastilles).

D'après l'ensemble des figures, on voit qu'il y a de légères modifications dans la morphologie des échantillons vieillis naturellement, ces différentes modifications sont résumées dans les points suivants:

- Formation de microfissures, observées uniquement dans la formulation I vieillie au niveau du site I (figure 33; image: b). Ces microfissures peuvent être dues soit à un éventuel choc subi par la plaque pendant le vieillissement soit à une fragilisation importante suite aux réactions de dégradation qui ont lieu.
- Formation de quelques crevasses (montrées par des flèches dans les différentes images) réparties d'une façon anarchique sur l'ensemble des plaques de la formulation I exposées aux niveaux des deux sites comme le montrent respectivement la figure: 33: image c et la figure 34: image c. Ces crevasses sont généralement formées suite aux pluies hivernales continues.
- Formation d'une couche noire qui est moins intense pour toutes les formulations I, II et III exposées au niveau du site I (figure 33 : images d; figure 35: image b et figure 37: image b), et qui est intense pour les formulations exposées au niveau du site II (figure 34: image a; figure 36: image b et figure 38: image b). La formation de couche noire intense peut être due à la pollution atmosphérique. Il est à noter que la couche noire intense obtenue sur les plaques des trois formulations exposées au niveau du site II est due au trafic routier assez important dans ce site, Contrairement au site I qui est éloigné du trafic routier.

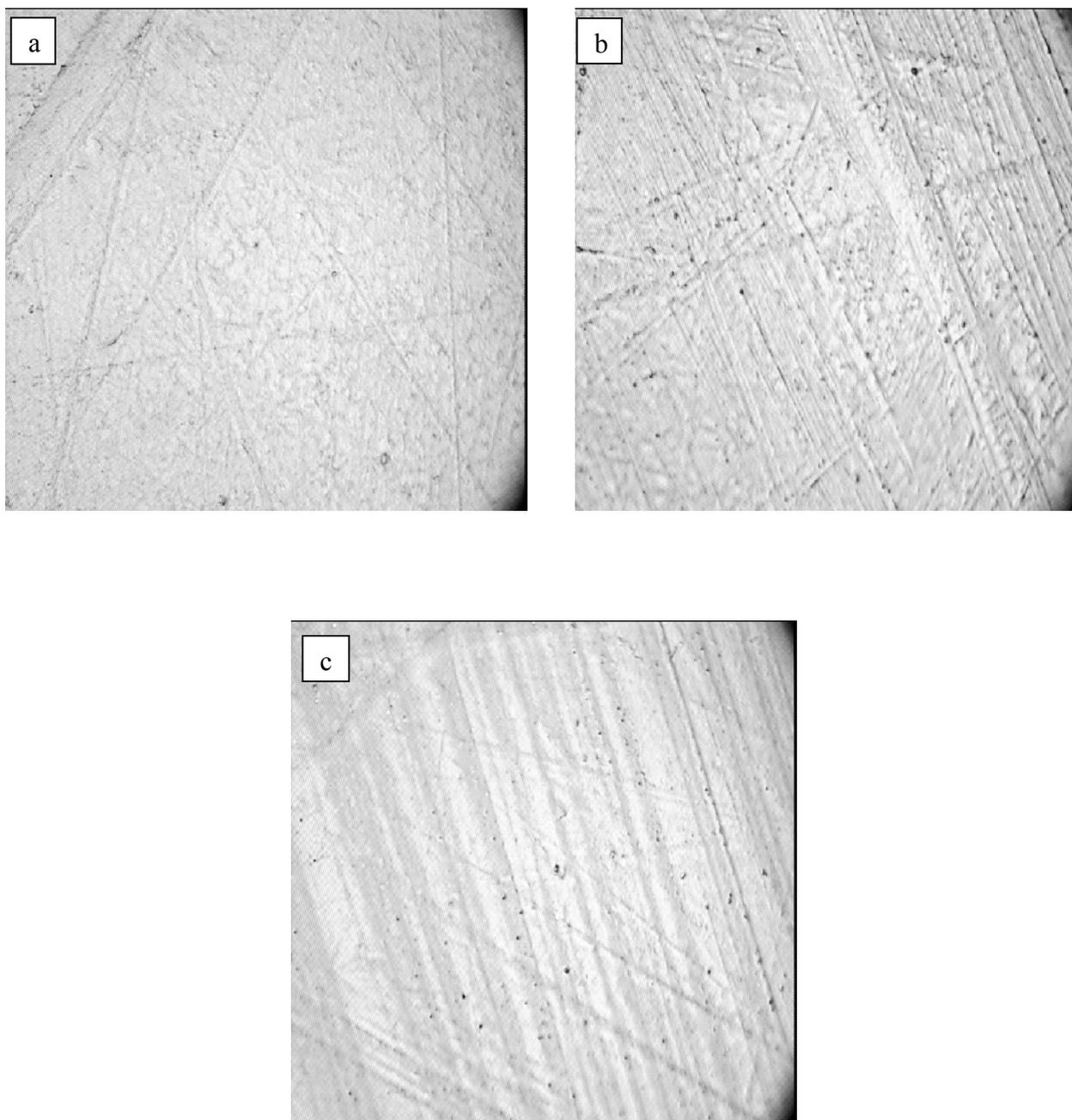


Figure 32: Images optiques, avec un grossissement de 500 fois l'objet, des plaques de PVC témoins des trois formulations I (image: a), II (image: b) et III (image c)

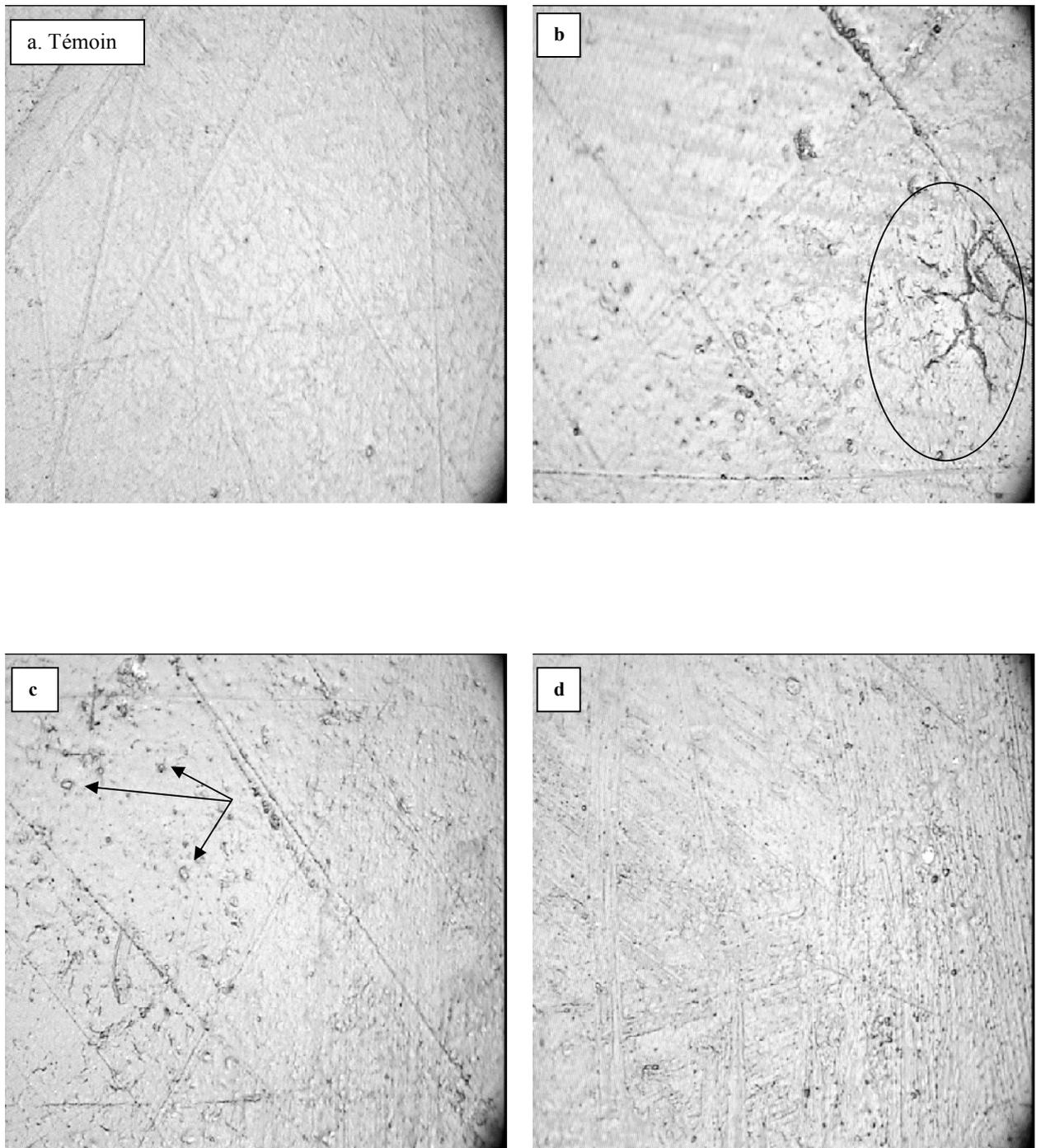


Figure 33: Différentes images optiques des plaques de PVC de la formulation I vieilles au niveau du site I

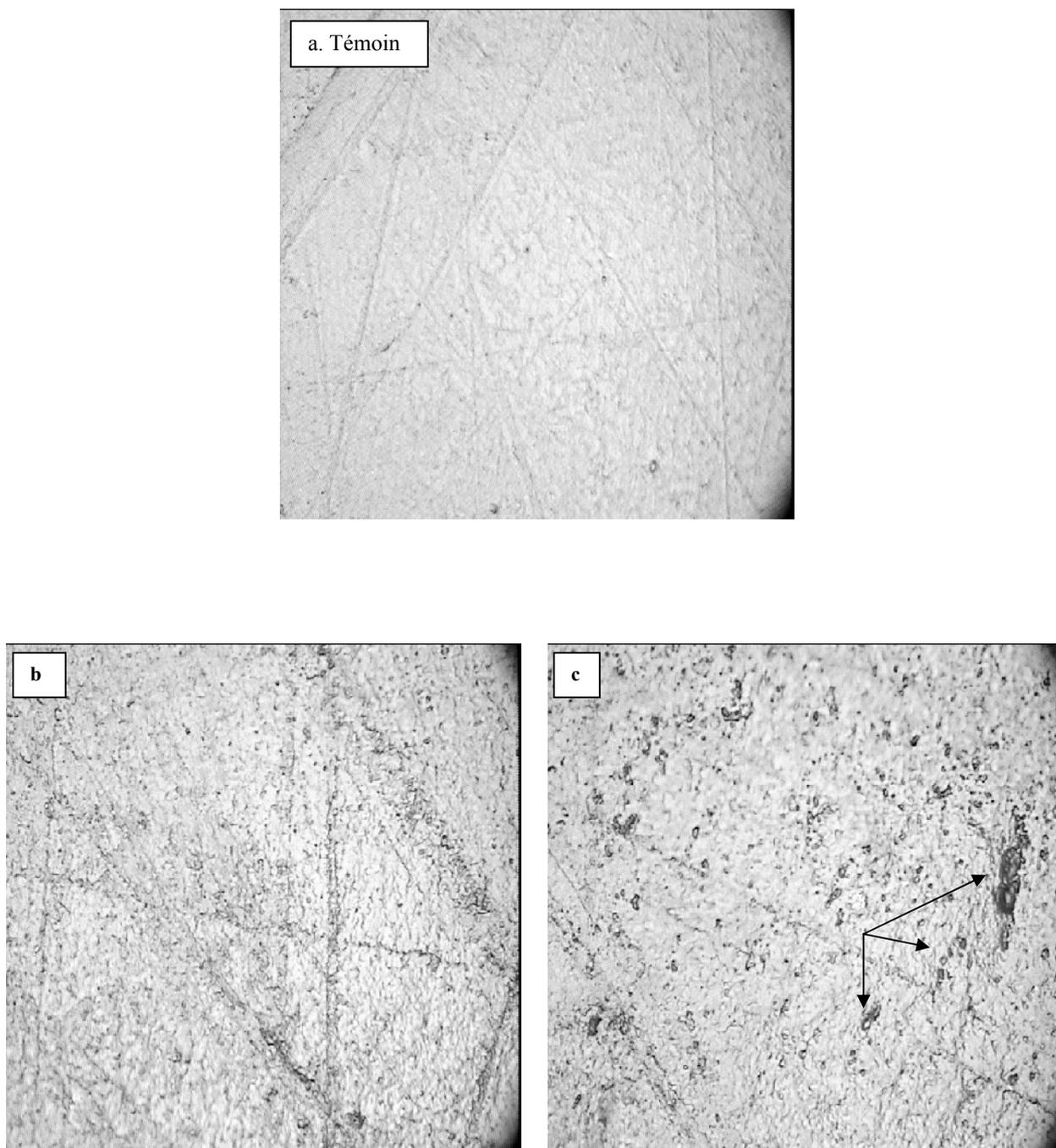


Figure 34: Images optiques des plaques de PVC de la formulation I vieilles au niveau du site II

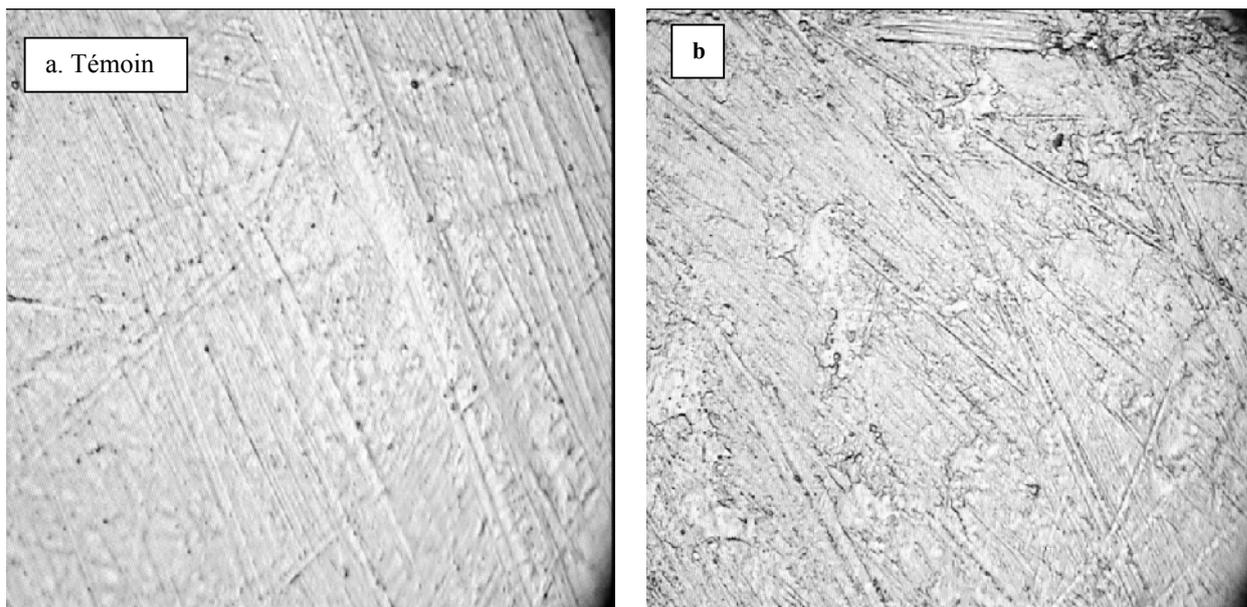


Figure 35: Images optiques des plaques de PVC de la formulation II vieilles au niveau du site I

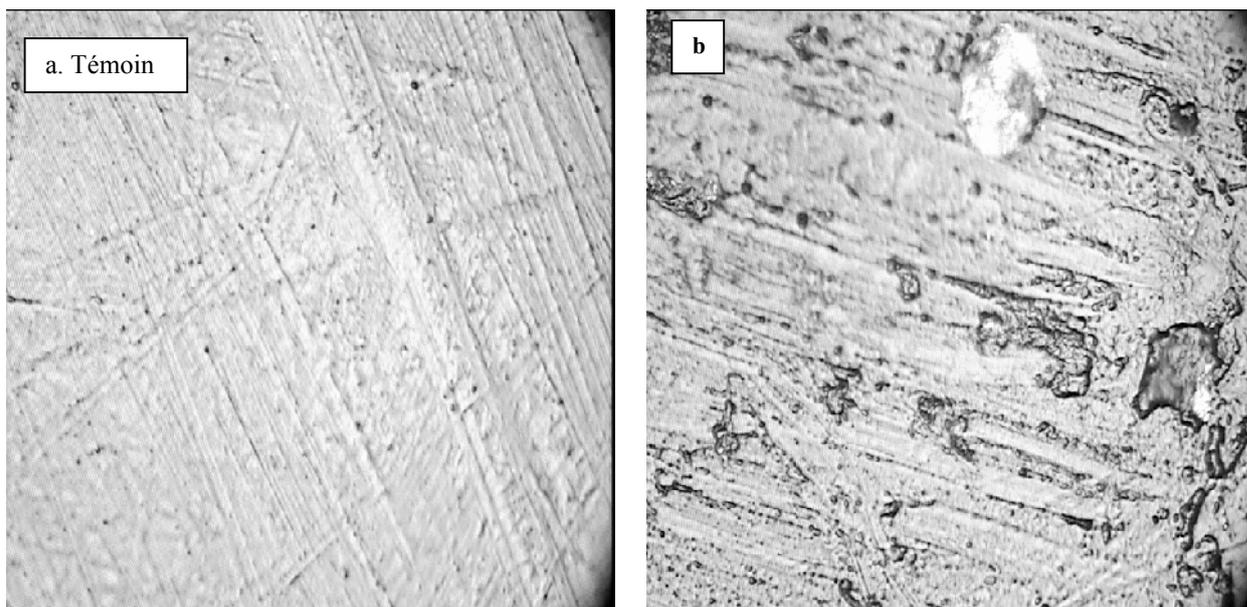


Figure 36: Images optiques des plaques de PVC de la formulation II vieilles au niveau du site II

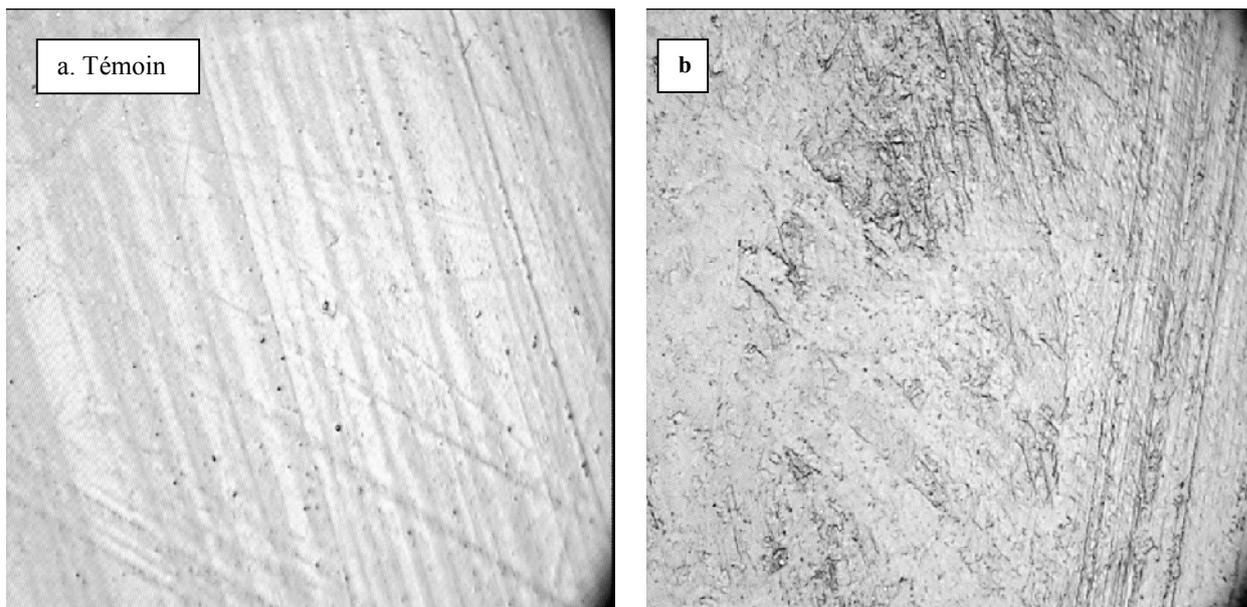


Figure 37: Images optiques des plaques de PVC de la formulation III vieilles au niveau du site I

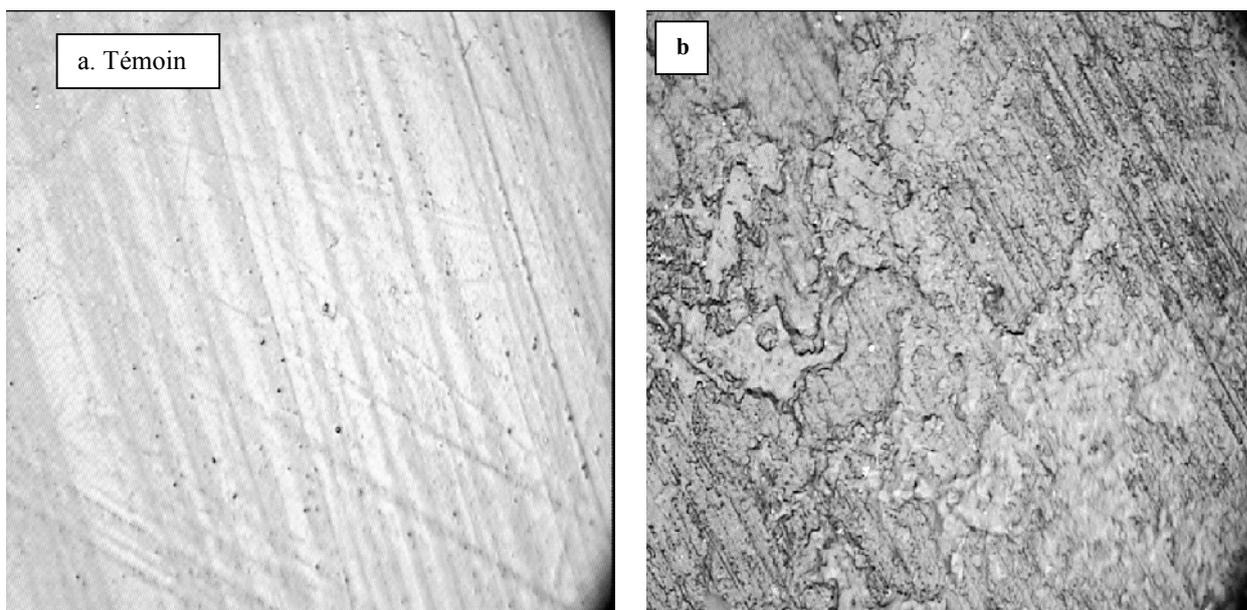


Figure 38: Images optiques des plaques de PVC de la formulation III vieilles au niveau du site II

III.10. Etude par analyse thermogravimétrique

D'après les figures 39 à 42 qui représentent le % de perte de masse et la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les trois formulations témoins ainsi que celles qui ont subi un vieillissement de 24 mois au niveau des deux sites considérés, on constate que les courbes liées à la perte de masse ont la même allure avec formation de deux paliers, le premier palier est obtenu à une température au dessus de 200°C et le deuxième palier à une température au dessus de 400°C. Le premier palier constitue le palier de dégagement d' HCl comme produit principal et certaines études, ont mis en évidence également, la détection de benzène, toluène, naphthalène et d'autres composés aromatiques, en tant que produits de dégradation [82-85]. Dans le deuxième palier, le polymère qui a subi la déshydrochloruration continue à se dégrader avec formation, sous l'effet de la pyrolyse, des hydrocarbures de structure linéaire ou cyclique (plus de 170 produits C₁-C₇ ont été identifiés) [82].

La différence entre chaque courbe réside dans le pourcentage de perte de masse et la température du commencement de la perte de masse. Il est à noter que la température de dégradation est d'environ 230°C pour l'ensemble des échantillons avec une perte de masse d'environ 65 à 70% de la masse initiale du polymère entre 200 – 300°C, D'après la littérature [6-8], le polymère perd près de 55% de sa masse, ce qui correspond à peu près à la quantité d' HCl contenue initialement dans le PVC (57 %) : donc au moins 10 % de la masse évaporée correspond aux autres produits volatils provenant de la matrice ou des additifs. Jiang et al ont trouvé aussi le H₂O et CO₂ parmi les produits de dégradation du PVC lors du premier palier [86]. Il ressort que ces pourcentages d'environ 65 à 70 pourraient être liés non seulement au dégagement d'HCl mais également aux produits cités ci-dessus.

Cependant, l'allure des courbes de la dérivée de perte de masse est dans la plupart des cas de figures différente. Il est à noter que l'allure de la résine est régulière c à d qu'elle ne présente pas d'épaule comme les autres courbes. Il peut être remarqué aussi que l'allure des courbes des témoins des formulations II et III est pratiquement identique, ce qui peut traduire pratiquement un même comportement vis-à-vis de la thermodégradation, contrairement à ce qui a été obtenu pour ces deux formulations lorsqu'elles ont subi le vieillissement naturel comme le montrent les figures 41 et 42. Les différents épaulements constatés pour les différentes formulations, témoins ou vieillis, pourraient être dus à l'évaporation de certains additifs.

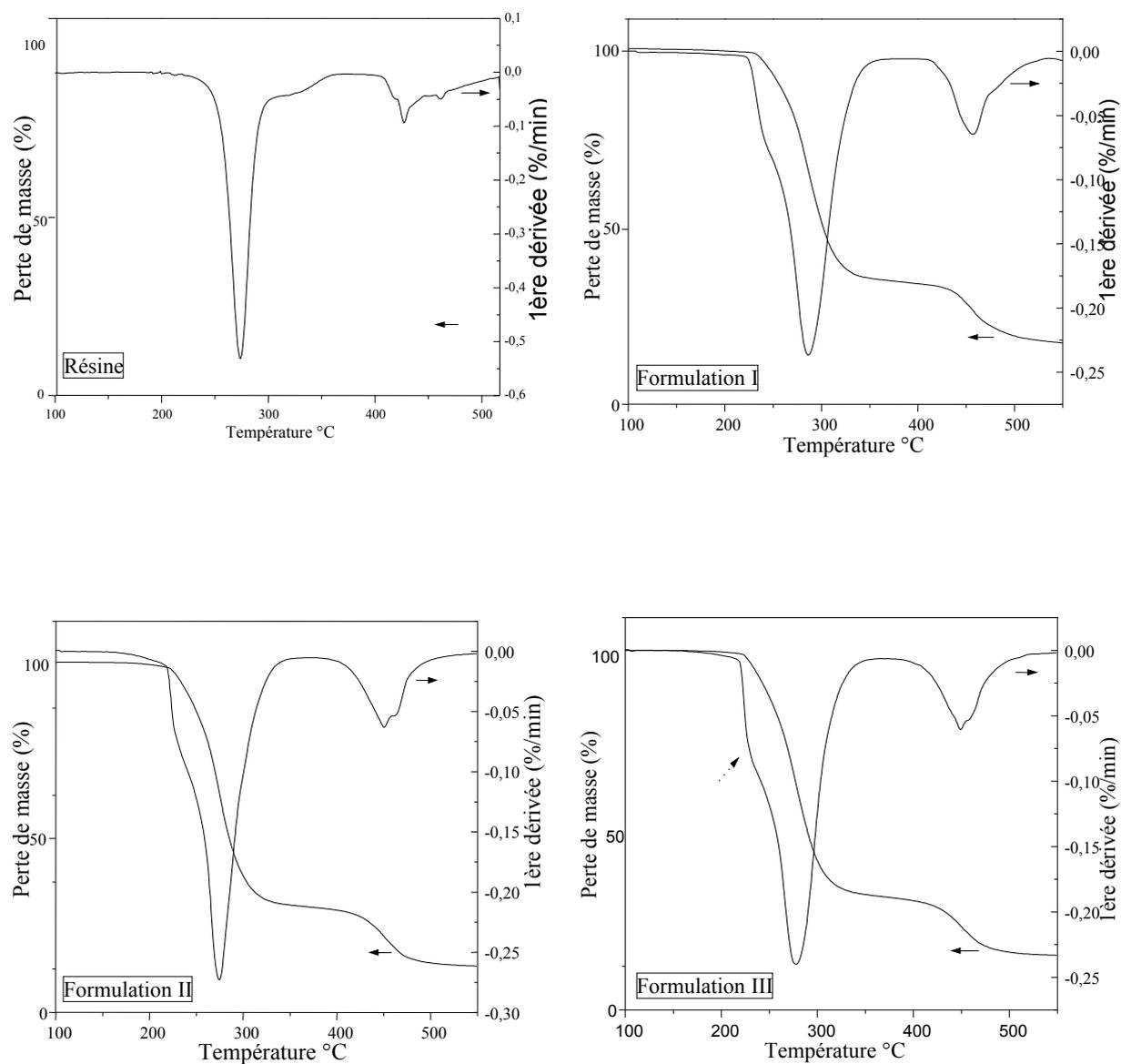


Figure 39 Courbes de pertes de masse et dérivées de pertes de masse de la résine, de la formulation I, de la formulation II et de la formulation III

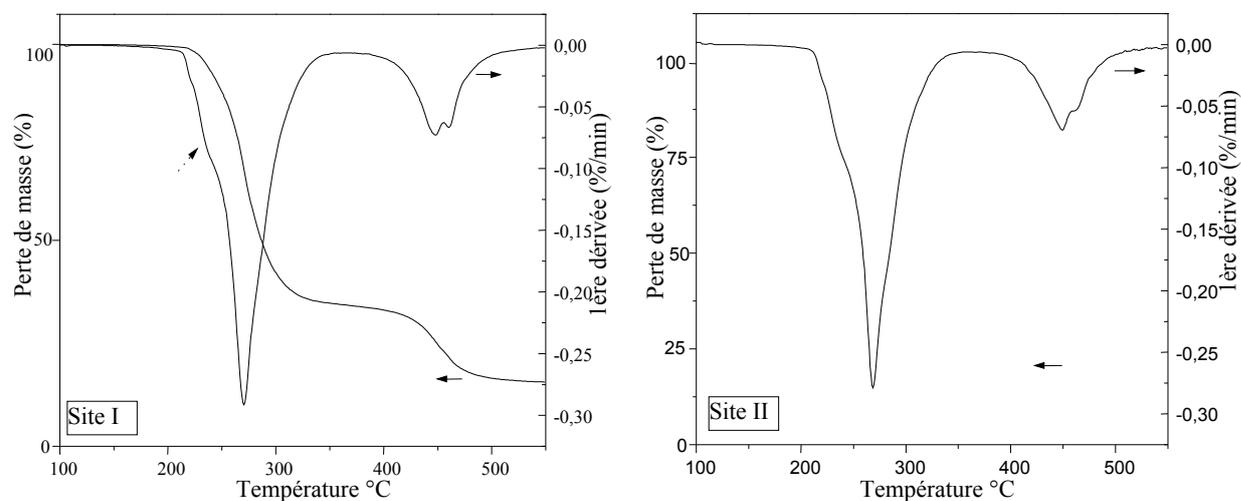


Figure 40 Courbes de pertes de masse et dérivées de pertes de masse de la formulation I exposée aux sites I et II

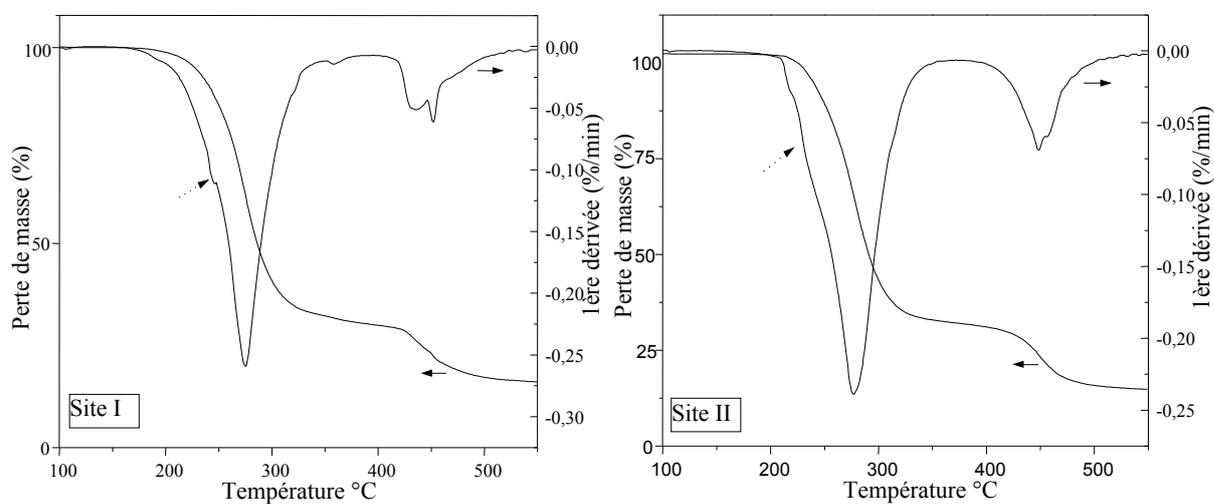


Figure 41 Courbes de pertes de masse et dérivées de pertes de masse de la formulation II exposée aux sites I et II

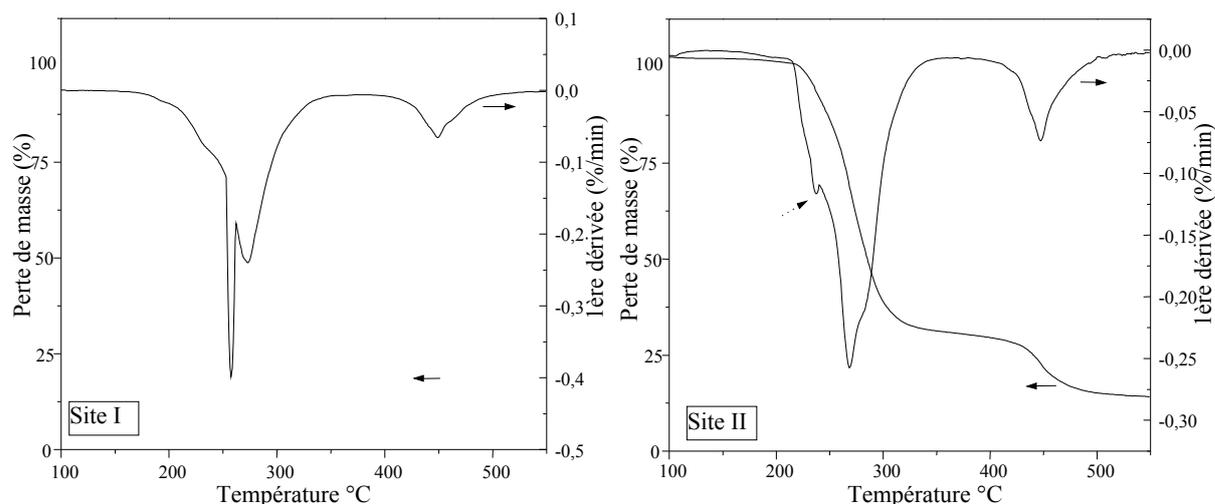


Figure 42 Courbes de pertes de masse et dérivées de pertes de masse de la formulation III exposée aux sites I et II

Pour mieux expliquer les différents thermogrammes, on a procédé à la détermination des différents pourcentages de perte de masse ainsi que les différentes températures qui sont représentés respectivement dans les tableaux 30 et 31.

Tableau 30 Variation de la perte de masse des différentes formulations témoins et vieilles au cours de la thermodégradation.

Echantillon	% perte de masse du 1 ^{er} palier	% perte de masse du 2 ^{ème} palier	% perte de masse globale
Résine	62,70	20,66	83,58
Formulation I témoin	66,06	16,75	82,80
Formulation I Site I	65,25	18,73	84,05
Formulation I Site II	65,49	18,66	84,05
Formulation II témoin	70,92	15,82	86,76
Formulation II Site I	67,56	14,48	83,63
Formulation II Site II	68,81	16,73	85,51
Formulation III témoin	70,00	14,55	84,77
Formulation III Site I	71,59	15,23	86,97
Formulation III Site II	69,94	15,98	86,13

D'après les résultats du tableau 30, on constate que les formulations étudiées ont perdu un maximum de 87 % de leur masse pour un maximum de température de 500°C, ceci correspond à peu près à 62,7 % d' HCl et de petites quantités de benzène et d'autres hydrocarbures. En comparant la perte de masse de la résine à celles des formulations I, II et III témoins, on constate que ces dernières ont une perte de masse plus élevée par rapport à celle de la résine, ce qui est lié à l'évaporation des additifs utilisés. La valeur de 66,06 % qui représente la perte de masse de la formulation I témoin est faible par rapport aux deux autres formulations, ceci est lié à la plus faible quantité de plastifiant utilisé dans la formulation I qui est de 20%. Par ailleurs, il est à noter que les valeurs obtenues pour les échantillons vieillis des formulations I et II pendant 24 mois lors du premier palier ont légèrement baissé, ceci pourrait être lié à une éventuelle perte d'additifs pendant le vieillissement.

Les résultats du tableau 31 sont obtenus à partir des courbes de la dérivée de la perte de masse. Dans ce travail, les températures maximales ont été données directement par ordinateur avec le logiciel STRE Software.

D'après les résultats de ce tableau, on voit que la température maximale du premier et deuxième palier de la résine sont plus faibles par rapport à celles des trois formulations I, II et III, ceci est tout à fait normal parce que la résine ne contient pas d'additif ou plus exactement de système stabilisant qui permet une bonne tenue de la résine à une éventuelle thermodégradation. Par ailleurs, la température de la formulation I témoin est supérieure à celles des formulations II et III qui sont sensiblement égales. Ceci est dû au fait que la teneur résiduelle en stabilisants thermiques est plus importante dans la formulation semi-rigide. En effet, une teneur élevée en plastifiant favorise une bonne dispersion des additifs dans le mélange et donc une meilleure efficacité du système stabilisant pendant la mise en œuvre, ce qui induit une consommation plus élevée et une teneur résiduelle plus faible. Après le vieillissement naturel, la température maximale du premier palier de la formulation III a chuté d'une façon très remarquable, par rapport à celle de la formulation II qui est restée pratiquement constante, cette chute est plus importante au niveau du site I riche en ozone. Cette observation peut nous conduire à dire que la formulation III une fois qu'elle subit un vieillissement naturel perd de ses performances contrairement à la formulation II où la présence d'un bon pourcentage de plastifiant avec l'huile de tournesol époxydée aide à l'obtention d'une formulation stable.

En ce qui concerne le deuxième palier, la formulation I témoin a présenté une température maximale supérieure à celles des formulations II et III qui sont pratiquement égales.

Tableau 31 Variation de la température maximale des différentes formulations au cours de la thermodégradation

Echantillon	Température (°C) du 1 ^{er} palier	Température (°C) du 2 ^{eme} palier
Résine	273,67	426,90
Formulation I Témoin	284,51	456,61
Formulation I Site I	270,06	447,75
Formulation I Site II	268,21	449,61
Formulation II Témoin	274,65	450,48
Formulation II Site I	274,65	452,34
Formulation II Site II	277,27	448,73
Formulation III Témoin	278,25	449,61
Formulation III Site I	257,39	449,61
Formulation III Site II	273,41	447,75

Les trois formulations étudiées contiennent les mêmes teneurs initiales en système stabilisant (stéarate de Zn, stéarate de Ca et huile époxydée). L'huile de tournesol époxydée a été utilisée dans les formulations I et II, l'huile de soja époxydée dans la formulation III. Ces mélanges de stabilisants et de costabilisants sont utilisés pour bénéficier de leur effets synergiques.

En effet, le stéarate de zinc a pour rôle de remplacer les chlorures labiles, mais le chlorure formé, $ZnCl_2$, est un acide de Lewis qui catalyse la déshydrochloruration [39,87]. Le stéarate de calcium a pour rôle de limiter l'activité pro-dégradante de $ZnCl_2$ par la formation possible de complexes mais surtout en retardant son accumulation dans la matrice ; par des réactions d'échange de ligands, cette réaction favorise la formation de $CaCl_2$, qui n'a pas d'activité pro-dégradante, et régénère le carboxylate de zinc qui est la seule entité susceptible de substituer les chlorures allyliques [88, 89].

Pendant la préparation des plaques de PVC, une certaine quantité de stabilisant a été consommée suite à des réactions chimiques avec l'acide chlorhydrique libéré par le PVC et se retrouve transformée en une forme inactive ($ZnCl_2$, $CaCl_2$ et $-CHCl-CHOH-$). De ce fait, la teneur résiduelle détermine le comportement thermique ultérieur du matériau. Globalement, les pourcentages de pertes de masse des formulations témoins sont plus petits que ceux des échantillons vieillis ceci est tout à fait normal car ces échantillons étaient à l'abri de toute

altération externe qui pourrait favoriser la dégradation du matériau. En revanche les valeurs des pourcentages de perte de masse obtenues au niveau des deux sites considérés traduisent un dégagement important de l'acide chlorhydrique surtout au niveau du site I, ce qui montre l'influence de l'ozone sur la dégradation du matériau. Il est à noter qu'avec l'augmentation du temps et de la température, le pourcentage de perte de masse augmente ceci est dû à l'épuisement du système stabilisant.

IV. 1. Propriétés d'aspect

Les différents phénomènes qui ont été décelés pendant le vieillissement accéléré pour l'ensemble des formulations de PVC sont:

- Changement de coloration
- Durcissement

IV.2. Evolution de la coloration

D'après les figures 43, 44 et 45 qui représentent, respectivement, l'évolution de la coloration des formulations I, II et III en fonction du temps, un changement notable de couleur pour l'ensemble des échantillons par rapport aux témoins des trois formulations qui sont transparents est observé. Les formulations II et III ont pratiquement la même nuance de couleur pour chaque prélèvement, ce qui laisse supposer que les performances de l'HTE sont similaires à celles de l'HSE. La couleur évolue du transparent au marron suite à l'accumulation d'espèces absorbantes. Le changement de couleur est plus intense pour la formulation I par rapport aux formulations II et III. Cette différence est beaucoup plus importante pour l'échantillon du dernier prélèvement qui est pratiquement noir comme le montre la figure 43. Cette évolution de couleur est due à la formation de doubles liaisons conjuguées, absorbant dans le visible, suite au départ d'HCl en chaîne. En effet, il est connu que la dégradation thermique du PVC s'accompagne d'une évolution de la couleur allant du jaune à l'orange jusqu'au noircissement final [1].

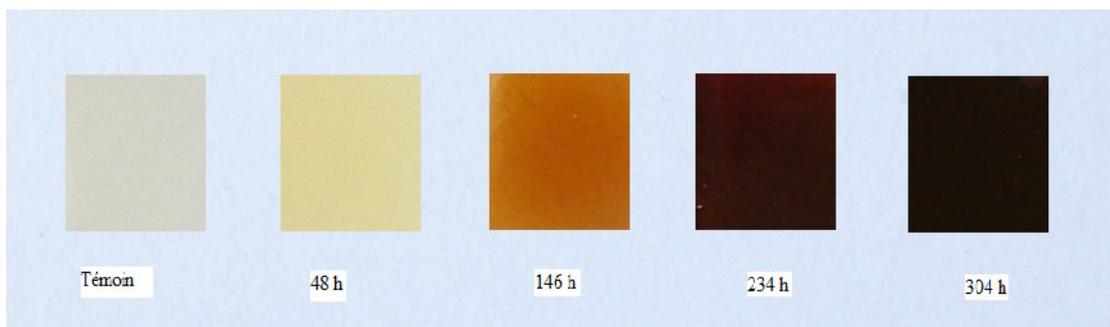


Figure 43: Evolution de la coloration de la formulation I en fonction du temps de vieillissement accéléré

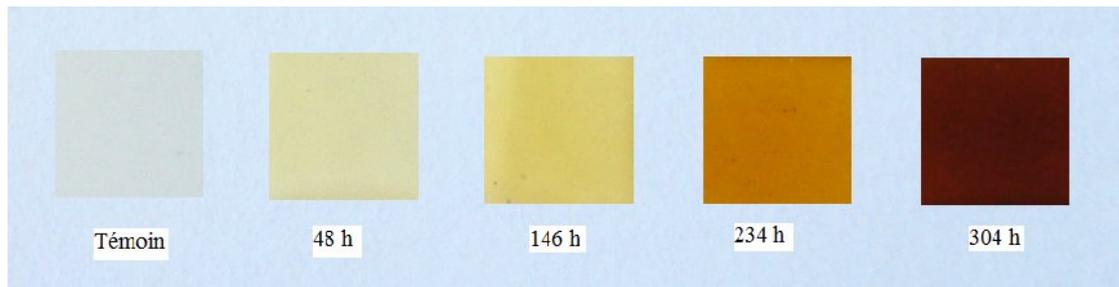


Figure 44: Evolution de la coloration de la formulation II en fonction du temps de vieillissement accéléré

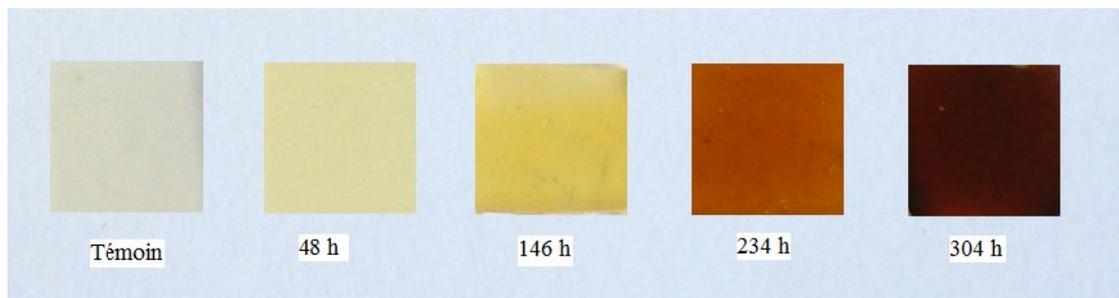


Figure 45: Evolution de la coloration de la formulation III en fonction du temps de vieillissement accéléré

IV.3. Evolution de la masse volumique

Le tableau 32 regroupe les valeurs des masses volumiques des échantillons vieillis artificiellement. Une légère diminution est observée au cours du prélèvement de 48h de vieillissement, suivie d'une augmentation progressive. Cette diminution peut être due à la perte de poids des échantillons et l'augmentation est due à la réticulation qui a conduit à l'apparition de chaînes ramifiées et donc de masse moléculaire plus élevée. Il est à noter que les valeurs des masses volumiques de la formulation II sont du même ordre de grandeur que celles de la formulation III, ce qui laisse supposer une similitude dans les performances de l'HTE et de l'HSE

Tableau 32: Variation de la masse volumique des témoins des trois formulations en fonction du temps.

Temps (h)	Masse volumique en g/cm ³		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
00	1,279 ± 0,003	1,251 ± 0,006	1,253 ± 0,004
48	1,272 ± 0,004	1,235 ± 0,014	1,235 ± 0,010
146	1,285 ± 0,004	1,236 ± 0,003	1,250 ± 0,015
234	1,289 ± 0,007	1,251 ± 5E-5	1,256 ± 0,007
304	1,308 ± 0,000	1,274 ± 0,001	1,271 ± 0,000

IV.4. Température de transition vitreuse

D'après les résultats du tableau 33, l'augmentation des valeurs de la température de transition vitreuse pour les échantillons vieillis est notable. Il est à noter que les valeurs des formulations II et III sont plus petites par rapport à la formulation I, ce qui est normal car la présence du plastifiant en quantité élevée favorise la baisse de la température de transition vitreuse. En comparant ces résultats aux résultats du vieillissement naturel on constate qu'on est en présence d'une augmentation importante de la température de transition vitreuse pour les échantillons vieillis artificiellement. Ceci est dû principalement à la réticulation, certains auteurs considèrent que la réticulation augmente la T_v à cause de la diminution de la mobilité moléculaire [90].

Tableau 33 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les formulations I, II et III

Temps (h)	Température de transition vitreuse (°C)		
	Formulation I	Formulation II	Formulation III
00	52,48	24,63	28,80
304	61,57	56,08	58,66

IV.5. Etude du phénomène de vieillissement accéléré par spectroscopie FTIR en mode ATR

D'après les figures 46, 47 et 48 qui représentent, respectivement, les spectres des trois formulations I, II et III en fonction du temps de vieillissement, nous constatons plusieurs changements, soit dans la matrice du polymère, soit dans l'intensité des additifs. Les différentes constatations se résument dans les points suivants:

- ☒ Evolution très rapide de la large bande qui se situe entre $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ (domaine d'absorption des hydroxyles) en fonction du temps de vieillissement pour l'ensemble des formulations comme le montrent les figures 46, 47 et 48. L'augmentation du temps de vieillissement favorise l'augmentation de l'intensité de cette bande. Il est à noter que le massif qui se situe vers 3400 cm^{-1} présente un épaulement (montré par des flèches en pointillés) vers 3300 cm^{-1} qui s'étend jusqu'à 3000 cm^{-1} obtenu au bout de 234 heures de vieillissement accéléré, cette partie du spectre correspond à l'absorbance des liaisons OH de la fonction acide carboxylique [91]. Au cours du dernier prélèvement, c.à.d. à 304 heures de vieillissement, le massif et l'épaulement obtenus lors du prélèvement à 234

heures se transforment en une seule large bande de 3430 cm^{-1} qui s'étend jusqu'à 3000 cm^{-1} , ceci est dû au phénomène d'oxydation de la matrice du PVC qui continue dans le temps.

- ☒ Formation de nouvelles bandes pour les formulations I, II et III qui se situent entre $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ en fonction du temps de vieillissement. Ces bandes sont dues aux polyènes de différentes longueurs qui se sont formés suite au départ d'HCl en chaîne.
- ☒ Formation d'un épaulement pour l'ensemble des formulations qui se situe vers 1780 cm^{-1} à partir du 2^{ème} prélèvement (146 heures de vieillissement) comme le montrent les figures 46, 47 et 48. La bande à 1780 cm^{-1} est attribuée aux groupements carbonyles.
- ☒ Modifications des bandes entre 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} pour l'ensemble des formulations, zone où absorbent les stéarates de Zn et de Ca. Ceci semble montrer la consommation du stéarate de zinc qui absorbe à 1540 cm^{-1} pendant le vieillissement accéléré, ce qui a conduit à sa disparition du spectre. Enfin le pic dont le maximum se situe vers 1600 cm^{-1} est intense ceci pourrait être dû à l'oxydation de cet additif. Quant à la bande à 1582 cm^{-1} due au stéarate de Ca, elle apparaît sous forme d'épaulement à partir du 2^{ème} prélèvement jusqu'au dernier prélèvement pour les formulations I, II et III.
- ☒ Disparition de la bande à 1200 cm^{-1} comme le montre le zoom de la zone $2000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, pour la formulation II (figure 47) à partir du 2^{ème} prélèvement et à partir du 3^{ème} prélèvement pour la formulation III (figure 48), ceci peut être dû à l'élargissement de la bande à 1167 cm^{-1} qui a conduit à la disparition de celle à 1200 cm^{-1} pour en former une autre qui se situe à 1167 cm^{-1} et qui correspondrait à la vibration de la liaison C-O de la fonction ester. Cependant aucun de ces phénomènes n'a été observé pour la formulation I comme le montre la figure 46.

Afin d'éclaircir les phénomènes observés dans les spectres de PVC vieillis artificiellement, on a procédé aux calculs des rapports d'absorbances liés aux additifs.

D'après les résultats obtenus dans les tableaux 34, 35 et 36 qui représentent respectivement l'évolution des bandes liées aux additifs des formulations I, II et III, nous constatons ce qui suit:

- ☒ Les rapports d'absorbances de la bande qui se situe à 1725 cm^{-1} augmentent en fonction du temps de vieillissement pour l'ensemble des formulations, ceci confirme l'oxydation du DOP.

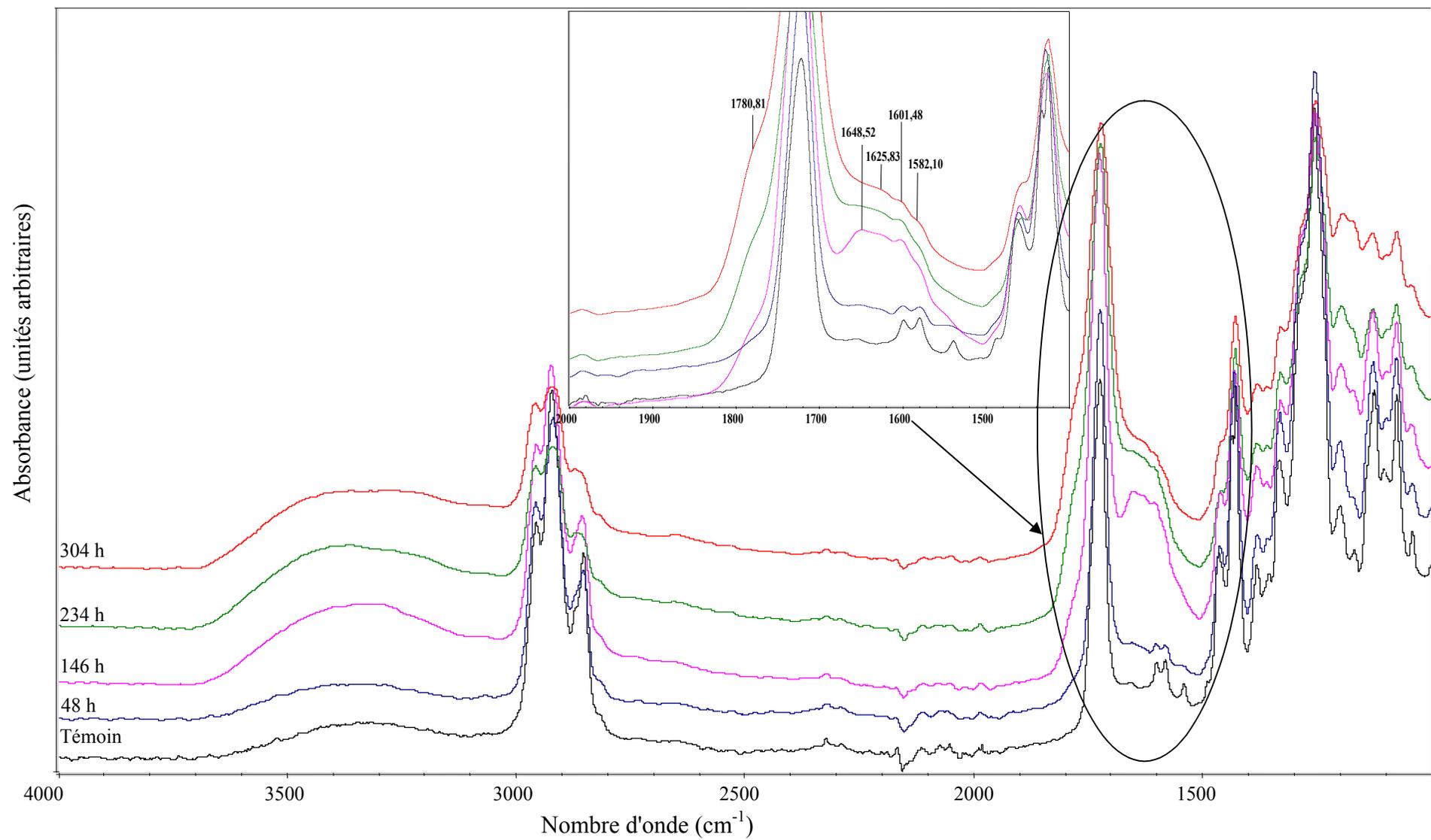


Figure 46 Evolution des spectres ATR de la formulation I non purifiée en fonction du temps de vieillissement artificiel

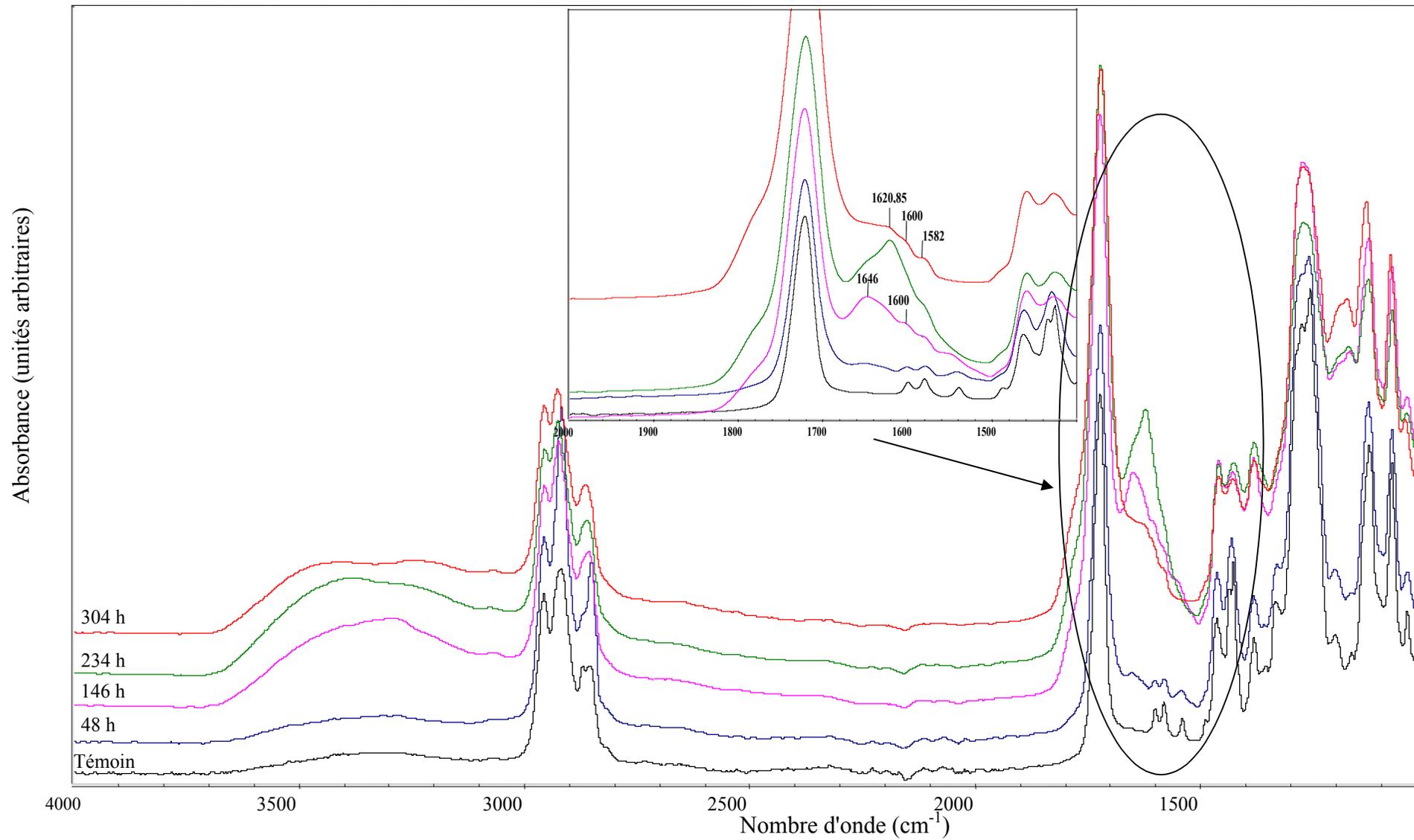


Figure 47 Evolution des spectres ATR de la formulation II non purifiée en fonction du temps de vieillissement artificiel

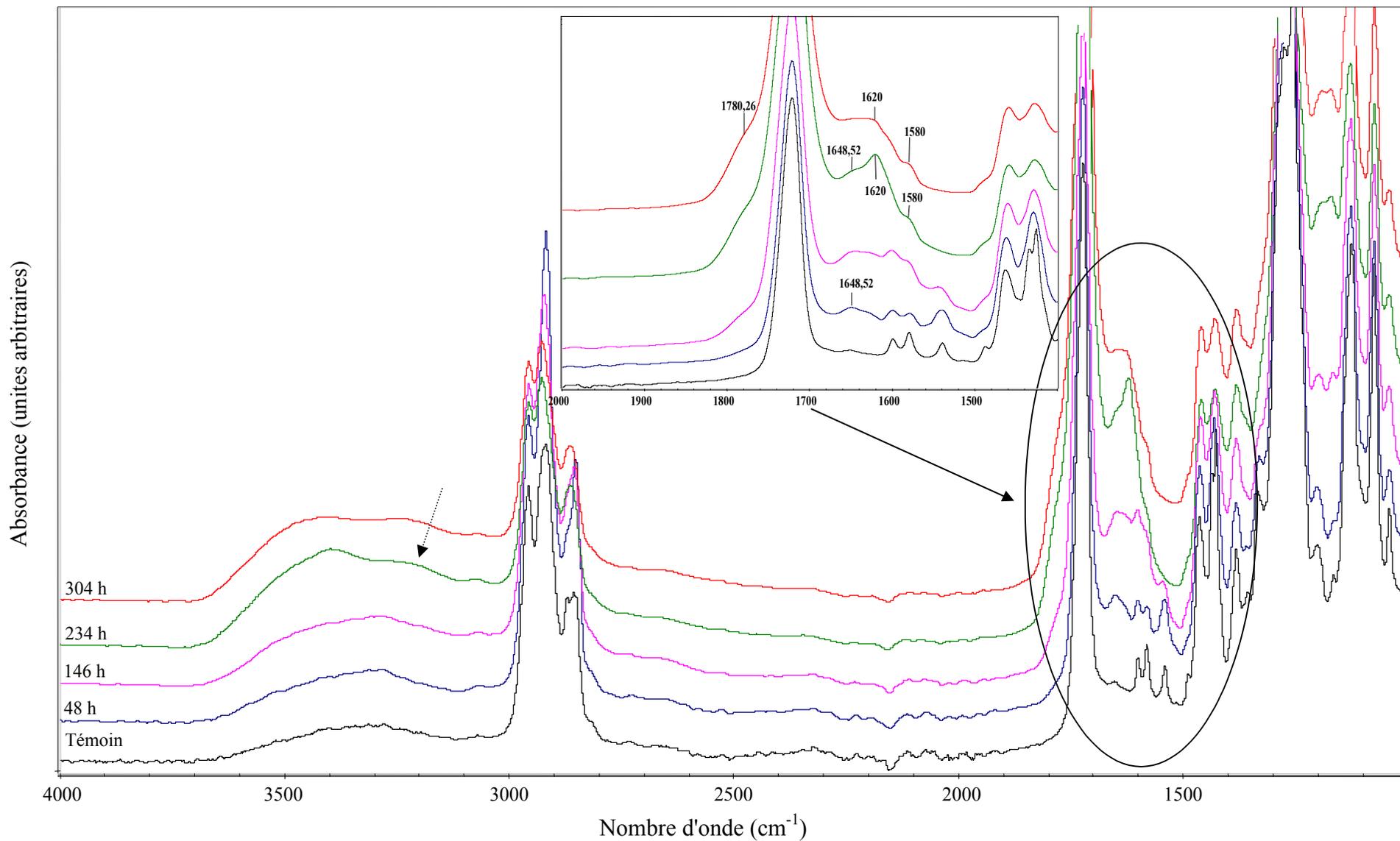


Figure 48: Evolution des spectres ATR de la formulation III non purifiée en fonction du temps de vieillissement artificiel

- ☒ Les rapports d'absorbances de la bande à 1600 cm^{-1} augmentent légèrement en fonction du temps jusqu'au 2^{ème} prélèvement pour l'ensemble des formulations. Au-delà, cette bande disparaît ou est masquée par les nouvelles bandes qui se situent vers 1650 cm^{-1} - 1620 cm^{-1} et qui deviennent intenses avec l'augmentation du temps de vieillissement.
- ☒ Les rapports d'absorbances des bandes à 1582 cm^{-1} et 1542 cm^{-1} ont la même évolution pour l'ensemble des formulations, une diminution des rapports d'absorbances de ces bandes pour les formulations I et II, ceci peut être dû à la perte de cet additif par évaporation. Il est à noter que les valeurs des rapports d'absorbance des deux bandes de la formulation II sont plus élevées que ceux de la formulation I. Ceci montre l'effet de stabilité de cette dernière. Cependant, les rapports d'absorbances de ces deux bandes pour la formulation III augmentent ce qui traduit un phénomène d'oxydation.

Tableau 34 : Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation I en fonction du temps

Temps (mois)	00	48	146	234	304
A1725/A1426,4	1,02	1,20	1,42	1,38	1,68
A1601/A1426,4	0,21	0,17	0,51	-	-
A1582/A1426,4	0.22	0,16	-	-	-
A1542/A1426,4	0.14	0,10	-	-	-

Tableau 35 : Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation II en fonction du temps

Temps (mois)	00	48	146	234	304
A1725/A1426,4	1,83	2,04	2,47	3,00	3,80
A1601/A1426,4	0,28	0,29	-	-	-
A1582/A1426,4	0.32	0,30	-	-	-
A1542/A1426,4	0.23	0,24	-	-	-

Tableau 36 : Evolution des rapports d'absorbances liés aux additifs de la formulation III en fonction du temps

Temps (mois)	00	48	146	234	304
A1725/A1426,4	1,90	1,98	2,19	3,18	3,47
A1601/A1426,4	0,25	0,36	0,61	-	-
A1582/A1426,4	0.30	0,31	0,32	-	-
A1542/A1426,4	0.22	0,36	0,38	-	-

IV.6. Analyse IRTF en mode transmission

Afin de mieux étudier les phénomènes de vieillissement artificiel on a procédé à la purification des échantillons vieillis, puis on a analysé les échantillons par spectroscopie IRTF en mode de transmission.

D'après les figures 49, 50 et 51, nous constatons les modifications suivantes dans les spectres des échantillons vieillis par rapport aux témoins:

- ☒ Formation d'une large bande très intense pour l'ensemble des formulations qui se situe dans la zone $3000-3500\text{ cm}^{-1}$, zone d'absorption des hydroxyles, ce résultat vient confirmer le résultat obtenu par ATR. L'augmentation de l'intensité de cette large bande semble augmenter avec l'augmentation du phénomène d'oxydation.
- ☒ Apparition d'une nouvelle bande dont le maximum d'absorption se situe à 1725 cm^{-1} ; cette bande est attribuée aux groupements carbonyles pour l'ensemble des formulations.
- ☒ Apparition d'une nouvelle bande à 1652 cm^{-1} pour la formulation II; cette bande est attribuée aux groupements carbonyles dont la zone d'absorption se situe entre $1800-1500\text{ cm}^{-1}$.
- ☒ Apparition d'une nouvelle bande à 1622 cm^{-1} pour les formulations II et III, qui est attribuée aux doubles liaisons conjuguées obtenues suite au départ d'HCl, ce qui a induit le changement de couleur des échantillons vieillis artificiellement.

Globalement, ces résultats viennent confirmer les résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge en mode ATR, la seule différence réside dans les intensités des bandes. En effet, les intensités des bandes obtenues en transmission ne reflètent pas les intensités des bandes obtenues en ATR. Ceci est du à la formation d'une couche de polymère réticulé insoluble dans le THF, et pour ce fait, on a procédé à son élimination par filtration avant purification des échantillons vieillis.

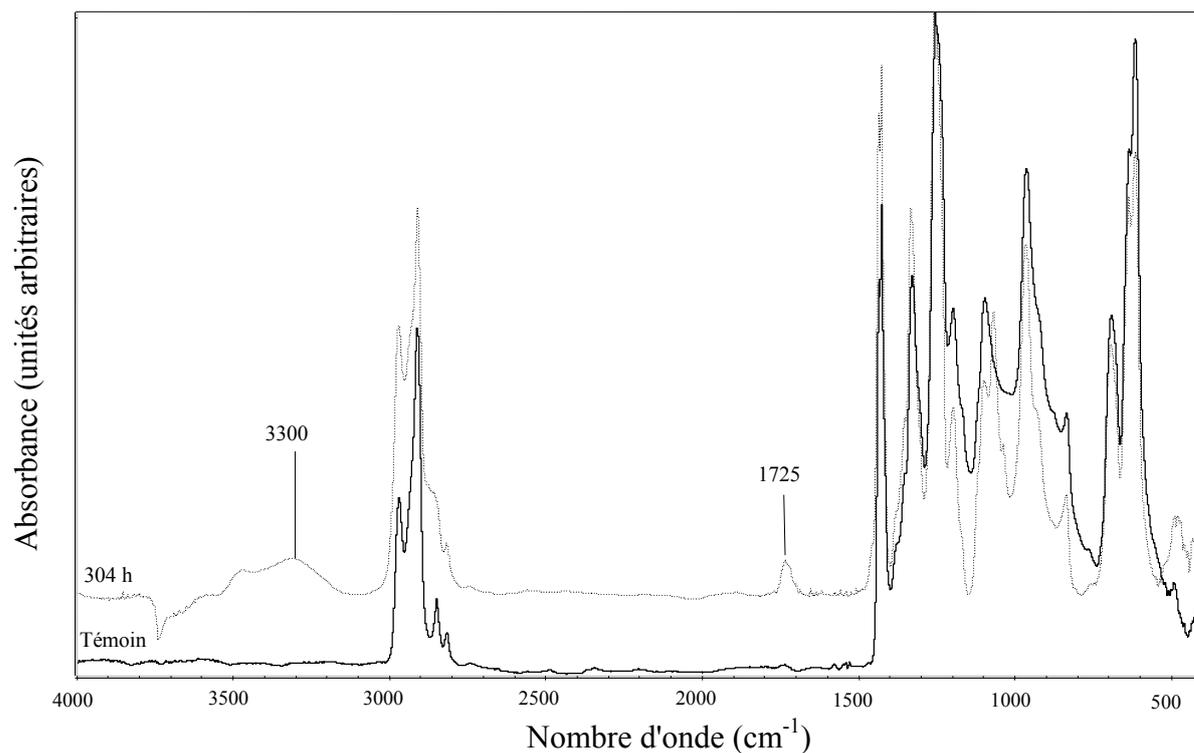


Figure 49: Evolution des spectres IRTF en mode de transmission de la formulation I purifiée en fonction du temps de vieillissement artificiel

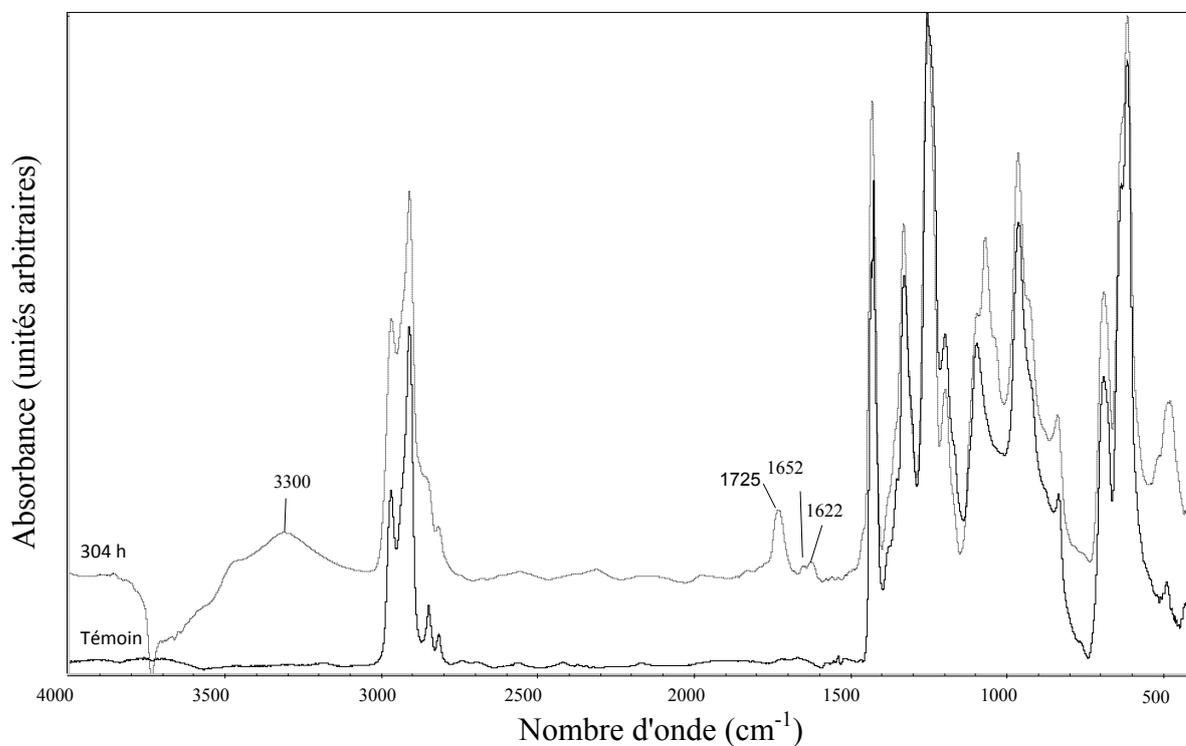


Figure 50: Evolution des spectres IRTF en mode de transmission de la formulation II purifiée en fonction du temps de vieillissement artificiel

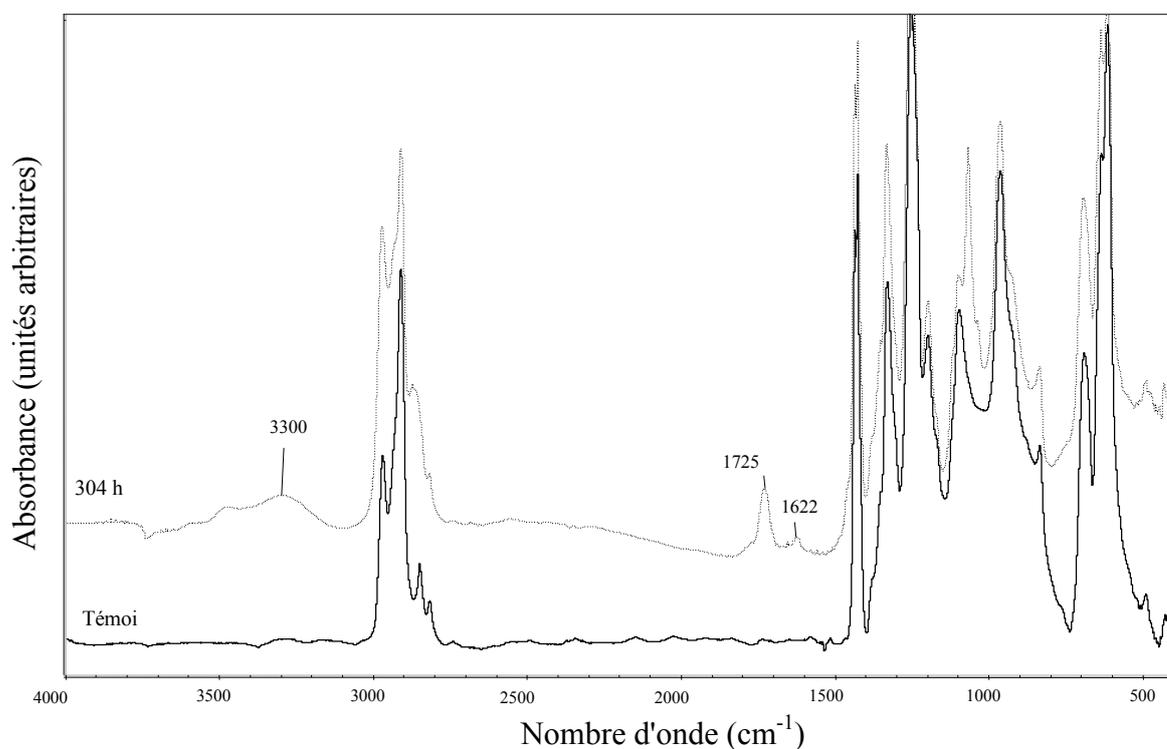


Figure 51: Evolution des spectres IRTF en mode de transmission de la formulation III purifiée en fonction du temps de vieillissement artificiel

IV.7. Aspect de surface du PVC

Dans cette partie, on a suivi l'évolution de la morphologie des trois formulations vieilles artificiellement pendant 48h, 146 h, 234 h et 304 h. D'après l'ensemble des résultats (figures 52, 53 et 54), on a la même évolution dans l'aspect de surface des plaques vieilles artificiellement pour toutes les formulations. Un changement progressif de couleur qui indique la formation d'espèces polyéniques et l'apparition de bulles liées probablement au départ d'HCl.

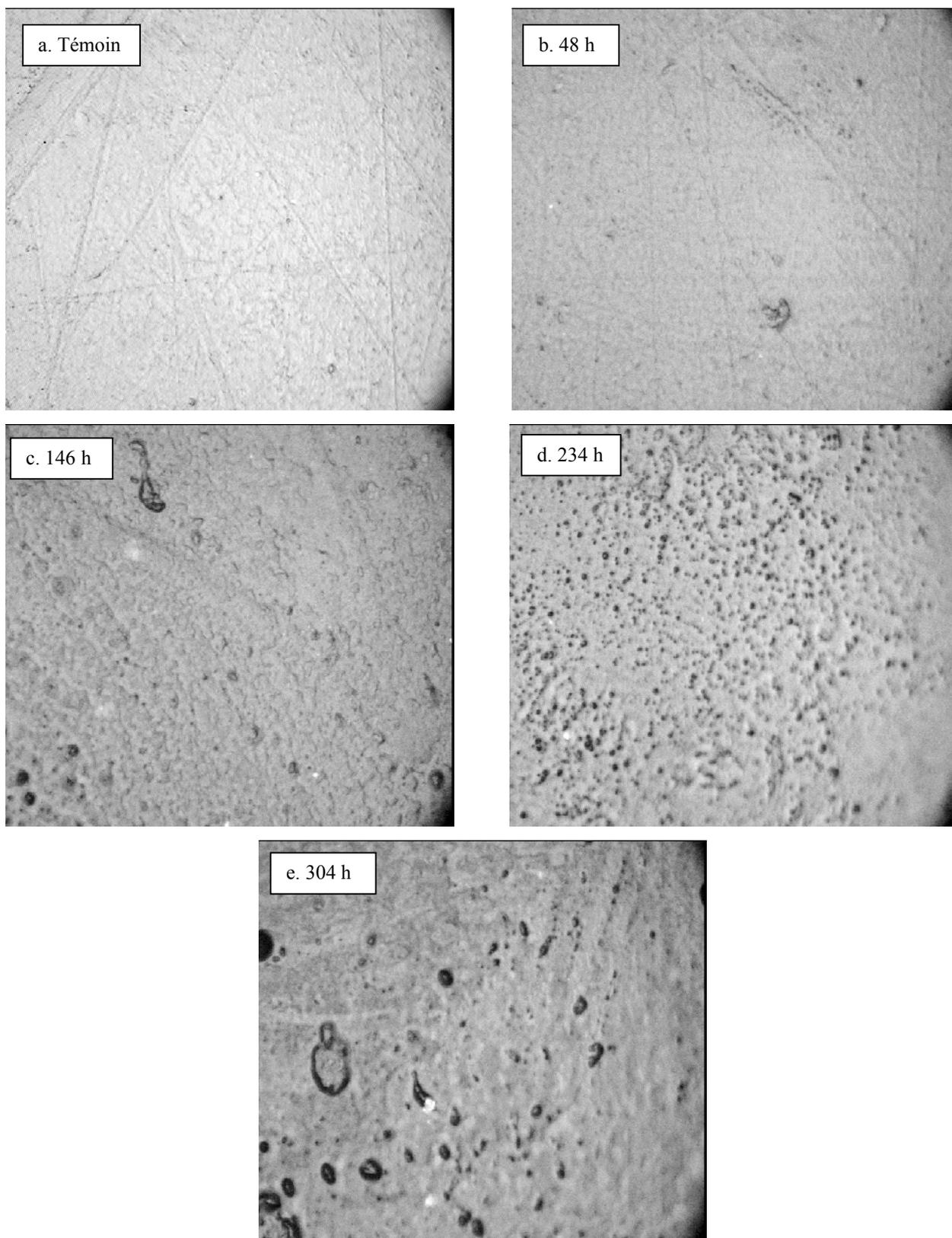


Figure 52: Images optiques des plaques de PVC de la formulation I en fonction du temps de vieillissement artificiel en heures ($\times 500$)

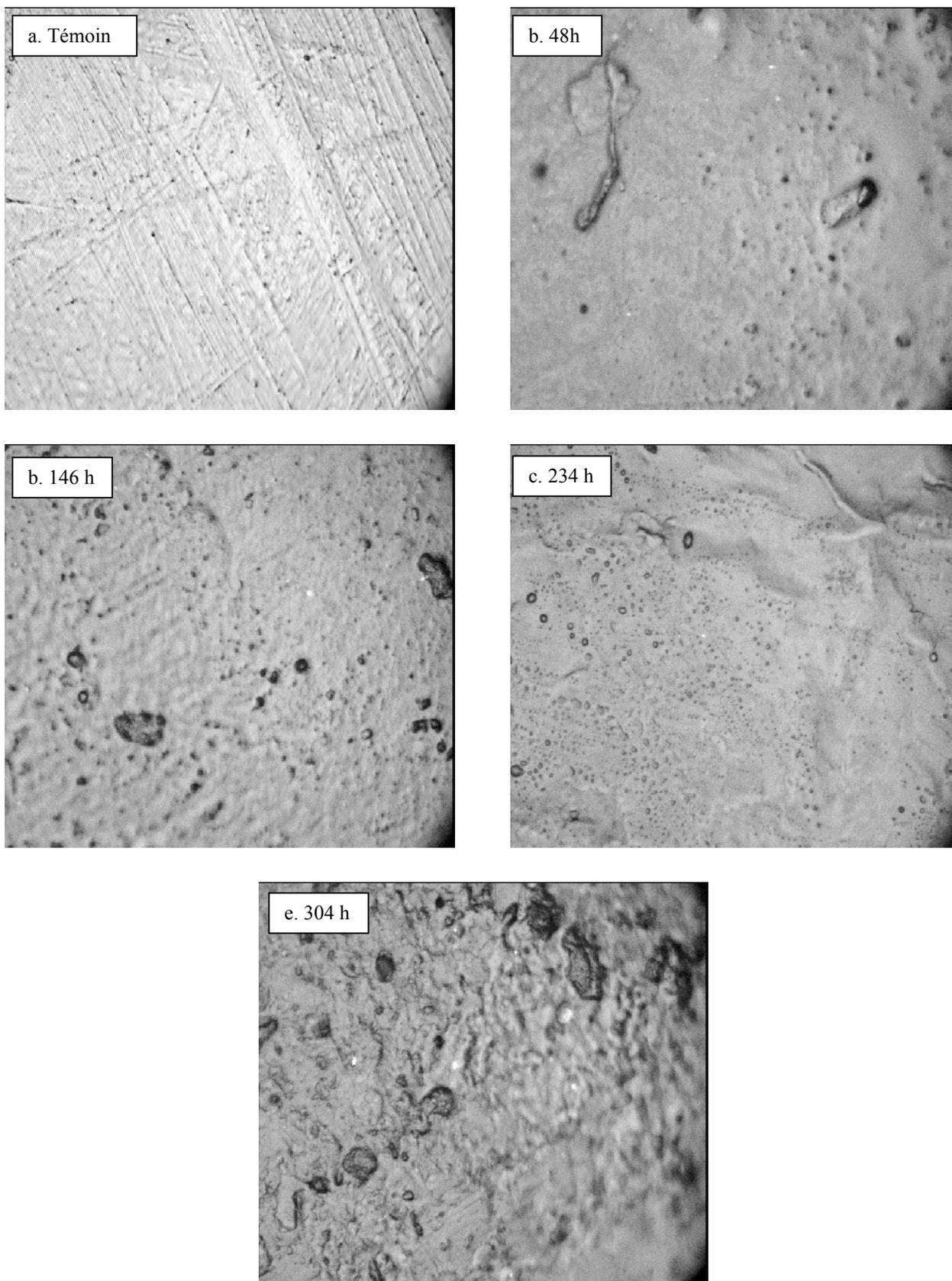


Figure 53: Images optiques des plaques de PVC de la formulation II en fonction du temps de vieillissement artificiel en heures ($\times 500$)

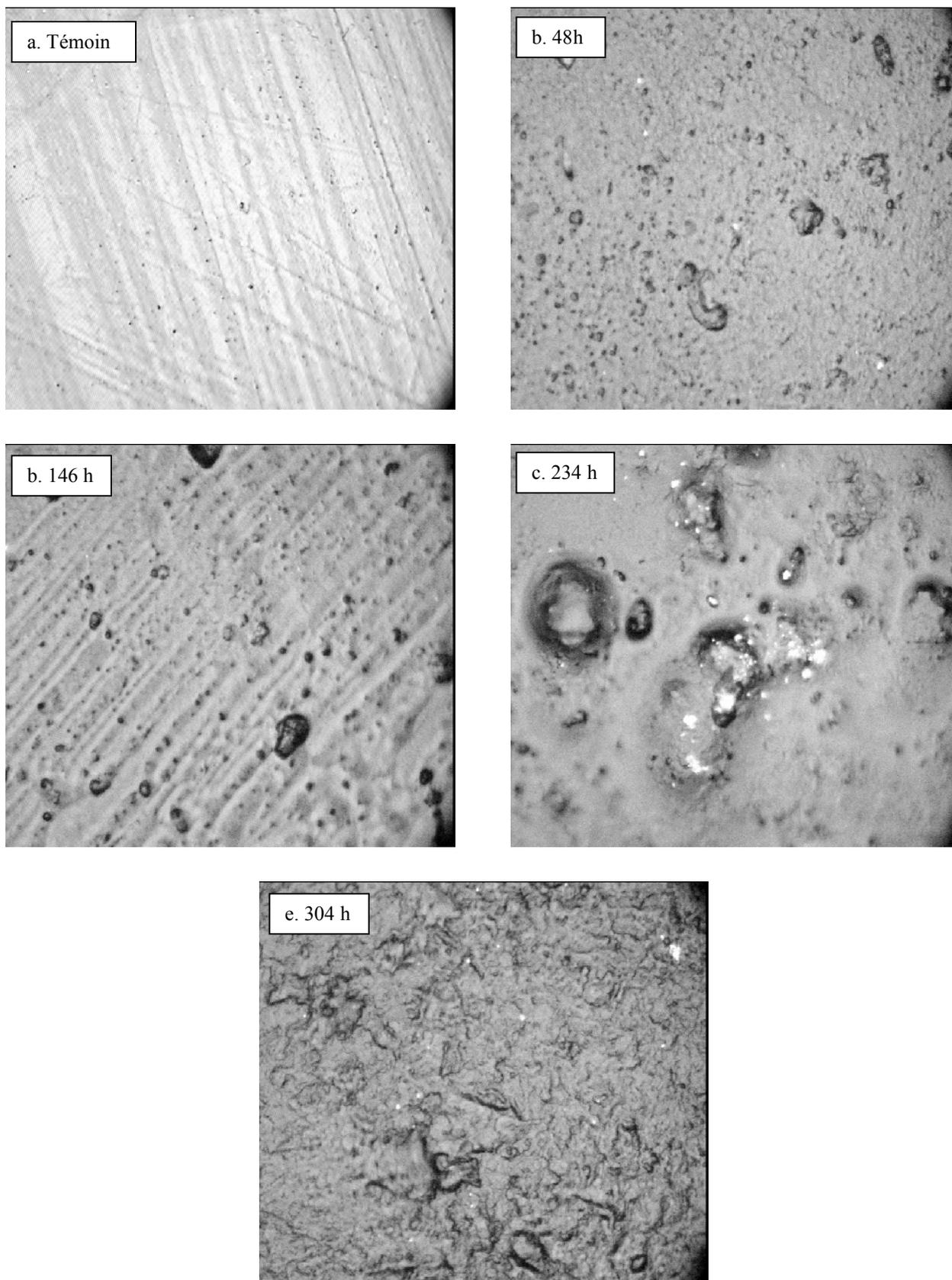


Figure 54: Images optiques des plaques de PVC de la formulation III en fonction du temps de vieillissement artificiel en heures ($\times 500$)

IV.8. Analyse thermogravimétrique

D'après les figures 55, 56 et 57 qui représentent le % de perte de masse en fonction de la température ainsi que la dérivée de la perte de masse pour les trois formulations témoins et celles qui ont subi un vieillissement artificiel de 304 heures, on constate qu'elles ont la même allure avec formation de deux paliers. La différence entre chaque courbe réside dans le pourcentage de perte de masse et la température maximale de la perte de masse. Il est à noter que la température de commencement de la dégradation est d'environ 230°C pour l'ensemble des échantillons témoins et de 150°C pour les échantillons vieillis artificiellement avec une perte de masse d'environ 64 à 69% de la masse initiale du polymère entre 150 – 300°C.

D'après les figures 55, 56 et 57, on constate la formation d'un épaulement qui se situe vers 230°C pour l'ensemble des formulations témoins, ceci peut être dû à l'évaporation d'un des additifs, chose qui n'a pas été observée pour les échantillons vieillis, ce qui peut traduire la perte de cet additif pendant le vieillissement artificiel. Pour mieux expliquer les différents thermogrammes, on a procédé à la détermination des pourcentages de perte de masse ainsi que les températures maximales qui sont regroupés, respectivement, dans les tableaux 37 et 38.

Tableau 37 Variation de la perte de masse des différentes formulations témoins et vieillis artificiellement au cours de la thermodégradation

Echantillons	% perte de masse du 1 ^{er} palier		% perte de masse du 2 ^{er} palier		% perte de masse globale	
	t = 0	t= 304 h	t=0	t=304 h	t = 0	t=304 h
Formulation I	66,06	64,28	16,75	17,84	82,80	82,29
Formulation II	70,92	68,20	15,82	16,88	86,76	85,14
Formulation III	70,00	69,02	14,55	15,55	84,77	84,54

Les résultats du tableau 37 montrent une légère diminution du % de perte de masse du 1^{er} palier et une légère augmentation du % de perte de masse du 2^{ème} palier des échantillons vieillis en fonction du temps. Cette diminution confirme la perte d'un des additifs pendant le vieillissement artificiel, raison pour laquelle l'épaulement formé pour les échantillons témoins n'a pas été observé. Il est à noter que les pertes de masse des formulations II et III sont similaires.

D'après les résultats du tableau 38 qui sont obtenus à partir des courbes de la dérivée de la perte de masse, il peut être noté que les températures du 1^{er} palier pour les échantillons vieillis sont plus faibles par rapport à celles des témoins et présentent une très petite diminution pour le 2^{ème} palier, ceci est dû au vieillissement accéléré qui a fragilisé les chaînes de PVC, et il s'ajoute à ce vieillissement l'élévation de température de l'analyse thermogravimétrique. Généralement, quand on chauffe un polymère à une température élevée, l'énergie thermique transmise devient supérieure aux énergies de liaison de certaines parties de la chaîne moléculaire, c'est ce qui conduit à sa dégradation avec formation de produits volatils. Dans notre cas, le polymère a été fragilisé pendant le vieillissement artificiel et pendant l'analyse thermogravimétrique. Il est à noter que les températures maximales sont similaires pour les formulations II et III, ce qui confirme que les deux huiles époxydées se comportent de la même façon.

Tableau 38 Variation de la température maximale des différentes formulations au cours de la thermodégradation

Echantillon	Température (°C) du 1 ^{er} palier		Température (°C) du 2 ^{ème} palier	
	Temps = 00 h	Temps = 304h	Temps = 00h	Temps = 304h
Formulation I	284,51	264,01	456.61	450,38
Formulation II	274,65	267,65	450.48	449,00
Formulation III	278,25	269,48	449.61	449,88

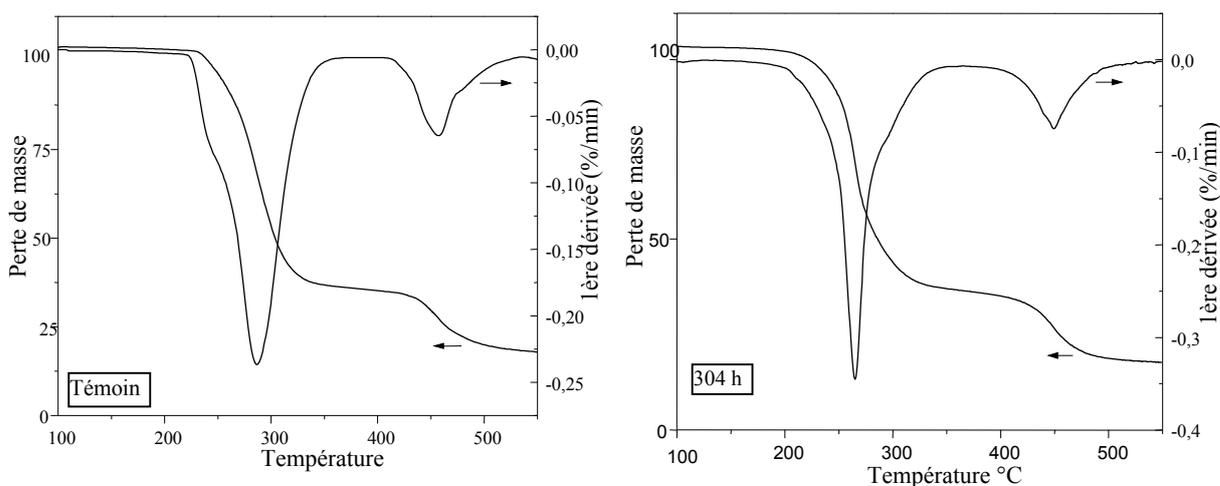


Figure 55: Courbes de pertes de masse et dérivées de pertes de masse du témoin et de l'échantillon vieilli 304 h de la formulation I

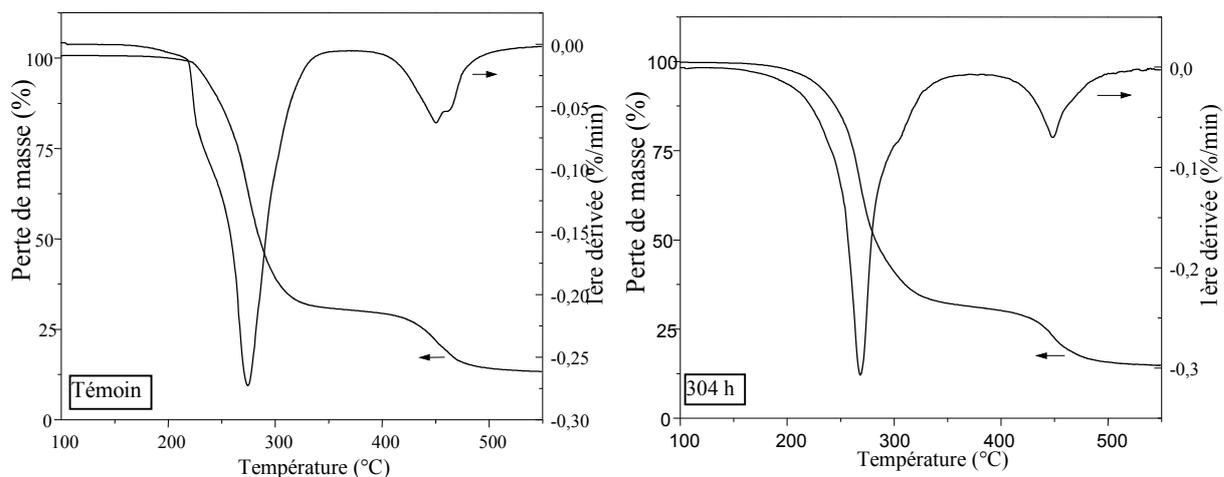


Figure 56: Courbes de pertes de masse et dérivées de pertes de masse du témoin et de l'échantillon vieilli 304 h de la formulation II

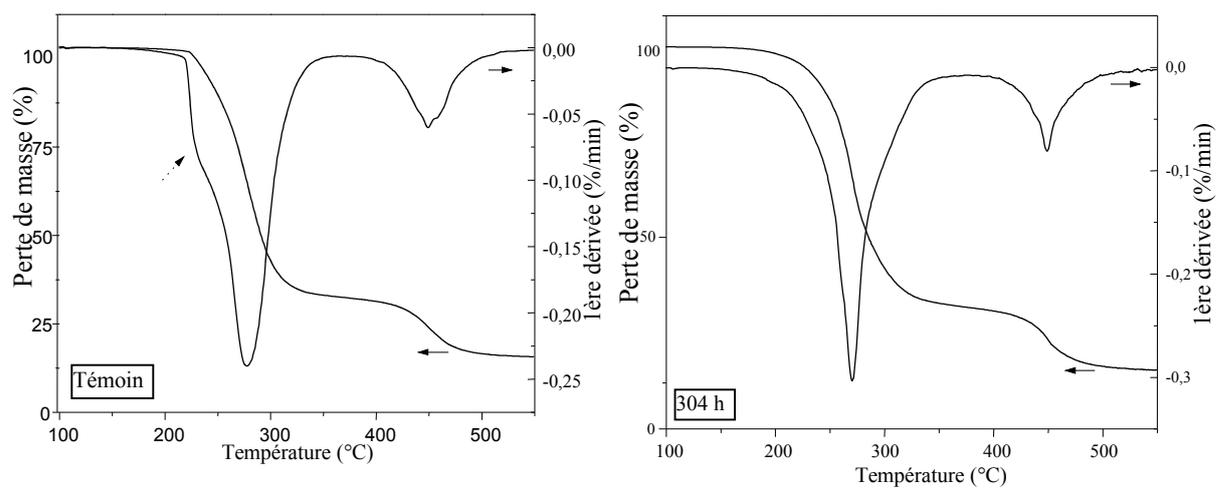


Figure 57: Courbes de pertes de masse et dérivées de pertes de masse du témoin et de l'échantillon vieilli 304 h de la formulation III

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail a porté sur l'étude du vieillissement naturel sous l'action de la pollution atmosphérique et artificiel de deux formulations de PVC semi rigide (20% de plastifiant) et plastifiée (40% de plastifiant) stabilisées à l'HTE. Une troisième formulation plastifiée et stabilisée à l'HSE a été prise à titre de comparaison.

En ce qui concerne le vieillissement naturel, les conclusions suivantes sont portées:

- Aucun changement de coloration n'a été détecté à l'œil nu, ni aucun développement de colonies de microorganismes. Par contre quelques changements ont été constatés tels que : durcissement de toutes les plaques pendant le vieillissement, et présence de dépôts noirs répartis sur toutes les surfaces exposées au vieillissement au niveau des deux sites.
- Une légère diminution des masses volumiques a été enregistrée pour l'ensemble des formulations vieilles naturellement au niveau des deux sites.
- L'augmentation de Tv enregistrée au niveau du site I est plus importante par rapport au site II à cause de la perte du plastifiant au cours du temps et de l'influence de l'ozone sur la photooxydation du PVC.
- Une légère augmentation de la dureté au niveau des deux sites pour toutes les formulations suite à la perte du plastifiant et aux réactions de dégradation induites par la photo oxydation.
- La chute des propriétés mécaniques (allongement à la rupture et contrainte à la rupture) au niveau des deux sites pour toutes les formulations. La chute la plus importante a été observée pour le site le plus riche en polluants.
- Formation d'espèces contenant un nombre d'insaturations ≤ 3 suite à la photodeshydrochloruration du PVC et cela au niveau des deux sites.
- La formation de photoproduits dans la matrice du PVC suite à la photooxydation du polymère.
- Quelques modifications dans la morphologie des plaques de PVC telles que formation de microfissurations, micro crevasses, couche noire.
- Une perte de masse a été enregistrée pour toutes les formulations vieilles et analysées par ATG avec une perte de masse d'environ 65 à 70% de la masse initiale du polymère entre 200 – 300°C, ce qui correspond à peu près à la quantité d'HCl contenue initialement dans le PVC ainsi qu'aux autres produits volatils provenant de la matrice ou des additifs.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les conclusions liées au vieillissement artificiel sont:

- Un changement de couleur a été observé pour l'ensemble des formulations du transparent au brun.
- Une légère diminution de la densité suivie d'une augmentation en fonction du temps de vieillissement a été observée suite à la perte de poids des échantillons et à la réticulation.
- Une augmentation notable des valeurs de la température de transition vitreuse pour les échantillons vieillis a été observée suite aux réactions de photo oxydation.
- Formation de photoproduits dans la matrice du PVC suite à l'oxydation du polymère.
- Quelques modifications dans la morphologie des plaques de PVC telles que formation de micro bulles et noircissement.
- Une légère diminution du % de perte de masse du 1^{er} palier et une légère augmentation du % de perte de masse du 2^{ème} palier des échantillons vieillis en fonction du temps ont été observées par analyse ATG. Cette diminution confirme la perte d'additifs pendant le vieillissement artificiel.

Enfin, on peut conclure que les formulations conservées dans une ambiance intérieure ont gardé toutes leurs propriétés tandis que celles vieillis naturellement et artificiellement ont subi des modifications notables. Les modifications les plus importantes ont été enregistrées au niveau du site I pour toutes les formulations. Ceci montre l'effet néfaste de l'ozone sur le vieillissement du PVC. Globalement, les résultats obtenus pour la formulation II sont très proches des résultats obtenus pour la formulation III, ce qui indique que les performances de l'huile de tournesol époxydée sont similaires à celles de l'huile de soja époxydée. Enfin, l'huile de tournesol époxydée peut être considérée comme un nouveau stabilisant prometteur qui offre des perspectives intéressantes.

Références bibliographiques:

- [1] **Z.Hruska, P.Guesnet, C.Salinet et J-J.Couchoud**, "poly (chloure de vinyle) ou PVC", Techniques de l'ingénieur, AM 3325, vol 2, pp 1-13, (2007)
- [2] **K.Cavalier**, "Carbonate de calcium, additif multifonctionnel", Techniques de l'ingénieur, AM3222, pp1-10, (2007)
- [3] **Y.Couasnet**, "Propriétés et caractéristiques des matériaux de construction", Edition du Moniteur, Paris (2007)
- [4] **P.Cheviet et P.Lomenech**, "Fenêtres en PVC", Techniques de l'ingénieur, C 3622, pp 1-21, (2000)
- [5] **B.Bitsh**, "Amélioration des thermoplastiques", Techniques de l'ingénieur, AM3238, pp1-12, (2003)
- [6] **A.L.Petre**, "Thermal degradation of PVC ", J.T. Anal. & Calor. vol 56, pp 1065-1070 (1999)
- [7] **A.Marongiu, T.Faravelli, G.Bozzano, M.Dente, E.Ranzi**, "Thermal degradation of PVC". J.Anal.Appl.Pyrolysis, vol 70, pp 519-553, (2003)
- [8] **X.G.ZHENG**, "Dehydrochlorination of PVC", materials at high temperature energy and fuel, 17, pp 896-900 (2003)
- [9] **Q.Zhang, H.li**, "Investigation on the thermal stability of PVC filled with hydrotalcite by the UV-vis spectroscopy", Spectrochimica Acta, part A 69, pp 62-64, (2008)
- [10] **S.Chakrabarti, B.Chaudhuri, S.Bhattacharjee, P.Das, B.K.Dutta**, "Degradation mechanism and kinetic model for photocatalytic oxidation of PVC-ZnO composite film in presence of a sensitizing dye and UV radiation", J.Hazar.Mater. 154, pp 230-236 (2008)
- [11] **Y. R. Shashoua**, "Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly (vinyl chloride)", Polym.Degrad. & Stab 81, pp 29-36 (2003)
- [12] **L.Pimente.Real, J-L.Gardette, A.Pereira Rocha**, "Artificial simulated and natural weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor applications: the influence of water in the changes of properties", Polym.Degrad. & Stab. 88, pp 357-362 (2005)
- [13] **N.Gallouze, N.Belhaneche-Bensemra**, " Influence of polluted atmospheres on the natural aging of poly(vinyl chloride) stabilized with epoxidized sunflower", J.Appl.Polym. Sci., Vol 110, pp 1973-1978 (2008)
- [14] **S.Girois**, "Stabilisation du PVC", Techniques de l'ingénieur, AM 3233, pp 1-9, (2004)
- [15] Infos pôle santé n°8, pp 1-6 Novembre-Décembre (2000)
- [16] **J. Palca**, Science, vol 253, no 5022, pp 842, (1991)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17] **M.Kourgiantakis, M.Matzapetakis, C.P.Raptaopoulou, A.Terzis, A.Salifoglou**, "Lead-citrate chemistry. Synthesis, Spectroscopic and structural studies of novel lead (II) - citrate aqueous complex", *Inorg. Chim. Acta*, vol. 297, issues 1–2, pp. 134-138, (2000).
- [18] **C.Duval**, "Matières plastiques et environnement", *l'Usine nouvelle*, Dunod, Paris (2004)
- [19]: **M.T.Benaniba, N.Belhanache-Bensemra & G.Gelbard**, "Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC", *Polym.Degr & Stab*, no74, pp 501-505 (2001)
- [20] **M.T.Benaniba, V.Massardier-Nageotte**, "Evaluation effects of biobased plasticizer on thermal, mechanical, dynamical mechanical properties, and permanence of plasticized PVC, *J. App. Polym. Sci*, vol 118, pp 3499- 3508 (2010)
- [21] **D.Atek, N.Belhanache-Bensemra**, « FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride) », *Eur. Polym. J.* vol.41, PP 707-714, (2005).
- [22] **M.O.Boussoum, D.Atek, N.Belhanache-Bensemra**, «Interactions between Poly (vinyl chloride) stabilised with epoxidized sunflower oil and food simulants », *J. Polym. Degrad. and Stab.*, N° 91, PP 579-584, (2006).
- [23] Rapport de Sama Safia, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, Algérie (2006-2008)
- [24] **P.A. JAVET, P.LERECH, E. Platiner**, « introduction à la chimie pour ingénieurs » Presses Polytechnique et Universitaire, Lausanne(1995)
- [25] : **M. Carrega** « Matériaux polymères », Dunod , paris 2000
- [26] : **C-A .NAUDIN** Nomenclature, « classification et formules chimiques des polymères », *Techniques de l'ingénieur A3035*, pp 1-16 (2002)
- [27] : **J.M.C.Murry**, « chimie organique », DUNOD PARIS (2000)
- [28] : **E.BROWN** « Traité de chimie organique », Ellipses, Paris (1999)
- [29] : **J-Bost**, « Les matières plastique, tome 1, chimie et applications » Technique et Documentation Lavorsier, Paris (1985)
- [30] : Nouveau dictionnaire des matières plastiques, Metal meccanica plast – SPA-Milan (1979)
- [31] : **M.Foutanille, Y.GNANOU**, « Chimie et physique –chimie des polymères » Dunod, Paris (2002)
- [32] : **R.Perrin, J-P SCHARFF**, "chimie industrielle", Masson, Paris (1997)
- [33] : **M.Carrega** , Aide-mémoire, "Matières plastiques", l'usine nouvelle, Dunod, Paris (2005)
- [34] : **Gottfried w. Ehreustin, F.Moutagne**, "Materiaux polymères – structure, propriétés et application", Hermes Sciences Publication, Paris (2000)
- [35] : **S.Girois**, " Stabilisation des plastiques", *Techniques de l'ingénieur*, AM 3232, pp 1-14, (2004)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [36] **L.Carette**, "Stabilisants", Techniques de l'ingénieur, A3232, (1992)
- [37] **R.Gachter, H.Müller**, editors, plastics additives Hand book, Hanser Publishers, New York (1984)
- [38] **Nass Li, Heiberger CA**, editors, Encyclopedia of PVC, 2nd ed: Marcel Dekker, New York (1985)
- [39] **W.Manzoor, SM.Yousaf, Z.Ahmed**. "Degradation de PVC: Effect of zinc chloride on the concentration of polyenes", Polym Degrad and Stab 51, pp 295-299, (1996)
- [40] : **M.T.Benaniba, N.Belhaneche**, « Application de l'huile de tournesol époxyde a la stabilisation thermique du polychlore de vinyle », Algerian journal of technology ,serie A Vol 15 n1, pp 79-84, (2004)
- [41] : **P. Verrier**, "Plastifiants", Techniques de l'ingénieur A 3231, pp 1-11 (1992)
- [42] : **D. Ausseur**, "Polychlorure de vinyle" Techniques de l'ingénieur AM 3325, PP 1-13 (2002)
- [43] : **J.L.Halary, F.Lamprêtre**, "De la macromolécule au matériau polymère", Edition Belin, Paris (2006)
- [44] : **R.Deterre, G.Froyer**, "Introduction aux matériaux polymères", Edition: Technique et Documentation, Paris (1997)
- [45] : **G.Chrétien, D.Hatat**, "Initiation aux plastiques et aux composite", Technique et Documentation, Lavoisier, Paris (1990)
- [46] : **P.CHOMON**, "Emballages plastiques", AM 3575 PP 1-23, Techniques de l'ingénieur (2008)
- [47] : **F.Montfort- Windels**, "Métallisation des plastiques", Edition centre technique des industries mécaniques (CETIM), (2005)
- [48] : **B.Fayolle, J.Verdu**, "vieillessement physique des matériaux polymères", Techniques de l'ingénieur, AM 3150, pp1-18, (2005)
- [49] : **J.Verdu**, "Vieillessement chimique des plastiques: aspects généraux", Techniques de l'ingénieur, AM 3151, pp 1-14, (2002)
- [50] : **J.Verdu**, "Différents types de vieillessement chimique des plastiques", Techniques de l'ingénieur, AM3152, pp1-14, (2002)
- [51] **C.Vovelle, J.L.Delfau**, "Combustion des plastiques", Techniques de l'ingénieur, AM 3170, pp 1-18, (1997)
- [52] **J-P.Bilon, J-M.Dorlot**, "Des Materiaux", Presses Internationales Polytechnique, Canada (2000)
- [53] : **J.F. Rabek**, "Photo thermal dehydrochlorination of PVC Macromolecules", 18, pp 1810, (1985)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [54] : **J.Verdu**, "Vieillissement des plastiques ", AFNOR, Paris (1984)
- [55] : **S.Gaumet, J-L.Garadette**, Polym Degrad & Stab 33 : pp 17-34 (1991)
- [56] : **J.S.Fabiyi, A.G.Mcdonald, M.P.Wolcott, P.R.Griffiths**, Polymer Degrad & stab 93, pp 1405-1414 (2008)
- [57] **D.B.Botkin & E.AKller**, "Environnemental science", John & Sons, Canada (1997)
- [58] **S.Garner, Stainl**, "The effects of hostile environment on coatings and plastics", American Chemical Society (1983)
- [59] **R.D.Ross**, "La pollution atmosphérique et l'industrie", Technique et Documentation, Paris (1974)
- [60] **J.P.Wauquier**, "Le raffinage du pétrole", TECHNIP, Paris (1994)
- [61] Academie des sciences rapport n°30 "Ozone et propriétés oxydantes", Technique et Documentation, Lavoisier, Paris (1994)
- [62] **G.Champetier, R.Buvet, J.Neel, P.Sigwalt**, "Chimie macromoléculaire ", Tome II, Hermann, Paris (1972)
- [63] **C.Elichegary**, "Pollution atmosphérique", 128, 35 (1988)
- [64]: ASTM D1435-99: Standard practice for outdoor weathering of plastics
- [65]: Rapport de Sama Safia, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, Algerie (2006-2008)
- [66]: **J.LEMAIRE**, "Predicting polymer durability", Chimie Tech, 26 (10), pp 42-47, (1996)
- [67]: **K.G.Martin**, "Influence of radiation wave length on the photo oxidation of instabilised PVC", Br. Polym. J. vol 3, pp 36-40, (1971)
- [68]: **A.L.Amdrady**, "photodegradation of rigide PVC formulations: wavelength seusitivity to light induced yellowing by monochromatic light", J.Appl.Polym sci, vol 37, pp 935-946 (1989)
- [69] **N.Belhaneche-Bensemra, N.Ouazene**," Study of the influence of atmospheric pollutants on the natural ageing of rigid polyvinyl chloride". Macromol.Symp, pp 181-189 (2002)
- [70] **L.Pimentel, A.Pereira Rocha, J-L.Gardette**, "Artificial accelerated weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor application: the evolution of the mechanical and molecular properties", Polym.Degrad. & Stab 82, pp 235-243 (2003)
- [71] **P.Ghosh**, Polymer Science and Technology of Plastics and Rubbers. New Delhi: Tata Mc Graw Hill Publishing company LTD: pp 175-81 (1990)
- [72] **H.F.Mark, N.M.Bikales, G.G.Overberger, G.Menges**, Encyclopédia of polymer science engineering, 2nd ed, vol 4, pp 630-696, Wiley Interscience Publication, New York (1986)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [73] **P.A.Christensen, T.A.Egerton, S.M.Martins-Franchette, Changping Jin, J.R.White** "Photoderadation of polycaprolactone/Poly(vinyl chloride) blend", *Polym.Degrad & Stab*, 93, pp 305-309 (2008)
- [74]: **J.F.Rabek**, "Polymer photodegradation-mechanisms and experimental methods", Chapman & Hall, London (1995)
- [75] **M.Veronelli, M.Mauro, S.Bresadola**, "Influence of thermal dehydrochlorination on photooxidation kinetics of PVC samples", *Polym. Degrad & Stab*, 66, issue 3, pp 349-357 (1999)
- [76] **S.Hollande, J-L.Laurent**, "Study of discoloring change in PVC, plastizer and plasticized PVC film", *Polym.Degrad & Stab*, 55, pp 141-145 (1997)
- [77] **G.Socrates**, "Infrared charachterestic group frequencies", John Willy & Sons, New York (1980)
- [78] **S.Krimm,V.L.Folt, J.J.Shipman, A.R.Berens**, "Infrared spectroscopy and assignement for polyvinyl chloride and deuterated analogs", *J.Polym.Sci: Part A*, 1, pp 2621-2635 (1963)
- [79] **C.Wihlem**, "Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation", *J. Appl. Polymer. Sci*, vol 51, pp 1411-1420 (1994).
- [80] **N.Gallouze, N.Belhaneche- Bensemra, S.Commereuc, V.Verney**, "Effect of O₃ and NO₂ on the natural weathering of plasticized PVC", *J.Vinyl & Addit.Technol* (in press)
- [81] **S.Janes, S. Fabiyi & Armado.G.Mc Donald**, "physical morphology and quantitative characterization of chemical changes of weathered PVC/pipe composite", *J. Polym. Environ*, volume 18, n° 1, pp 57-64 (2010)
- [82] **A.Jimenez, V.Berenguer, J.Lopez, A.Sanchez**, *J Appl Polym Sci*, 50:1565, (1993)
- [83] **H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung**, "Mechanism and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 50 (1999) 77–101.
- [84] **J. Aguado, D.P. Serrano**, "Feedstock Recycling of Plastic Wastes", The Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK) (1999)
- [85] **J. Yanik, T. Karayildirim, M. Yuksel, M. Saglam, C. Vasile, H. Bockhorn**, "The effect of some fillers on PVC degradation", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75, pp 112–119 (2006).
- [86] **X.G. Jiang, H.M. Zhu, J.H. Yan, Y. Chi, K.F. Cen**, "TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82, pp 1-9 (2008)
- [87] **I.KEDA**, "Synergetic effect of dimerized pentaerythritol esters with synergetic metal soaps on the stabilization of PVC", *Journal of applied polymer science* vol79. 2029-2037 (2001).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

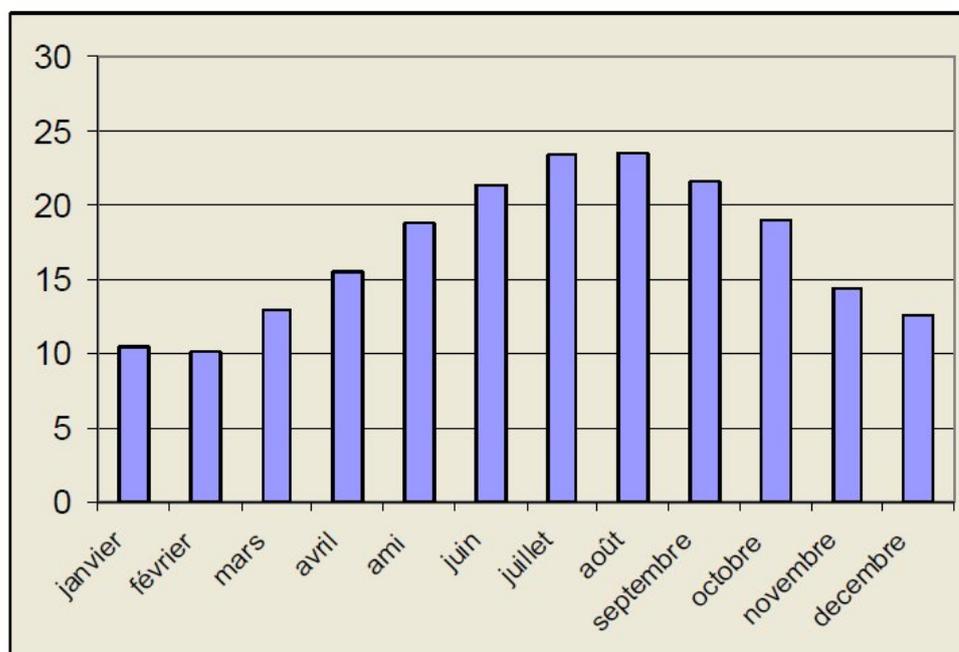
- [88] **D.BALKOSE**, "Synergism of Ca/Zn soaps in PVC thermal stability", European polymer journal 37 (2001) 1191-1197.
- [89] **R.BENAVIDES**, "The mode of action of metal stearate stabilizers in PVC", Polymer degradation and stability 57 (1997) 25-30.
- [90] **J.VERDU**, "Vieillissement des plastiques", AFNOR, Paris, (1984)
- [91] **L.Pinintel.Real**, "Aging and characterization of PVC –based compounds utilized for exterior applications in the building construction field", Polym. Test, 20, pp 789-794 (2001)

ANNEXE I

ANNEXE I

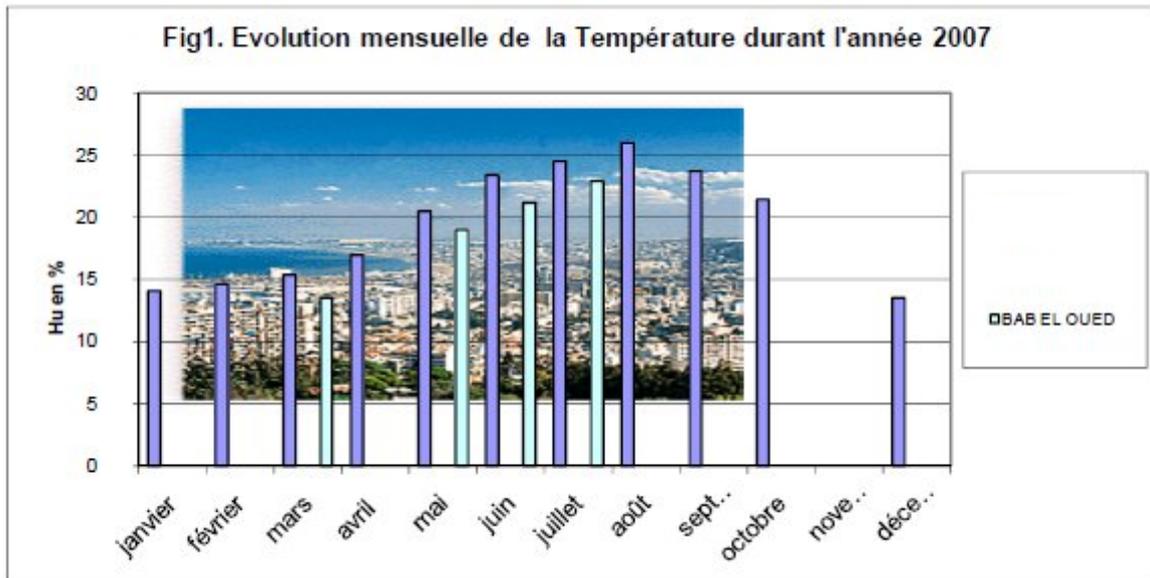
Statistiques ALGER (ALGERIE) alt. 25m 2005

Mois	Moyenne des tempér. minimales [°C]	Moyenne des tempér. maximales [°C]	Tempér. minimale absolue	Tempér. maximale absolue	Nombre de jours de gel	Nombre de jours où la tempér. dépasse 32°C	Précipit. [mm]	Nombre de jours de pluie
Janvier	9	15	-1	24	2	0	116	9
Février	9	16	-1	30	1	0	75	6
Mars	11	17	1	29	0	0	56	5
Avril	13	20	4	37	0	0	65	5
Mai	15	23	4	39	0	0	36	3
Juin	18	26	9	42	0	0	13	1
Juillet	21	28	13	41	0	7	2	0
Aout	22	29	14	42	0	9	4	0
Septembre	21	27	12	44	0	5	26	2
Octobre	17	23	7	38	0	0	84	6
Novembre	13	19	2	31	0	0	92	6
Décembre	11	16	1	24	0	0	118	9
Année	15	22	-1	44	3	21	687	54



Comparaison des températures mensuelles mesurées à Alger durant l'année 2006

ANNEXE I



ANNEXE I I

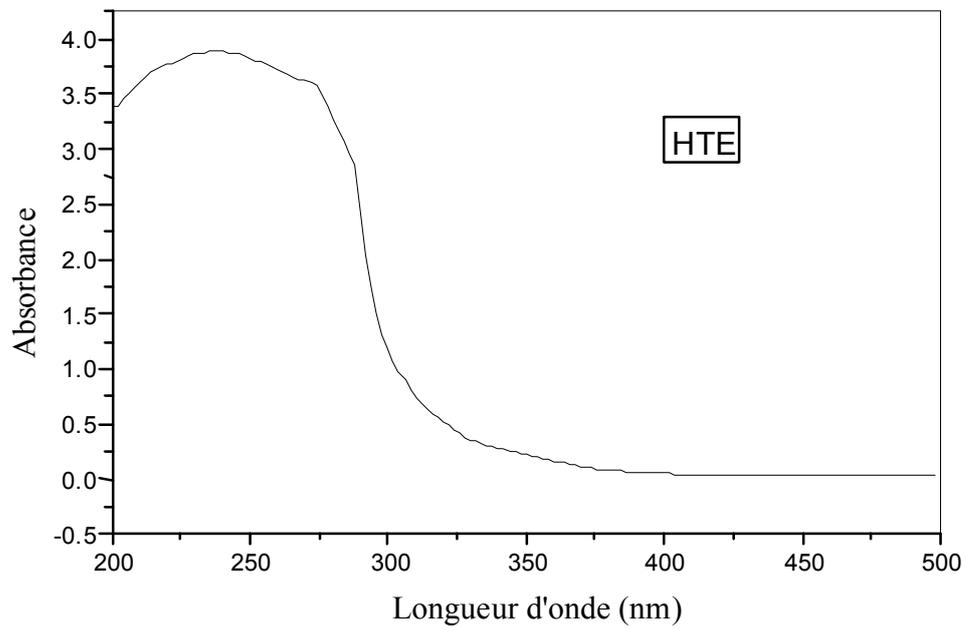


Enceinte SEPAP 12.24 Figure

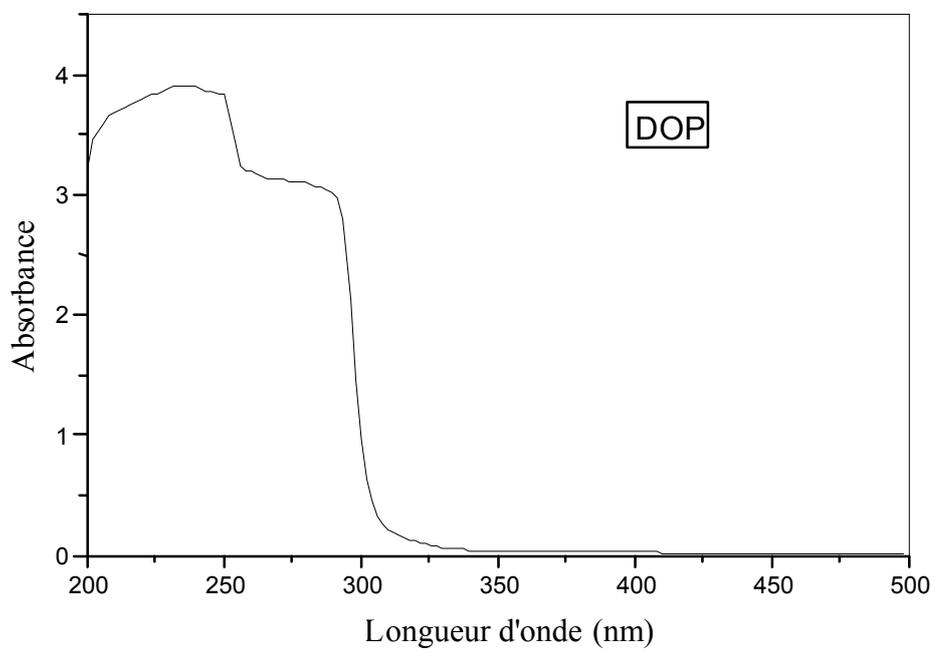


Vue intérieure sur les lampes à mercure

ANNEXE III



SPECTRE UV-VISIBLE DE L'HTE



SPECTRE UV-VISIBLE DU DOP

ANNEXE IV

1. Le polychlorure de vinyle (PVC)

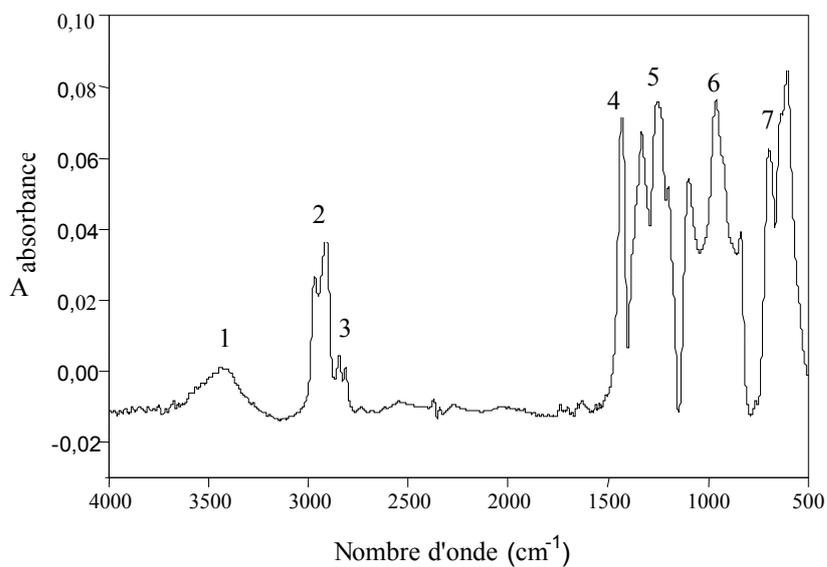


Figure 1: Spectre infra-rouge de la résine de PVC

Tableau 1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	3641,1 - 3141,5	Elongation de (O-H)
2	2968,1 - 2911,7	Elongation de (C-H) dans les groupements CH ₃ et CH ₂
3	2843,2 - 2819	Elongation de (CH ₂)
4	1432,5	Déformation de (CH ₂)
5	1399,9 - 1287	Déformation symétrique de (C-H) dans CH ₃ et CH ₂
6	1284 - 1146	Déformation de (C-H)
7	807,22 - 662,09	Rotation de (CH ₂)

2- Stéarate de zinc :

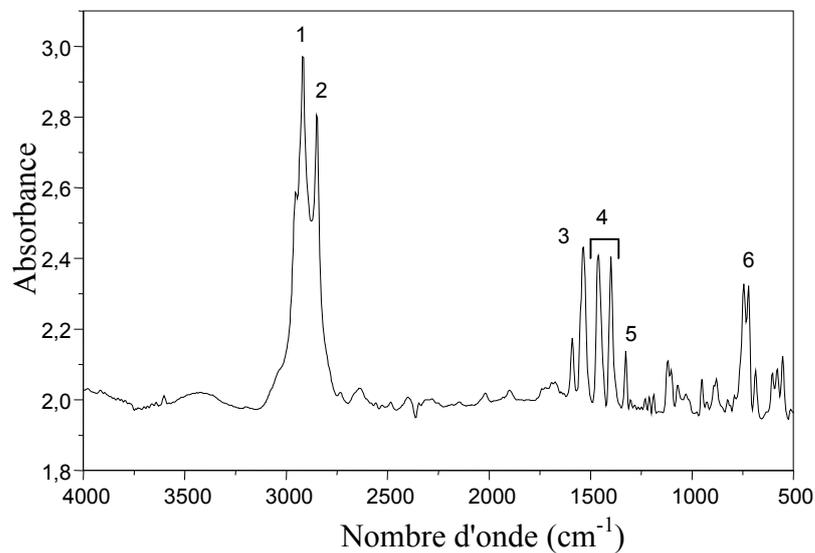


Figure 2: Spectre infrarouge de stéarate de zinc

Tableau 2: Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2952,8-2918	CH (méthyle, méthylène)
2	2848,9	O-CH ₂
3	1589,9	C = O insaturé
4	1536,4	Vibration de déformation de COO (ester)
5	1326,4 1399,6	Vibration d'élongation de C-O
6	743,46-722,54	

3. Stéarate de calcium :

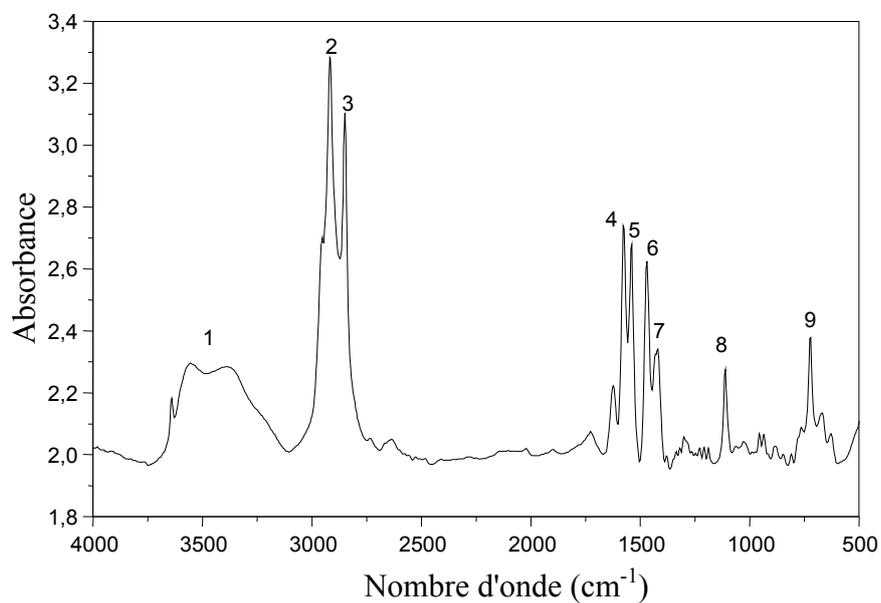


Figure 3: Spectre infrarouge de stéarate de calcium

Tableau 3: Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	3640,4	Vibration d'élongation de O-H
2	2919,9	} Vibration d'élongation de -C-H
3	2850,2	
4	1575,7	} Vibration d'élongation de C = O (ester insaturé)
5	1541	
6	1470	Vibration de déformation de (C-H) dans H-C-H
7	1422,9	} -C-O saturé
8	1111,9	
9	722	(CH ₂) _n , n>3

4. Acide stéarique

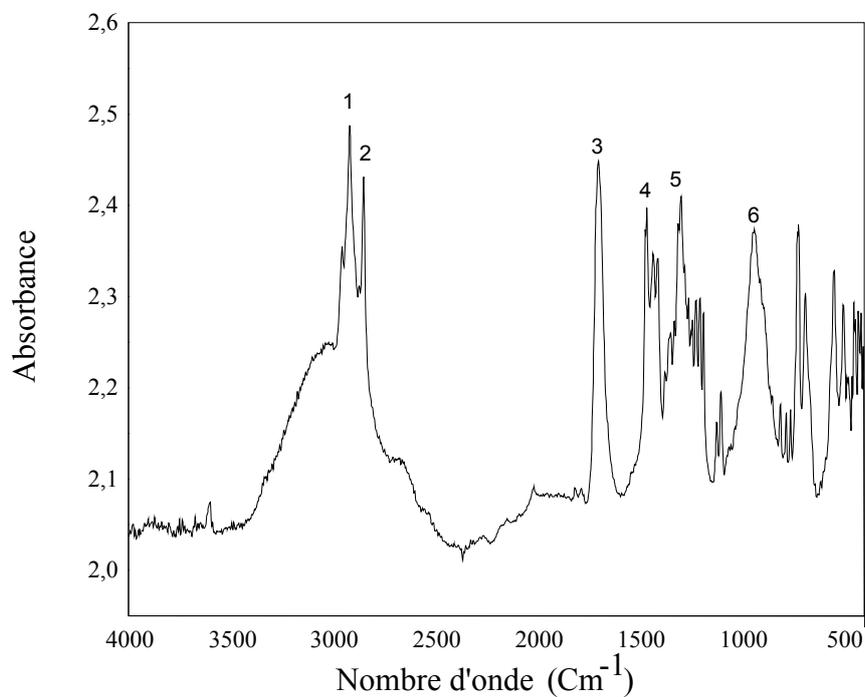


Figure 4: Spectre infrarouge de l'acide stéarique

Tableau 4 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique

<i>N°</i>	<i>Nombre d'onde (cm^{-1})</i>	<i>Groupe ment caractéristique</i>
1	2916,81	Vibration d'élongation de O-H
2	2849,12	Vibration d'élongation de -C-H
3	1701,64	Vibration d'élongation de C = O
4	1463,5	Vibration de déformation de (C-O; O-H)
5	1291,2	-C-O; -CH ₂
6	937,02	Vibration de déformation (O-H)

5. L'huile de tournesol époxydée (HTE)

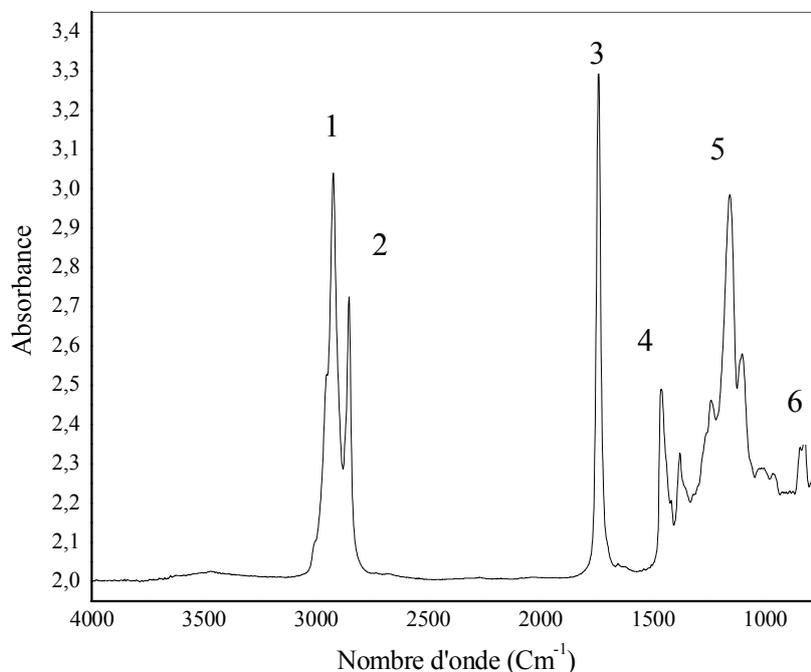
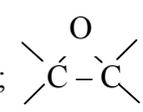


Figure 5: Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée

Tableau 5: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2923,04	Vibration d'élongation de C-H
2	2853,94	Vibration d'élongation de C-H
3	1741,49	C = O (ester insaturé)
4	1462,48	Vibration de déformation de CH ₂
5	1156,58	C-O (ester)
6	729,68	(CH ₂) _{n>4} ; -CH = CH- (cis) ; 

6. DOP

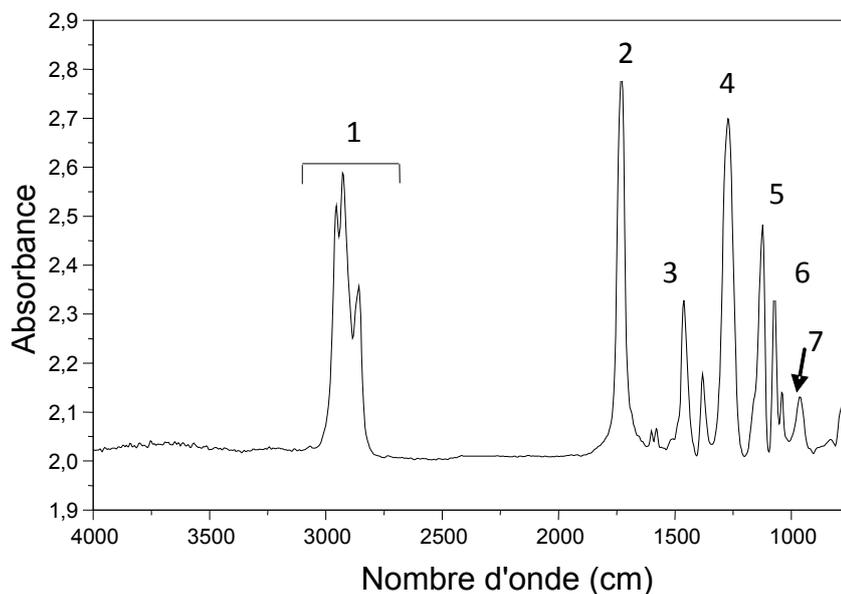


Figure 6 : Spectre infrarouge du DOP

Tableau 6 : Groupements fonctionnels caractéristiques du DOP.

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement caractéristique
1	2925,8-2859,6	Vibration d'élongation de (-C-H (CH ₃) ; O-H (dimères))
2	1729,8	C = O (ester insaturé)
3	1461,2-1380	Vibration de déformation -C - H (CH ₃ , CH ₂) ; O-H
4	1271,2	Vibration d'élongation -C-O (acides)
5	1124	Vibration d'élongation -C - O (alcool secondaire, alkyl)
6	962,55	Vibration de déformation -CH = CH ₂ ; O-H
7	741,38	Vibration de déformation (CH ₂) _{n>4} , -CH=CH-(cis),