

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

Présenté par : Melle MAZA AMINA

THEME

*Détermination de la résistance aux agents chimiques du  
PVC  
Stabilisé à l'huile de tournesol époxydée*

Soutenu publiquement le : 26 Juin 2007

Devant le jury suivant:

Président :	R.KERBACHI	Professeur	ENP
Promotrice :	N.BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Co-Promotrice :	N.GALLOUZE	Maître assistante	Université de Boumerdes
Examineurs :	M.TEGUAR	Maître de conférences	ENP
	Y.KERCHICHE	Maître assistant	Université de Médéa

Ecole Nationale Polytechnique  
10,Avenue Hassan Badi, El-Harrach,Alger

## Dédicaces

Je remercie DIEU le tout puissant, auquel je m'accroche pour tout travail que  
J'accompli

A la mémoire de ma grand-mère Zohra

A ma grand-mère Baya, que dieu la protège

Aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde, mes parents, ma mère qui me toujours  
soutenue, et mon père qui a tout fait pour que je ne manque de rien,  
Que dieu vous protège  
Merci pour votre éducation

A ma sœur sara, à qui je souhaite toute la réussite professionnelle

A ma sœur Faiza, bonne chance pour ton bac

Et à la petite Fairouze

Et asma cousine bonne chance pour ton bac

A mes tantes et mes oncles, mes cousins et cousines, petits et grands

A mes amis avec qui j'ai partagé mes années d'études

A mes meilleurs amis Fahima, Kahina, Asma, Soumia, Amira, Kenza, Amira, Karim, Nabil,  
Patrik, Nazim, et Redouane

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE) du département de Génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP).

Je remercie le dieu tout puissant de m'avoir aidé durant toutes mes années d'études et de m'avoir donné la force et le courage pour arriver à produire ce modeste travail.

J'adresse fortement et respectueusement tout mes remerciements à ma promotrice madame N.BELHANECHÉ, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui m'a beaucoup aidé à réaliser ce travail.

Qu'elle trouve ici le témoignage particulier de mes plus vifs remerciements et de ma profonde reconnaissance.

Je remercie tout spécialement mademoiselle N.GALLOUZE, maître-assistante à l'université de Boumerdes, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée durant cette année, et pour ses encouragements.

Je tiens à remercier monsieur R.KERBACHI, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je remercie également monsieur M. TEGUAR, maître de conférences à l'ENP, et monsieur Y.KERCHICHE, maître assistant à l'université de Médéa, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je présente également ma profonde reconnaissance à madame N. LASSAS chef de département à la société CABEL de Gué de Constantine ainsi qu'aux techniciens du laboratoire de chimie de cette même aide.

J'adresse tout spécialement mes remerciements à madame Y.BELAROUSSI du CDTA pour m'avoir permis d'effectuer les analyses au microscope électronique à balayage.

Mes remerciements vont également à monsieur Y.ALLOUCHE, responsable du laboratoire de chimie de la société CATEL de Oued Semar qui m'a aidé à effectuer les essais de traction.

Et au final je remercie mademoiselle F.HOUARI de m'avoir aidé à effectuer les mesures de densité au sein de l'entreprise TPIG de l'ENPC d'El Harrach.

# Sommaire

## Introduction générale

## Chapitre I : Généralités sur le Polychlorure de vinyle

I.1. Historique.....	3
I.2. Qu'est ce que le PVC et comment est il fabriqué ?.....	4
I.3. Préparation du chlorure de vinyle monomère.....	4
I.3.1. A partir de l'acétylène.....	4
I.3.2. A partir de l'éthylène.....	5
I.3.2.1. Chloruration de l'éthylène.....	5
I.3.2.2. Oxychloration.....	5
I.4. Etude de réactions de polymérisation.....	5
I.5. Procédés de polymérisation.....	6
I.5.1. En suspension.....	6
I.5.2. En masse.....	7
I.5.3. En émulsion.....	7
I.5.4. En solution.....	8
I.6. Additifs de transformation.....	8
I.6.1. Stabilisants.....	9
I.6.1.a. Stabilisants thermique du PVC.....	9
I.6.1.b. Antioxydants.....	9
I.6.1.c. Stabilisants lumière.....	10
I.6.2. Plastifiants.....	10
I.6.3. Lubrifiants.....	10
I.6.4. Charges.....	11
I.6.5. Pigments et Colorants.....	11
I.6.6. Ignifugeants.....	11
I.7. Propriétés du PVC.....	12
I.7.1. Propriétés physiques.....	12
I.7.1.a. Indice de viscosité et masse moléculaire.....	12
I.7.1.b. Masse volumique.....	12
I.7.2. Propriétés chimiques.....	13
I.7.2.a. Résistance aux agents chimiques.....	13
I.7.2.b. Tenue à la lumière.....	14
I.7.3. Propriétés mécaniques.....	14
I.7.3.a. Dureté.....	14
I.7.3.b. Allongement à la rupture en traction.....	14
I.7.3.c. Contrainte à la rupture en traction.....	14
I.7.4. Propriétés thermiques.....	15
I.7.4.a. Comportement à la température.....	15
I.7.4.b. Comportement au feu.....	16
I.8. Caractéristiques générales du PVC.....	16
I.9. Application du PVC.....	17



## Chapitre II : Dégradation et vieillissement des polymères

---

II.1. Introduction.....	18
II.2. Vieillissement.....	18
II.3. Type de vieillissement.....	18
II.3.1. Vieillissement physique.....	18
II.3.1.a. Le processus de relaxation structural.....	18
II.3.1.b. Les processus d'absorption-désorption.....	19
II.3.2. Vieillissement chimique.....	19
II.4. Vieillissement chimique en milieux réactifs.....	19
II.4.1. Hydrolyse.....	20
II.4.2. Oxydation.....	20
II.5. Réactions se manifestant lors du vieillissement des polymères.....	21
II.5.1. Réaction de coupure statistique du squelette macromoléculaire.....	21
II.5.2. Réaction de dépolymérisation.....	22
II.5.3. Réaction de réticulation.....	22
II.5.3.a. Post réticulation.....	23
II.5.3.b. Réticulation.....	23
II.5.4. Réaction aux niveaux des groupements latéraux.....	24
II.5.4.a. Modification des propriétés électriques.....	24
II.5.4.b. Modification des propriétés optiques.....	24
II.6. Facteurs de dégradation ou de vieillissement.....	24
II.6.1. Facteurs internes.....	24
II.6.1.a. Composition.....	24
II.6.1.b. Structure.....	24
II.6.1.c. Liaisons dans le réseau.....	25
II.6.2. Facteurs externes.....	25
II.6.2.1. Facteurs externes produisant des phénomènes réversibles.....	25
II.6.2.1.a. Gonflement par l'eau.....	25
II.6.2.1.b. Gonflement par les solvants.....	25
II.6.2.2. Facteurs externes produisant des phénomènes irréversibles.....	25
II.7. Manifestation du vieillissement.....	27



## Chapitre III : Techniques d'analyse et de caractérisation du PVC vieilli

---

III.1.Introduction.....	28
III.2.Propriétés mécaniques.....	28
III.2.1.Essai de dureté par pénétration.....	28
III.2.2.Essai de traction.....	29
III.2.2.1.Allongement à la rupture.....	30
III.2.2.2.Contrainte à la rupture.....	30
III.3.Propriétés physico-chimiques.....	30
III.3.1.Densité.....	30
III.3.2.Spectroscopie UV-visible.....	31
III.3.3.Spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier.....	32
III.3.3.1.Règles générales d'attribution des bandes spectrales.....	33
III.3.3.1.a.Chaines hydrocarbonées.....	33
III.3.3.1.b.Fonction hydroxyle.....	33
III.3.3.1.c.Fonction carbonyle.....	34
III.3.3.1.d.Halogénures.....	34
III.3.3.2.Identification des polymères.....	34
III.4.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
III.5.Variation de masse.....	36



## Chapitre IV : Matériels et Méthodes

---

IV.1.Introduction.....	37
IV.2.Produits chimiques utilisés.....	37
IV.3.Préparation de l'huile de tournesol époxydée.....	38
IV.4.Obtention des plaques de PVC.....	38
IV.5.Essais de mise en contact des plaques de PVC avec les agents liquides.....	38
IV.5.1.Principe.....	38
IV.5.2.Conditions générales et techniques des essais.....	38
A. Conditions générales.....	38
A.1.Liquides d'essai.....	38
A.2.Températures d'essai.....	39
A.3.Durée des essais.....	39
A.4.Plaques de PVC.....	39
B. Techniques des essais.....	39
IV.6.Méthodes de caractérisation utilisés.....	40
IV.6.1.Variation de masse avant et après immersion.....	40
IV.6.1.a.Avant séchage à l'étuve.....	40
IV.6.1.b.Après séchage à l'étuve.....	40
IV.6.2.Propriétés physico-chimiques.....	40
IV.6.2.1.Masse volumique.....	40
IV.6.2.2.Analyse par microscope électronique à balayage.....	41

IV.6.2.3. Analyses spectroscopiques.....	41
IV.6.2.3.a. Préparation des films.....	41
IV.6.2.2.a. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	42
IV.6.2.2.b. Analyse par spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier.....	42
IV.6.3. Propriétés mécaniques.....	42
IV.6.3.1. Dureté.....	42
IV.6.3.2. Essais de traction.....	43

## Chapitre V : Résultats et Interprétations

V.1. propriétés d'aspects.....	44
V.2. Etude de la variation de masse.....	44
V.2.1. Effet des agents chimiques.....	44
V.2.2. Effet de la température.....	46
V.2.3. Effet du séchage à l'étuve.....	48
V.3. Caractérisation des propriétés physico-chimiques.....	50
V.3.1. Masse volumique.....	50
V.3.2. Morphologie.....	51
V.3.3. Spectroscopie UV-visible.....	54
V.3.4. Analyse par spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier.....	60
V.3.3.1. Identification des additifs à partir des films de PVC.....	60
V.3.4.2. Analyse de film de PVC après contact avec les agents chimiques.....	62
V.4. Caractérisation des propriétés mécaniques.....	69
V.4.1. Dureté.....	69
V.4.2. Essais de traction.....	70
V.4.2.1. Allongement à la rupture.....	70
V.4.2.2. Contrainte à la rupture.....	71

## Conclusion générale



## Liste des figures

---

Figure II.1. Processus de coupures statistiques des squelettes macromoléculaires.....	21
Figure II.2. Différents types de mécanismes chimiques conduisant à des coupures..... statistiques de chaînes	22
Figure II.3. Processus de réticulation pour un polymère linéaire et tridimensionnel.....	23
Figure III.1. Schéma du pénétrateur du duromètre shore D .....	29
Figure III.2. Schéma d'une éprouvette haltère .....	29
Figure V.1. Effet des agents chimiques sur le taux de variations .....	45
de masse en fonction du temps à 20°C	
Figure V.2. Effet des agents chimiques sur le taux de variations .....	45
de masse en fonction du temps à 40°C	
Figure V.3. Effet de la température sur le taux de variation de masse dans le cas du.....	46
Toluène	
Figure V.4. Effet de la température sur le taux de variation de masse dans le cas de.....	47
L'acide Nitrique	
Figure V.5. Effet de la température sur le taux de variation de masse dans le cas de.....	47
L'acide Sulfurique	
Figure V.6. Effet du séchage à l'étuve à 20°C sur le taux de variation de masse.....	49
Figure V.7. Effet du séchage à l'étuve à 40°C sur le taux de variation de masse.....	49
Figure V.8. Analyses par microscope électronique à balayage des échantillons de PVC.....	52
Après l'essai à 20°C	
Figure V.9. Analyses par microscope électronique à balayage des échantillons de PVC.....	53
Après l'essai à 40°C	
Figure V.10. Evaluation des spectres UV-visibles en fonction du temps, des échantillons de...	55
PVC après contact avec le Toluène à 20°C	
Figure V.11. Evaluation des spectres UV-visibles en fonction du temps, des échantillons de...	56
PVC après contact avec l'acide Nitrique à 20°C	
Figure V.12. Evaluation des spectres UV-visibles en fonction du temps, des échantillons de...	57
PVC après contact avec l'acide Sulfurique à 20°C	



Figure V.13. Evaluation des spectres UV-visibles en fonction du temps, des échantillons de...58 PVC après contact avec le Toluène à 40°C	58
Figure V.14. Evaluation des spectres UV-visibles en fonction du temps, des échantillons de...59 PVC après contact avec l'acide Nitrique à 40°C	59
Figure V.15. Evaluation des spectres UV-visibles en fonction du temps, des échantillons de...60 PVC après contact avec l'acide Sulfurique à 40°C	60
Figure V.16. Spectre infra rouge du PVC seul et du PVC avec additifs .....	61
Figure V.17. Spectres infra rouge du PVC après contact avec le toluène à 20 et 40°C.....	63
Figure V.18. Spectres infra rouges du PVC après contact avec l'acide Nitrique à 20 et 40°C....	64
Figure V.19. Spectres infra rouges du PVC après contact avec l'acide Sulfurique à 20 et 40°C.	65
Figure V.20. Evaluation de l'allongement à la rupture des échantillons de PVC vieillis .....	71
En fonction du temps à 20°C	
Figure V.21. Evaluation de l'allongement à la rupture des échantillons de PVC vieillis .....	72
En fonction du temps à 40°C	
Figure V.22. Evaluation de la contrainte à la rupture des échantillons de PVC vieillis.....	72
En fonction du temps à 20°C	
Figure V.23. Evaluation de la contrainte à la rupture des échantillons de PVC vieillis.....	73
En fonction du temps à 40°C	



## Liste des tableaux

---

Tableau I.1. Exemple de la résistance du PVC aux agents chimiques .....	13
Tableau I.2. Caractéristiques du PVC souple et rigide.....	16
Tableau III.1. Dimensions du pénétreur.....	29
Tableau III.2. Dimensions de l'éprouvette Haltère.....	30
Tableau III.3. Longueurs d'onde en fonction de nombre de doubles liaisons conjuguées .....	32
Tableau IV.1. Produits chimiques utilisés.....	37
Tableau V.1. Evaluation de la masse volumique du PVC en fonction du temps à 20°C.....	50
Tableau V.2. Evaluation de la masse volumique du PVC en fonction du temps à 40°C.....	50
Tableau V.3. Bandes caractéristiques des additifs utilisés dans la formulation de PVC.....	62
Tableau V.4. Evaluation du rapport A1730/A1433 à 20°C.....	66
Tableau V.5. Evaluation du rapport A1670/A1433 à 20°C.....	66
Tableau V.6. Evaluation du rapport A1560/A1433 à 20°C.....	66
Tableau V.7. Evaluation du rapport A1470/A1433 à 20°C.....	67
Tableau V.8. Evaluation du rapport A1340/A1433 à 20°C.....	67
Tableau V.9. Evaluation du rapport A1730/A1433 à 40°C.....	67
Tableau V.10. Evaluation du rapport A1670/A1433 à 40°C.....	67
Tableau V.11. Evaluation du rapport A1560/A1433 à 40°C.....	68
Tableau V.12. Evaluation du rapport A1470/A1433 à 40°C.....	68
Tableau V.13. Evaluation du rapport A1340/A1433 à 40°C.....	68
Tableau V.14. Evolution de la dureté shore D en fonction du temps à 20°C.....	69
Tableau V.15. Evolution de la dureté shore D en fonction du temps à 40°C.....	69

---

---

# *Introduction générale*

---

---

Le polychlorure de vinyle (PVC) est l'une des matières synthétiques modernes qui connaît le plus de succès. Il utilise très judicieusement les ressources naturelles, et présente de longues durées de vie. Le PVC se prête également à une gamme d'applications large et diversifiée. Tous ces avantages ont fait de lui le deuxième plastique de base en importance, et sa demande ne fait qu'augmenter [1].

La résine "brute" de PVC qui se présente sous forme d'une poudre blanche ne peut être exploitée sans l'adjonction de certains additifs qui vont aider à sa transformation en produits finis, et lui conférer des caractéristiques particulières en fonction de l'usage souhaité. Parmi ces additifs on trouve les plastifiants, les stabilisants thermiques, les lubrifiants...etc.

Les plastifiants sont incorporés pour fabriquer des articles en PVC souple, tandis que les stabilisants sont ajoutés au polymère afin d'empêcher sa dégradation par la chaleur, l'oxygène et la lumière [2].

Le présent travail porte sur l'étude de la résistance aux agents chimiques du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE). Cette dernière a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale [3,4]. Il s'agit d'un additif obtenu à partir d'une matière première renouvelable et qui peut combiner à la fois des propriétés de plastifiant et de stabilisant thermique. Parmi les stabilisants les plus utilisés jusqu'à présent figurent les stabilisants à base de plomb. Ils sont aujourd'hui classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement (écotoxiques) et présentant un danger d'effets cumulés [2]. Ainsi les efforts de la communauté scientifique tendent actuellement à leur trouver des produits de substitution.

C'est dans cette optique que s'inscrit l'HTE qui a fait l'objet de plusieurs travaux dans notre laboratoire qui ont porté sur ses performances en tant que stabilisant thermique [3-5], son alimentarité [6,7], ses impacts environnementaux [8], et le vieillissement naturel du PVC stabilisé à l'HTE sous l'action de la pollution atmosphérique [9,10]. Dans ce dernier travail, Gallouze a montré la sensibilité du PVC aux hydrocarbures et aux oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ).

Il existe très peu de travaux portant sur l'influence de la pollution atmosphérique sur le comportement en usage des matériaux polymères [11]. aussi devant l'ampleur des phénomènes liés à la pollution atmosphérique à l'échelle planétaire, la pertinence de tels travaux dont la finalité est la prévision de la durabilité de ces matériaux dans des conditions de service données est évidente.

Ainsi la détermination de la résistance du PVC, souple stabilisé à l'huile de tournesol époxydée, à certains agents chimiques, tels que l'acide nitrique, l'acide sulfurique, et le toluène,

---

suivant la norme internationale T 51-029 concernant la détermination de la résistance des matières plastiques aux agents chimiques [12], fait l'objet de notre étude.

Pour cela, une formulation à base de PVC stabilisé à l'HTE contenant 40% de plastifiant a été réalisée. Les échantillons utilisés sont des plaques de dimensions (8x12)cm, qui sont immergées pendant des durées déterminées (24, 48, 96, et 168 heures) dans les milieux précédemment cités à 20 et 40°C.

Afin d'étudier le comportement des échantillons de PVC, de nombreux essais et analyses sont faits : des essais mécaniques portant sur la détermination de la dureté, des essais de traction, des analyses physico-chimiques par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier, spectroscopie UV-visible, pour l'étude des modifications structurales, détermination des variations de masses, et de la masse volumique, ainsi que la caractérisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage.

Le présent mémoire fait l'objet de 5 grands chapitres :

Nous présentons en chapitre I des généralités sur le polychlorure de vinyle. Puis dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, nous traitons la dégradation et le vieillissement des polymères. Dans le 3<sup>ème</sup> chapitre, nous décrivons les différentes méthodes de caractérisation et d'analyses utilisées. Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre, nous ferons une présentation du matériel utilisé, des modes opératoires ainsi que les méthodes d'analyses. Enfin nous présentons les résultats obtenus et leurs interprétations, et nous terminerons par une conclusion générale.

# Chapitre I

---

---

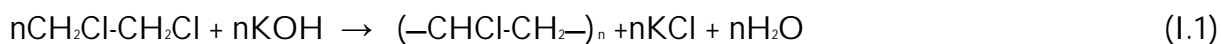
## *Généralités sur le polychlorure de vinyle*

---

---

### I.1. Historique

Le PVC a été découvert pour la première fois en 1835, par le physicien français Victor Regnault, qui a observé que la réaction de dichloréthane et de la potasse sous l'action de la lumière solaire conduit à la formation d'une poudre blanche selon la réaction [1] :



Cette application synthèse du PVC n'a donné suite à aucune application industrielle pendant près d'un siècle.

En 1872, l'allemand Bauman précise l'action des radiations lumineuses sur le chlorure de vinyle [1].

En 1912, Fritz Klatte découvre les principes de la fabrication industrielle du PVC. Première application : la protection de l'environnement grâce à l'élimination du chlore. En effet, au cours de la production de la soude caustique il se dégage du chlore, qui est un gaz hautement toxique. Si celui-ci est récupéré dans la fabrication du PVC, il est alors chimiquement et donc indissolublement lié et peut ainsi être évacué sans danger [1].

En 1913, début de la production industrielle de PVC par le procédé en émulsion.

En 1914, Klatte dépose le brevet de fabrication du chlorure de vinyle par réaction entre l'acétylène et le chlorure d'hydrogène [1] :



Et de l'obtention de "masses plastiques" à partir de celui-ci.

Au début des années 1930, la production industrielle du PVC apparaît. Le délai entre le dépôt du brevet et le démarrage de la production industrielle, correspond à la recherche des nombreux adjuvants nécessaires à la transformation de la poudre de PVC en produit finis [1].

En 1933 : aux Etats-Unis, Semon brevète l'utilisation des esters des acides phosphorique et phtalique comme plastifiants et la société Union Carbide réalise la première production industrielle de PVC [1].

En 1935 : la société BASF, en Allemagne, met en service son premier atelier de production de PVC, après avoir lancé un programme de recherche sur les méthodes de polymérisation et de mise en œuvre de ce produit.

En 1939 : la société française Saint-Gobain met en service un atelier de production de PVC.

En 1940 : ICI met en service la première unité anglaise produisant du PVC.

Vers le milieu des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages, alimentaires ou non, et son développement va être spectaculaire. Les progrès accomplis dans le domaine des stabilisants et dans la technologie des extrudeuses contribuent à la croissance rapide du PVC rigide, en particulier dans les applications du bâtiment : canalisations, gouttières, huisseries... [1].

## I.2. Qu'est ce que le PVC et comment est il fabriqué ?

Ce polymère est désigné par les initiales de sa dénomination anglaise polyvinyl-chloride (PVC). A l'instar de tous les polymères, le PVC est une longue chaîne constituée d'éléments identiques ou monomères. Le monomère est le chlorure de vinyle ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ ).

Le PVC est fabriqué à base de deux matières naturelles : le pétrole et le sel. Le pétrole apporte le carbone et l'hydrogène nécessaires (43%), tandis que le sel fournit du chlore (57%) [13].

## I.3. Préparation du chlorure de vinyle monomère

### I.3.1. A partir de l'acétylène :

Ce procédé peut être appliqué en deux phases : liquide ou gazeuse, dans des appareillages assez divers [15].

En présence de chlorure mercurique, vers  $150^\circ\text{C}$ , l'acétylène fixe une molécule d'acide chlorhydrique et donne le chlorure de vinyle monomère [10].





### I.3.2. A partir de l'éthylène

Actuellement, le chlorure de vinyle est principalement obtenu par la déshydrochloration thermique du 1,2-dichloroéthane (DCE). Ce dernier peut être fabriqué par deux voies [16] :

#### I.3.2.1. Chloruration de l'éthylène

La préparation du dichloroéthane nécessite une molécule de chlore par molécule d'éthylène [15].



Par déshydrochloration à haute température, le dichloroéthane fournit une molécule de chlorure de vinyle et une molécule d'acide chlorhydrique [17].



#### I.3.2.2. Oxychloration :

L'acide chlorhydrique formé lors de la déshydrochloration est brûlé par l'oxygène en présence d'éthylène. Le chlore libéré s'y fixe et fournit à nouveau du chlorure de vinyle. La difficulté réside dans le risque d'oxydation directe de l'éthylène [16, 17].



### I.4. Etude de réaction de polymérisation

La polymérisation du chlorure de vinyle monomère, est une réaction en chaîne de type radicalaire [19]. Les radicaux libres sont générés par voie physique (par excitation thermique, radiative...), ou chimique (par oxydo-réduction, addition radicalaire...) [18].

La méthode la plus courante est l'utilisation d'un initiateur qui se décompose pour donner deux radicaux libres :



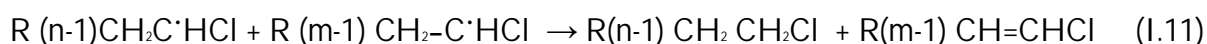
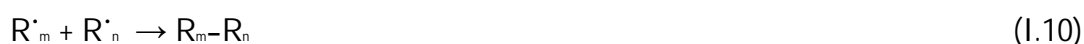
La réaction d'initiation se fait après entre les radicaux libres générés et le chlorure de vinyle monomère :



Ce qui produit une chaîne porteuse d'un radical libre qui peut réagir de façon similaire avec une nouvelle molécule de monomère (propagation de la chaîne) [18].



La croissance de la chaîne s'arrête à partir du moment où deux radicaux libres réagissent ensemble, il se produit alors une réaction de terminaison par combinaison ou par dissociation.



### I.5. Procédés de polymérisations

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du chlorure de vinyle monomère [13] :

- en suspension
- en masse
- en émulsion
- en solution

#### I.5.1. En suspension

Cette technique représente 70% de la production mondiale de PVC [19]. Dans sa première phase, discontinu : on introduit dans des réacteurs, souvent appelés autoclaves, de l'eau, le chlorure de vinyle monomère, des catalyseurs et divers additifs [19].

La réaction de polymérisation est exothermique ; elle se déroule dans des autoclaves contrôlés en température et pression et munis de dispositifs d'agitation mécanique [1].

A la fin de la polymérisation, on obtient une suspension dans l'eau de grains de PVC d'environ 100 microns dans l'eau. On transverse ensuite ce mélange, appelé "slurry", dans un dégazeur afin d'en extraire le CVM qui n'a pas réagi, ce dernier est récupéré et recyclé [1]. Vient ensuite la phase continue : le "slurry" est envoyé dans de grands réservoirs munis d'un

système d'agitation, puis il est transféré vers desessoreuses qui permettent l'élimination quasi totale des eaux mères. Après essorage, on recueille un "gâteau humide" qui est séché dans un sécheur rotatif ou dans un sécheur à lit fluidisé. Le produit obtenu, une poudre blanche qui ressemble à du sucre, est mis en silo pour être livré en vrac ou emballé en sacs [1].

### I.5.2. En masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agents dispersants. Un initiateur organo-soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le PVC, insoluble dans son monomère (la polymérisation en masse est donc hétérogène), précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Le procédé comporte deux étapes :

- § une étape de polymérisation dans laquelle environ 10% du monomère est polymérisé dans des conditions bien spécifiques pour former des grains de caractéristiques morphologiques définies ;
- § une étape de polymérisation au cours de laquelle les grains de « semence » sont transférés dans le réacteur principal, où sont ajoutés du monomère et des initiateurs ; la polymérisation se poursuit par croissances de grains initiaux.

Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. Il se présente sous forme de grains de 120 à 150  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen.

Les performances des résines obtenues par le procédé en masse sont en général voisines de celles des résines fabriquées par le procédé en suspension [13].

### I.5.3. En émulsion

C'est la forme la plus ancienne des techniques utilisées pour la polymérisation du chlorure de vinyle ; elle représente actuellement 15% de la production mondiale. Le procédé opère le plus souvent en discontinu [19].

Elle s'effectue selon le principe qu'en suspension, mais avec des catalyseurs et des additifs très différents, un mélange d'eau et de chlorure de vinyle est agité de sorte que le chlorure de vinyle soit dispersé en très fines gouttelettes (il est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs de type savon). Ce mélange est ensuite porté à la température et à la pression de polymérisation désirées [1].

Enfin de polymérisation, l'autoclave contient une émulsion stable de fines particules de PVC (inférieures à un micron) dans l'eau. Cette émulsion d'aspect laiteux, appelée "latex", est envoyée dans de grands réservoirs et, la phase continue peut commencer. Les particules de PVC sont en effet séparées de l'eau par pulvérisation du latex en fines gouttelettes dans un courant d'air chaud. Cette opération est réalisée dans de grandes tours de séchage appelées "sécheurs-atomiseurs" [1].

A la sortie du sécheur, on obtient des grains de PVC de faible diamètre (50 microns en moyenne), constitués par l'agglomération de particules de PVC formées au cours de la polymérisation. Ces grains de PVC sont tamisés. Dans certaines applications, le produit sera utilisé tel quel, mais dans la majorité des cas, il doit encore subir une opération de broyage qui ramène de 50 à 15 microns la granulométrie de la poudre, qui est alors semblable à de la farine [1].

#### I.5.4. En solution

Un solvant organique dans lequel monomère et polymère sont solubles remplace l'eau des procédés en émulsion et en suspension. Le solvant le plus courant est le n-butane, mais bien d'autres sont possibles tels le benzène, le cyclohexane ou des solvants aliphatiques chlorés [19]. Le procédé de polymérisation en solution est surtout utilisé pour la production de copolymères du chlorure de vinyle. L'utilisation d'un solvant organique augmente en effet d'une manière considérable le coût de la production, ce qui explique le fait que ce procédé ne soit employé que pour des conditions spéciales et qu'il ne puisse pas être considéré comme compétitif pour la production de PVC à usage général [19].

#### I.6. Additifs de transformation

La résine de PVC ne s'utilise jamais seule. Sa transformation en produits finis nécessite l'ajout d'additifs [2].

Le terme adjuvants ou additifs peut désigner, toute substance organique, incorporée généralement en faible concentration aux plastiques, de façon à modifier les propriétés physiques, chimiques ou électriques de la résine, ou pour faciliter la mise en forme (ou mise en œuvre) [14].

Le mélange physique du PVC et adjuvant, est appelé « prémix » ou « compound ». Le choix des adjuvants et l'opération de mélangeage de ces derniers avec le composant polymère, constituent la préparation du compound [14].

En plus des stabilisants, les autres adjuvants renferment des plastifiants, des lubrifiants et des adjuvants destinés à modifier la résistance au choc, ou à faciliter la mise en forme. Les substances telles que les pigments, les teintures, les agents ignifugeants, les charges et les fongicides, peuvent être ajoutées pour répondre à des exigences bien précises [21].

#### I.6.1. Stabilisants

Ils sont destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération, de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux [22]. Ils sont classés en :

##### I.6.1.a. Stabilisants thermiques du PVC

Spécifiques des polymères chlorés, ces stabilisants, retardent le dégagement de HCl et la formation des structures conjuguées très colorées [22]. Ils empêchent la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en forme à température élevée (de 150 à 300°C), et protègent la pièce finie contre le vieillissement lent, pendant de longues périodes aux températures de services [14].

Les stabilisants du PVC, sont des mélanges d'additifs spécifiques dans leur mode d'action, il s'agit de stabilisants primaires (métaux) qui sont des dérivés de baryum, de calcium, de plomb de l'étain et du zinc [15].

##### I.6.1.b. Antioxydants

Ils sont utilisés dans la plupart des polymères hydrocarbonés susceptibles d'être exposés à l'extérieur pendant des périodes prolonger. Ils empêchent ou retardent la dégradation par oxydation aux températures normales ou élevées pendant la mise en forme, l'entreposage, ou le service [14].

### I.6.1.c. Stabilisants lumière

Les principaux stabilisants « lumière » appartiennent à quatre familles [22] :

- les pigments tels que le bioxyde de titane, et l'oxyde de zinc, ils réfléchissent le rayonnement (la chaleur et la lumière) ;
- les absorbeurs UV, qui empêchent la pénétration des UV au sein du matériau ;
- les extincteurs qui désactivent les états excités créés par absorption de photons, et sont particulièrement intéressants dans les objets de faible épaisseur (< 100µm) pour lesquels les absorbeurs UV sont inopérants ;
- les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes [22].

La teneur du stabilisant dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application à laquelle ce produit est destiné.

### I.6.2. Plastifiants

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique, facilite la mise en forme, et réduit la fragilité du produit fini.

Les plastifiants contribuent à changer les propriétés du PVC qui devient mou, souple et tenace, alors qu'il était rigide, cassant et vitreux.

Les plastifiants sont abondamment utilisés dans le PVC, à des concentrations pouvant dépasser 50% en poids de la résine [22]. Ils sont souvent constitués d'esters organiques de haut poids moléculaire (phtalates d'éthylhexyle, de butyle, d'octyle) [23].

### I.6.3. Lubrifiants

Les lubrifiants sont incorporés aux polymères afin d'assurer une lubrification externe et interne ; d'une part ils éliminent les frottements externes entre le polymère et la surface métallique des machines, et d'autre part ils améliorent les caractéristiques d'écoulement interne du polymère [14].

Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires organiques, les alcools gras, les acides gras, les esters et les sels métalliques.

L'une des principales applications de la lubrification interne se trouve dans le PVC rigide où il est nécessaire d'éliminer le taux élevé de cisaillement qui se produit dans la masse fondue au cours de la mise en forme. L'absence de lubrification provoque la dégradation pendant la mise en forme; elle peut aussi réduire la durabilité à long terme ou affecter la performance adéquate du produit plastique en service [14].

#### I.6.4.Charges

Les charges sont des substances relativement inertes, minérales ou organiques, ajoutées à certains polymères comme le PVC, en proportions variant de 5 à 60 %, en vue d'améliorer la dureté, la résistance à l'abrasion, la résistance aux chocs, la résistance aux solvants et d'en modifier les caractéristiques électriques. Certaines d'entre elles sont ajoutées aux polymères surtout dans le but d'en réduire le coût de revient. Les charges les plus couramment employées sont: le noir de fumée, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le talc, la terre à diatomées, la silice, l'alumine, la bentonite, l'argile, l'oxyde de fer, la sciure de bois et les poudres métalliques [14].

#### I.6.5. Pigments et colorants

Colorants, qui peuvent être des teintures ou des pigments, sont ajoutés aux plastiques pour en rehausser les qualités esthétiques. Ordinairement, les teintures servent à produire les effets de transparence brillante dans les plastiques clairs tels que le polystyrène, ainsi que les résines acryliques et cellulosiques. Parfois, elles sont ajoutées en même temps qu'un pigment. Les noirs de carbone constituent un important groupe de pigments qui servent aussi de charge et sont de bons stabilisants contre la lumière UV [14].

#### I.6.6. Ignifugeants

Les ignifugeants peuvent avoir un effet sur les polymères, en augmentant la résistance au feu du produit fini. Les agents ignifugeants ordinaires utilisés, sont des composés qui contiennent des halogènes, des dérivés de l'antimoine, du phosphore, du bore et de l'azote. Certains ont un effet inhibiteur sur l'oxydation radicalaire en phase gazeuse, d'autres ont un effet refroidisseur, d'autres défavorisent les échanges gazeux entre l'atmosphère et le polymère. [22]

## I.7. Propriétés du PVC

Le PVC, se présentant sous forme de poudre blanche généralement inodore et insipide de densité 1,4, contenant environ 56% de chlore, est constitué de chaînes plus ou moins linéaires liées entre elles par des forces de Van Der Waals. Il est amorphe (sans structure de longue portée), transformable à l'état fondu, ce qui signifie qu'on peut lui donner des formes utilisables lorsqu'il est en phase liquide (fondue), ou visqueuse.

Dans la plupart des procédés, il est chauffé, puis formé par moulage, injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidi afin que le produit final conserve sa forme.

Donnant une vaste gamme de propriétés intéressantes, on peut le rendre aussi souple que le caoutchouc, aussi rigide que le métal et le béton, ou aussi transparent que le verre, pour des usages dans de nombreux produits de tuyauteries et autres composants.

### I.7.1. Propriétés physiques

#### I.7.1.a. Indice de viscosité et masse moléculaire

L'indice de viscosité est une grandeur qui varie comme la masse moléculaire moyenne du polymère, il est déterminé à partir de la mesure de la viscosité relative à 25°C d'une solution de PVC de concentration déterminée [22].

Dans certaines normes internationales on trouve la masse moléculaire moyenne de résine exprimée en nombre K (ou K-wert). Lorsque le K-wert augmente la résilience, la stabilité dimensionnelle à chaud et la résistance au fluage augmentent, alors que la transformation devient plus difficile. La valeur d'indice de viscosité pour les résines de PVC les plus commercialisées varie entre 60 à 170 (correspondant à des valeurs du nombre K de 50 à 80) [13].

#### I.7.1.b. Masse volumique

Elle caractérise le volume réel occupé par une quantité déterminée de poudre. Elle peut être mesurée après écoulement et elle varie entre 0,35 et 0,65 g/cm<sup>3</sup>, ou après tassement et elle varie entre 0,45 et 0,75 g/cm<sup>3</sup> [15].



## I.7.2. Propriétés chimiques

## I.7.2.a. Résistance aux agents chimiques

Le PVC plastifié résiste bien aux acides et bases, aux huiles et graisses, aux solutions salines et à l'eau. A l'inverse le PVC non plastifié :

- est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés...) ;
- il est attaqué par le brome et le fluor, mais résiste parfaitement au chlore à la température ambiante ;

La résistance du PVC plastifié aux agents chimiques, varie en fonction du type et de la quantité de plastifiant incorporé dans la composition [13].

Le tableau I.1 donne une idée sur le comportement du PVC vis-à-vis quelques agents chimiques :

Tableau I.1. Exemples de la résistance du PVC aux agents chimiques [24].

Agents chimiques	PVC souple 20°C	PVC souple 60°C
Acétate d'éthyle	M	M
Acide nitrique 25%	B	
Acide nitrique 40%	L	
Acide nitrique 60%	M	
Acide sulfurique 30%	B	
Acide sulfurique 50%	B	
Acide sulfurique 75%	M	
Benzène	M	M
Eau de javel	B	L
Eau de mer	B	B
Ether éthylique	M	M
Gaz naturel	B	B
Toluène	M	M
Xylène	M	M

M : mauvais ;

B : bon ;

L : limité

### I.7.2.b. Tenue à la lumière (résistance photochimique)

S'il est correctement formulé puis transformé, le PVC présente une bonne résistance au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV [13].

### I.7.3. Propriétés mécaniques

Dans la majorité des applications, les propriétés mécaniques des matières plastiques sont déterminantes pour leur choix.

#### I.7.3.a. Dureté

Selon la teneur en plastifiant dans la composition du PVC initial on mesure la dureté shore A ou D [13] :

-pour des mélanges plastifiés, elle varie de 40 à 80 unités shore A ;

-pour des mélanges peux ou non plastifiés, elle est d'environ 30 à 80 unité shore D.

#### I.7.3.b. Allongement à la rupture en traction

Lorsqu'on soumet une éprouvette en PVC à une traction, à vitesse constante d'allongement jusqu'à la rupture, on trouve qu'il est de l'ordre de 100% pour le PVC non plastifié et de 200 à 400% pour le PVC plastifié [13].

#### I.7.3.c. Contrainte à la rupture en traction

La contrainte à la rupture permet de mesurer la résistance du matériau et sa capacité de résister à la déformation permanente. Elle varie environ de 30 à 60 MPa pour le PVC non plastifié, et de 10 à 25 MPa pour la plupart des PVC plastifiés (valeurs dépendant de la vitesse de sollicitation et de la teneur en plastifiant) [13].

#### I.7.4. Propriétés thermiques

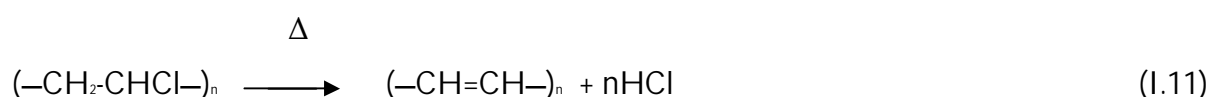
##### I.7.4.a. Comportement à la température

En raison de la forte énergie de liaison entre le carbone et le chlore dans le PVC, il doit être particulièrement résistant à la dégradation thermique, mais les défauts de structure formés pendant la polymérisation, le rendent instable [20].

La thermo dégradation du PVC se produit selon deux mécanismes [20] :

- Déshydrochloruration rapide

Sous l'effet d'une source énergétique (mécanique, thermique, lumineuse), le chlore labile va partir sous forme d'acide chlorhydrique, et laisser place à une double liaison située en alpha du chlore suivant, ce chlore maintenant en position allylique est particulièrement instable et va amener à une élimination d'une autre molécule HCl et à la formation d'une double liaison conjuguée (réaction I.11).



La dégradation d'acide chlorhydrique entraîne la corrosion du matériel de transformation. Le phénomène va continuer de façon autoaccélérée, en formant des polyènes conjugués qui vont absorber dans le visible. Ils sont responsables de la forte coloration du PVC pendant sa dégradation [20].

A partir de 5 doubles liaisons conjuguées le PVC jaunit, puis rapidement devient marron et noir. Le caractère autocatalytique de la déshydrochloruration du PVC a été attribué à la présence d'HCl libre [20].

- Thermo-oxydation

Comme tout les polymères hydrocarbonés, le PVC subit une oxydation qui va conduire à des coupures des chaînes macromoléculaires, et donner naissance à des sous produits d'oxydation.

Ces coupures de chaînes vont conduire à une baisse de viscosité du polymère à l'état fondu. Pendant la durée de vie du produit elles vont se manifester par une perte de propriétés mécaniques, et de la décoloration du PVC [20].

## I.7.4 .b. Comportement au feu

Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux. Le PVC plastifié brûle plus facilement [22].

## I.8. Caractéristiques générales du PVC :

Le tableau I.2 regroupe les caractéristiques générales du PVC

Tableau I.2. Caractéristiques du PVC souple et rigide [25].

	avantages	inconvénients
PVC rigide	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Rigidité, stabilité dimensionnelle</li> <li>-Résistance à l'abrasion</li> <li>-Autoextinguibilité</li> <li>-Transparence possible</li> <li>-Absorption d'eau pratiquement nulle</li> <li>-Imperméabilité aux gaz et perméabilité relative à la vapeur d'eau</li> <li>-Alimentaire</li> <li>-Bon comportement aux agents chimiques</li> <li>-Extrusion, formage, usinage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Densité relativement élevée (1.4)</li> <li>-Fragile à basse température</li> <li>-Brunissement aux UV</li> <li>-Précautions à prendre à l'injection (faible intervalle de température)</li> <li>-Dégagement de vapeurs chloreuses en cas de décomposition</li> <li>-Mauvaise tenue en présence de carburants</li> </ul>
PVC souple	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Souplesse comparable au caoutchouc</li> <li>-Soudure HF aisée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tenue chimique réduite par l'adjonction de plastifiants</li> <li>-Nécessité d'anti-oxydants et d'agents de blocage (éviter la migration des plastifiants)</li> <li>-Non alimentaire</li> <li>-Collage difficile</li> </ul>

### I.9. Application du PVC

Les applications suivantes peuvent être cités à titre d'exemples [26] :

- Par sa grande résistance aux agents chimiques, il est destiné à la fabrication des tubes, des barres, des feuilles pour les usines de produits chimiques ou des problèmes de corrosion se posent ;
- les feuilles de PVC rigide servent à la fabrication des couvercles, tuyaux, garnitures de réservoirs, instruments de précision ;
- l'application des films dans le conditionnement des shampoings, les boîtes déformables, les revêtements internes des tuyaux ;
- sacs en PVC pour les engrais ;
- emballages thermoformés (beurre, biscuits, confiseries, fruits, cachets pharmaceutiques...) ;
- simili cuir à base de PVC, pour l'ameublement et la décoration de l'intérieur de moyens de transports, il est utilisé pour le recouvrement des sièges, les garnitures intérieurs, les capots et bâches de voitures ;
- utilisation pour les câbles et les gaines ;
- jouets flexibles ;
- chaussures et semelles ;
- rideaux et carrelages en PVC, utilisés dans les salles de bains et les cuisines, car ils ne rétrécissent pas en présence de vapeur d'eau.

# Chapitre II

---

---

## *Dégradation et vieillissement des polymères*

---

---

## II.1. Introduction

Dans de nombreuses applications, les polymères sont soumis à des conditions d'utilisations qui diminuent leurs durées de vie, et limitent les domaines d'applications, comme la température, l'humidité, les radiations UV, les contraintes mécaniques, les agents chimiques...etc.

Sous l'action exclusive de ces conditions, les polymères sont le siège de transformations physiques et chimiques qui provoquent la destruction de leur structure macro moléculaire, ce qui s'accompagne d'une perte de leurs qualités mécaniques provoquant leur vieillissement.

## II.2. Vieillissement

Il peut être défini par l'altération irréversible, généralement lente, de certaines propriétés des polymères dans un sens qui est défavorable à l'usage [27]. Cette altération résulte d'un apport d'énergie (chimique, thermique, photo ou radiochimique...) à la macromolécule ; lorsque cette énergie est concentré sur une liaison et qu'elle est supérieure à l'énergie de liaison, la rupture est effective [27].

## II.3. Types de vieillissement

Il existe deux types de vieillissement [28] :

-vieillissement physique ;

-vieillissement chimique ;

### II.3.1. vieillissement physique :

Dans ce cas de vieillissement, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seule leur configuration spatiale ou la composition du matériau, est affectée [29].

Il existe deux mécanismes importants du vieillissement physique :

#### II.3.1.a. les processus de relaxation structurale

La cause de ces processus est l'instabilité propre du matériau, le vieillissement peut être décrit comme une évolution vers l'équilibre. Seule la configuration des macromolécules est modifiée, il n'y a pas de transfert de masse, et on peut distinguer trois cas [29] :

-les relaxations d'orientation (désorientation des matériaux) ;

-les post-cristallisations (pour les polymères semi cristallins incomplètement cristallisés au départ) ;

-la relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux.

### II.3.2.b. Les processus d'absorption-désorption

Lorsque le polymère contient initialement des petites molécules (adjuvants), elles ont tendance à migrer dans l'environnement pour tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques. La perte des adjuvants entraîne essentiellement la perte des propriétés qu'ils apportaient (stabilité pour les stabilisants, souplesse pour les plastifiants...) [29].

### II.3.2. vieillissement chimique :

C'est le résultat d'une modification au niveau de la structure de la molécule. Il existe plusieurs classements pour le vieillissement chimique. On peut le classer selon l'exposition à un milieu naturel et on parle de [28] :

- vieillissement thermochimique ;
- vieillissement photochimique ;
- vieillissement radiochimique ;
- vieillissement chimique en milieu réactif ;
- vieillissement biochimique ;
- vieillissement chimique sous contrainte mécanique.

### II.4. Vieillissement chimique en milieux réactifs

Dans certains cas d'utilisation, les polymères sont en contact avec des gaz ou des liquides corrosifs, avec lesquels ils sont susceptibles d'entrer en réaction.

Le contact des polymères avec un produit chimique peut se traduire par différentes actions [30] :

- § absorption puis plastification du polymère qui se traduit par une baisse des propriétés mécaniques et une augmentation de la résistance au choc. Le phénomène est réversible, le matériau retrouve ses propriétés initiales lorsqu'il revient au même état de siccité.
- § extraction de constituants du polymère par le fluide ;
- § absorption suivie d'une dégradation chimique par hydrolyse, oxydation, durcissement, rupture de chaînes ou de liaisons entraînant des pertes de propriétés irréversibles.



L'absorption des agents chimiques est influencée par [30] :

- la nature du polymère et sa structure : la résistance chimique augmente avec la masse moléculaire ou le taux de réticulation ;
- le type de fluide et sa concentration ;
- la température : un polyamide peut absorber 4 fois plus d'eau à 50°C qu'à 20°C ;
- la nature des additifs présents dans le polymère ;
- l'état de la matière moulée (la résistance chimique des cristallins est supérieure à celle des amorphe, notamment sensibles à la fissuration sous contrainte ou « stress cracking »).

L'utilisation abondante des polymères dans l'emballage, le transport de fluides divers, la protection contre la corrosion, le génie chimique...etc. crée une variété de cas de réactions. Dans la majorité, le vieillissement chimique en milieu réactifs découle de l'hydrolyse en présence ou non de bases, d'acides ou de sels ayant un rôle catalytique [28].

#### II.4.1. Hydrolyse

- elle est généralement un processus de coupure statistique ;
- elle peut être contrôlée par la diffusion de l'eau, dans les cas des objets épais ;
- elle peut être catalysée par les acides ou les bases [28].

#### II.4.2. Oxydation

Les processus d'oxydation par voie chimique sont relativement courants les réactifs les plus utilisés sont : l'acide nitrique fumant, le permanganate de potassium, le sulfo-chromique, etc. [28].

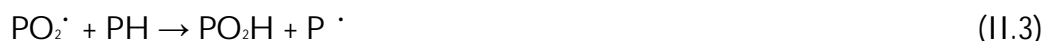
Les processus d'oxydations sont des processus radicalaires en chaînes [31].

Il existe un schéma standard pour les mécanismes d'oxydations, qu'on peut écrire comme suit :

Amorçage : polymère ou impureté  $\rightarrow$  P $\cdot$  (radicaux) (II.1)

Il peut être réalisé par voies :

- thermique (thermolyse des liaisons les plus faibles du matériau) ;
- photochimique (photolyse des espèces photo réactives) ;
- radiochimique (radiolyse du polymère) ;
- chimique (mise en contact avec un réactif oxydant du type acide nitrique, permanganate de potassium, système redox ...) ;



-Transformation des radicaux primaires  $P \cdot$  en radicaux peroxydes  $PO_2 \cdot$ , la réaction est très rapide.

-Arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère, elle gouverne la vitesse de propagation du processus, donc dans les polymères se sont les énergies de dissociation des liaisons C-H les plus faibles qui déterminent le site d'attaque préférentiel de l'oxydation.



## II.5. Réactions se manifestants lors du vieillissement des polymères

### II.5.1. Réaction de coupure statistique du squelette macromoléculaire :

Comme son nom l'indique, c'est une réaction de coupure du squelette, le processus est montré sur la figure II.1 :

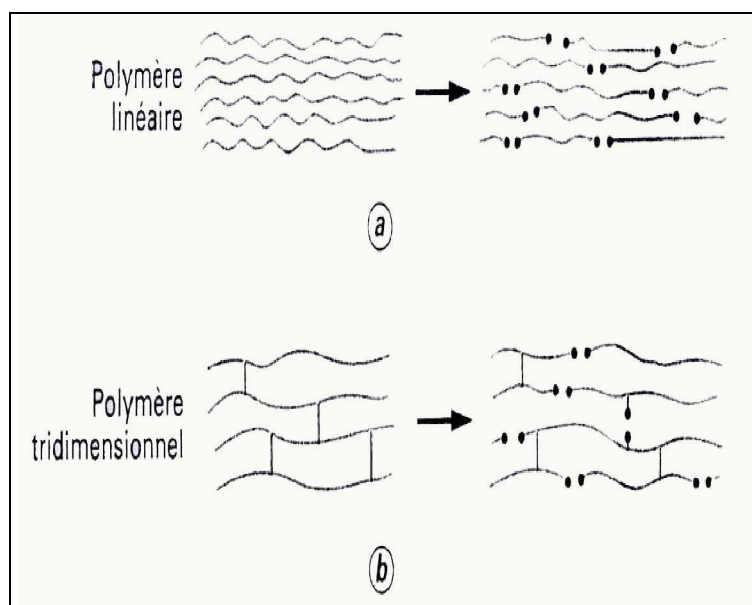


Figure II.1. Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires [31]

Les différents types de mécanismes chimiques conduisant à des coupures sont montrés sur la figure II.2 :

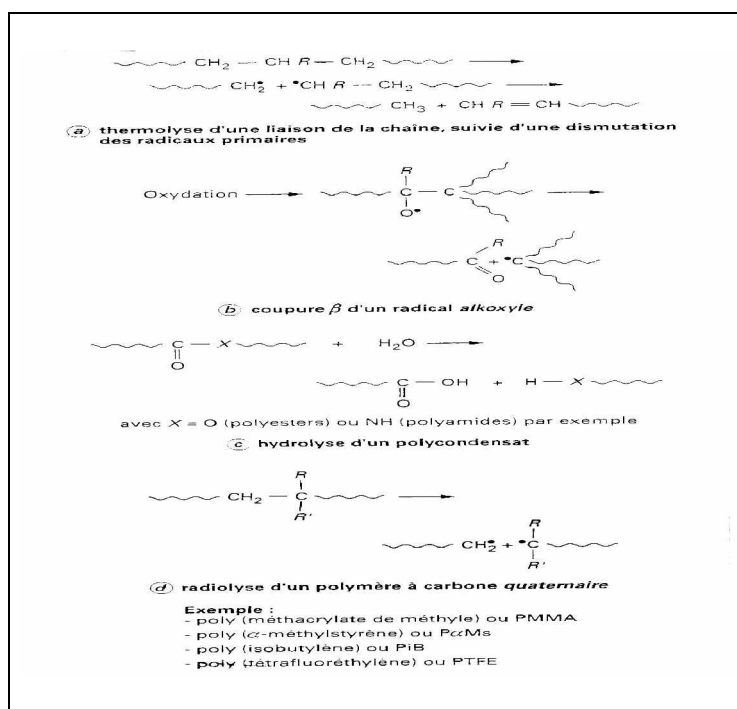


Figure II.2. Différents types de mécanismes chimiques conduisant à des Coupures statistiques de chaîne [31]

### II.5.2. Réaction de dépolymérisation :

Les réactions de dépolymérisations sont comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisations. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement stable préexistant, ou résultant d'une coupure statistique.

Le rendement en gaz est plus élevé dans le cas de dépolymérisation, puisque chaque acte chimique de dépolymérisation conduit au dégagement d'une molécule de monomère gazeux [31].

### II.5.3. Réaction de réticulation :

Les polymères réticulés sont des polymères résultant du pontage d'un pré polymère par d'autres molécules courtes [31]

Les processus sont schématisés sur la figure II.3 :

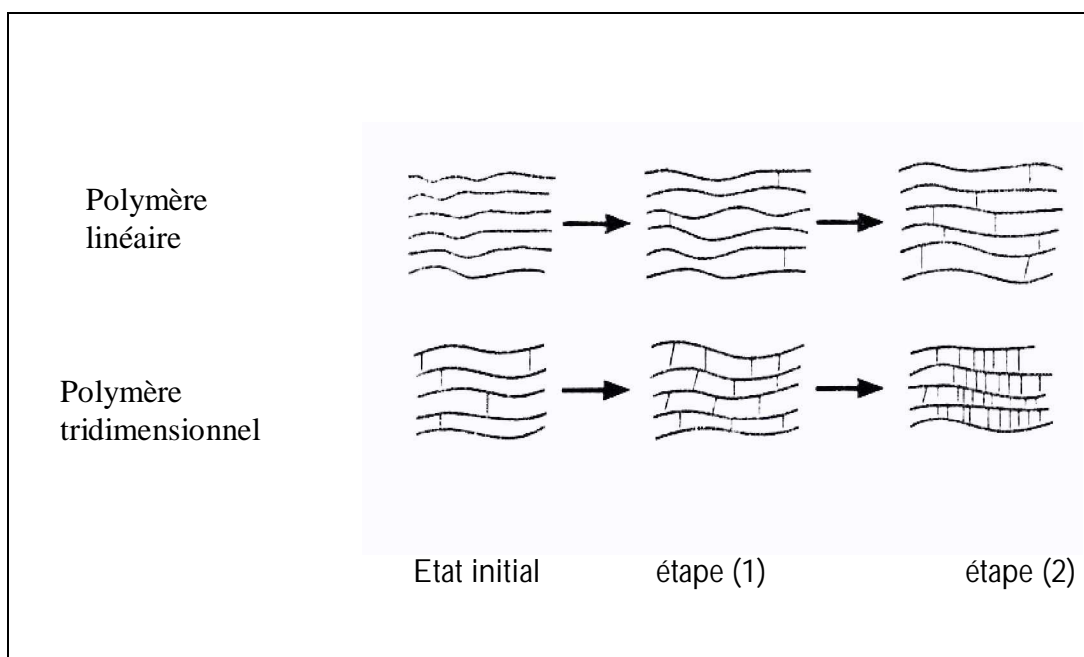


Figure II.3. Processus de réticulation pour un polymère linéaire et tridimensionnel

Les mécanismes de réticulation peuvent être classés en deux familles [31] :

#### II.5.3.a. Post réticulation

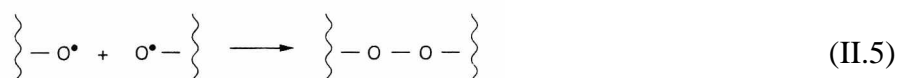
Elle concerne les matériaux déjà réticulés mais incomplètement. A long terme, les groupes réactifs susceptibles de donner lieu à des pontages entre chaînes vont réagir entre eux. On observera une augmentation de la densité de réticulation. Ce processus s'arrêtera lorsque la totalité des groupes réactifs aura été consommée.

#### II.5.3.b. Réticulation

Les deux mécanismes les plus importants de la réticulation, sont :

- réticulation par voie radiochimique ;
- oxydation de polymères contenant des doubles liaisons dans la chaîne.

Ils existe d'autres processus de réticulation, par exemple lors de l'oxydation, la réaction de terminaison entre deux radicaux alkoxydes qui forme un pont thermolabile et photo labile.



#### II.5.4. Réaction aux niveaux des groupements latéraux

Ces réactions n'ont pas d'effets sur les propriétés mécaniques, mais risquent d'affecter d'autres propriétés des polymères essentiellement les propriétés électriques et optiques [31].

##### II.5.4.a. Modification des propriétés diélectriques :

Cela se produit essentiellement dans les polymères initialement apolaires (PP, PE), si le vieillissement se traduit par la formation de groupes polaires. Par exemple, on verra souvent apparaître dans les spectres diélectriques de nouvelles bandes liées à ces groupes. L'oxydation se traduit donc par la détérioration des propriétés diélectriques dans une certaine gamme de fréquence. Elle est généralement accompagnée par une diminution de la résistance transversale et de la rigidité diélectrique [31].

##### II.5.4.b. Modification des propriétés optiques

Certains processus chimiques, se traduisent 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 les matériaux vont apparaître plus au moins colorés, comme c'est le cas du PVC [31].

#### II.6. Facteurs de dégradation ou de vieillissement

Selon la nature de la résine, et son exposition à des milieux d'utilisation on peut distinguer des facteurs internes et externes de sa dégradation.

##### II.6.1. Facteurs internes

Se sont les facteurs qui ont une relation directe avec la résine [27] :

###### II.6.1.a. Composition

La nature de la résine et celle des adjuvants divers, ainsi que leur pourcentage relatif jouent un rôle variable dans la résistance à la corrosion par différents agents.

###### II.6.1.b. Structure

La structure cristalline ou amorphe du réseau et sont taux éventuel de cristallinité jouent un rôle dans la dégradation du polymère.

### II.6.1.c. Liaisons dans le réseau

La dégradation dépend de l'énergie de liaison dans les polymères. Les tensions internes sont en relation avec le mode de fabrication des objets et les macromolécules.

### II.6.2. Facteurs externes

Il existe des facteurs externes qui conduisent à des phénomènes irréversibles, et d'autres à des phénomènes réversibles.

#### II.6.2.1 Facteurs externes produisant des phénomènes réversibles

##### II.6.2.1.a. Gonflement par l'eau

La manifestation la plus frappante de la dégradation est la baisse en présence d'eau de certaines propriétés, mécaniques, électriques ou autres des plastiques, dont la polarité est due à la résine ou à ses adjuvants.

##### II.6.2.1.b. Gonflement par les solvants

Les polymères linéaires présentent une sensibilité tensioactive à la plupart des solvants, et même les électrolytes. Elle peut être négligeable ou aller jusqu'à la fissuration. Elle dépend de la composition et de la structure macromoléculaire. On a le gonflement par augmentation de masse ou du volume.

#### II.6.2.2. Facteurs externes produisant des phénomènes irréversibles

Ces phénomènes tels que la fissuration, la corrosion, la dépolymérisation, le fluage, etc. se manifestent rapidement ou lentement, selon que la contrainte est élevée ou faible.

- Radiations

L'action des UV est d'un intérêt général, puisque avant le visible les photons ont une énergie de 82Kca/mol, c'est pour cette raison qu'ils sont capables de rompre plusieurs liaisons dans les polymères.

L'énergie des photons doit être absorbée avant d'activer la réaction, cette absorption dépend évidemment de la structure de la matière irradiée [20].

Il est à noter que l'énergie absorbée est transmise le long de la chaîne, et elle se rompt aux points faibles

Le polystyrène ne contient pas de traces du monomère, il semble inaltérable par les rayons UV. Il en est de même pour le PVC, mais ce dernier contient des groupes carbonyles par suite d'oxydation. Il en résulte la possibilité de déclenchement de la déshydrochloruration [27].

- Contraintes thermiques

En raison de la mauvaise conductibilité des plastiques, des chocs thermiques peuvent provoquer leur rupture brutale ou une simple fissuration (dans le cas où il existe des tensions internes dans le matériau). Les chocs thermiques dépendent [27] :

- des caractéristiques thermiques de l'échantillon ;
- de l'écart de la température ambiante ;
- de l'effet de fatigue lié à la répétition régulières des chocs.

- Action des produits chimiques

La prévision à la résistance aux agents chimiques est plus importante dans le cas de résine pure. On peut estimer cette résistance en présence de certains éléments ou de fonctions, comme en présence d'adjuvants dans les polymères [27].

- Contraints mécaniques

Le vieillissement mécanique se manifeste par un(e) [27]:

- Fissuration

C'est un réseau de fissures petites, localisées, avec ou sans orientation, à la surface ou à l'intérieur d'un matériau. Elles sont provoquées par des tensions internes ou par l'action de contraintes physiques ou chimiques extérieures.

- Fatigue

C'est la valeur maximale de la contrainte, que peut subir indéfiniment, sans se rompre, le corps qui la supporte à température constante.

- fluage

C'est la déformation irréversible qui subsiste après un temps suffisant de suppression de la charge qui l'a provoquée à température constante.

- Contraints électriques

Elles sont susceptibles d'effectuer le vieillissement par l'élévation de la température, que provoquent éventuellement les pertes diélectriques, et surtout par l'ionisation des impuretés, quand la tension d'ionisation est atteinte [27].

### II.7. Manifestations du vieillissement [27]

➤ Discoloration et décoloration

La discoloration, c'est-à-dire le changement de teinte est plus frappante que la décoloration qui veut dire l'effacement de la couleur.

➤ Fissuration

C'est un réseau de fissures petites, localisées, avec ou sans orientation, à la surface ou à l'intérieur d'un matériau. Elles sont provoquées par des tensions internes ou par l'action de contraintes physiques ou chimiques extérieures.

➤ Corrosion

La corrosion lente sous l'effet d'un fluide est principalement une transformation superficielle d'un solide qui peut se propager vers l'intérieur, c'est une transformation défavorable à l'usage du matériau. Elle évolue à des vitesses variables mais faibles. Lorsque elle se produit progressivement en un temps considérable, elle est assimilée à un vieillissement.



# Chapitre III

---

---

*Techniques d'analyse et de  
caractérisation du PVC vieilli*

---

---

### III.1. Introduction

Comme cela a déjà été mentionné, le PVC est un polymère, qui se caractérise par sa bonne résistance au feu et à l'humidité. Il présente de bonnes propriétés élastiques, mais également une instabilité thermique et photochimique. Bien que sa dégradation ait été largement étudiée, il subsiste toujours des aspects controversés de son mécanisme de dégradation lors du vieillissement.

Nous nous proposons de déterminer l'influence du vieillissement sur les propriétés du PVC par l'intermédiaire d'une approche pluridisciplinaire constituée d'analyses mécaniques, chimiques, et physiques. Les méthodes de caractérisations utilisées sont décrites dans ce chapitre.

### III.2. Propriétés mécaniques

#### III.2.1. Essai de dureté par pénétration

La dureté qualifie la capacité d'un matériau à résister à la déformation, induite par un objet pointu (pénétrateur), lui-même soumis à une force dirigée perpendiculairement sur la surface du solide en laissant une empreinte (schéma III.1) .

Dans notre étude, on utilise la méthode dite Shore qui mesure directement la pénétration d'un poinçon de diamètre défini pressé par un ressort standardisé, dont la force est différente selon qu'il s'agit de plastique souple et caoutchouc (Shore A) ou de plastique dur (Shore D) ; elle fait l'objet de la norme NF T51-109 [30].

La profondeur de pénétration varie en sens inverse avec la dureté. Le déplacement du pénétrateur est lu sur une échelle graduée de 0 à 100, de telle façon que pour une pénétration maximale, on a le repère 0, et pour une pénétration nulle, on a le repère 100. Le pénétrateur est constitué d'une barre d'acier sous forme d'une aiguille [32].

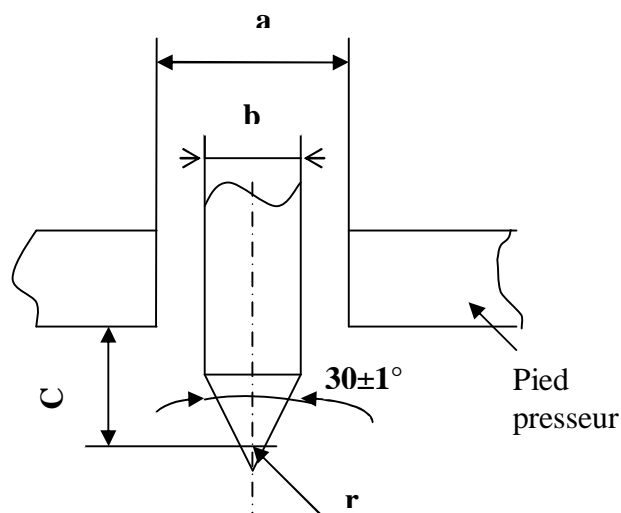


Figure III.1. Schéma du pénétreur du duromètre Shore D [32]

Tableau III.1. Dimensions du pénétreur (mm) [32]

A	b	c	d
$3,0 \pm 0,5$	$1,25 \pm 0,15$	$2,50 \pm 0,04$	$0,1 \pm 0,012$

### III.2.2. Essai de traction

Les essais de tractions permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple. Ils permettent aussi de quantifier le module d'élasticité, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture de traction [34].

Cet essai ou expérience consiste à placer l'éprouvette haltère (schéma III-2), du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur l'éprouvette avec une vitesse constante, jusqu'à sa rupture. On enregistre l'allongement et la force que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte [34].

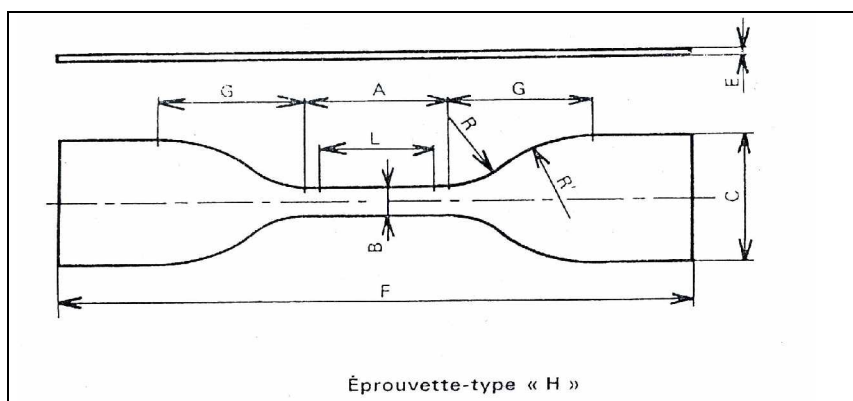


Figure III.2. Schéma d'une éprouvette haltère [34]

Tableau III.2. Dimensions (mm) de l'éprouvette haltère -H2-

L	A	B	E	F	C	G	R	R'
20	25±0,5	4±0,1	1,5 à 3	75±2	12,5±1	12,5±0,1	8±0,3	12,5±0,3

L'essai de traction donne plusieurs valeurs importantes :

III.2.2.1. Allongement à la rupture  $\varepsilon_r$  (%), mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture, il est défini par la relation suivante [34] :

$$\varepsilon_r = (l - l_0) / l_0 \times 100 \quad (\text{III.1})$$

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

$l_0$  : longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette

III.2.2.2. Contrainte à la rupture  $\sigma_r$  (MPa) : elle est donnée par la relation suivante [34] :

$$\sigma_r = F/S \quad (\text{III.2})$$

F : force de traction

S : section transversale de l'éprouvette

La section de l'éprouvette est obtenue en mesurant la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

### III.3. Propriétés physico-chimiques

#### III.3.1 Densité

La densité est une propriété physique caractéristique. Elle est définie comme le rapport de la masse d'un certain volume de substance à la température T, à la masse du même volume d'eau à la même température. Elle n'a pas d'unité. Par mesure de simplification elle est définie par rapport à de l'eau à 4°C.

La masse volumique des matières plastiques se mesure par la méthode classique du flacon (Pycnomètre), ou à l'aide d'une balance graduée permettant de faire successivement une pesée à l'air, puis une autre pesée dans l'eau distillé [16].

### III.3.2. Spectroscopie UV-visible

L'analyse spectrométrique, est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de sa composition.

La spectrométrie d'absorption UV-visible est une méthode d'analyse plus sensible que la spectrométrie infrarouge. Elle n'est pourtant pas utilisée comme méthode de routine d'identification des polymères, car leur spectre UV-visible ne présente généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons [35].

L'application de cette méthode d'analyse concerne plus spécialement dans les cas des polymères, l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments, ainsi que l'analyse du vieillissement des polymères (soit qualitative, ou quantitative) [35].

Le domaine du spectre ultraviolet en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm, le domaine du spectre visible s'étend de 400 à 800 nm.

Lors de la dégradation thermique ou photochimique du PVC, l'élimination d'HCl conduit au développement d'une couleur très marquée qui résulte de la superposition des absorptions des polyènes [35].

Les doubles liaisons uniques C=C, ont une absorption vers 180 à 200 nm et sont difficiles à observer, mais dans le cas où les doubles liaisons sont conjuguées, la bande d'absorption se déplace vers la plage 250 à 400 nm.

Les longueurs d'ondes données dans la littérature, pour chaque séquence polyénique de rang  $n$  et de type  $H-(CH=CH)_n-H$ , sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.3. Longueurs d'onde en fonction de nombre de doubles liaisons conjuguées [10]

Nombre de doubles liaisons conjuguées (n)	Longueur d'onde d'absorption maximale (nm)
3	268
4	304
5	334
6	364
7	390
8	410
9	428
10	447

### III.3.3. Spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier

La technique à transformée de Fourier est un développement ultérieur de la spectroscopie IR, grâce aux possibilités des techniques informatiques modernes d'enregistrement et de traitement de grandes quantités de données [36].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed Spectroscopy), est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [37].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules [37].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe, et les intensités de l'absorption. Pour chaque matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [36].

Les informations apportées par cette technique sont de deux sortes :

#### § Qualitatives

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau à analyser.

#### § Quantitatives

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe responsable de l'absorption [38].

La loi la plus simple d'absorption de l'intensité lumineuse par une substance dans un quelconque domaine spectroscopique est la loi de Beer-Lambert. Cette loi relie l'absorption de la lumière à la concentration de la substance à analyser, elle est donnée par la relation [38] :

$$D = \epsilon \cdot C \cdot e$$

(III.3)

D : absorbance (densité optique), C ; concentration du milieu

$\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire, e : épaisseur de la couche traversée

#### III.3.3.1. Règles générales d'attribution des bandes spectrales

##### III.3.3.1.a. Chaînes hydrocarbonées

Les liaisons C-H présentent des vibrations d'élongation entre 2750-3320  $\text{cm}^{-1}$ , alors que les composés aliphatiques saturés se caractérisent par des bandes d'absorptions vers 3000  $\text{cm}^{-1}$ , les groupements vinyliques et acétyléniques sont respectivement observés vers 3100 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

La présence de fonction méthyle ou méthylène peut être confirmée par l'observation entre 1465 et 1370  $\text{cm}^{-1}$  de vibrations de déformations de la liaison C-H [39].

La vibration d'élongation des doubles liaisons C=C apparaît quant à elle entre 1640 et 1666  $\text{cm}^{-1}$  [39].

##### III.3.3.1.b. Fonction hydroxyle

Cette fonction rencontrée dans des molécules telles que les alcools, les acides organiques, ou encore dans les molécules d'eau montre dans le moyen infra rouge une forte bande d'absorption entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de liaison hydrogène se traduit par une large

bande d'absorption centrée vers  $3300\text{cm}^{-1}$ . Les fonctions O-H non impliquées dans les liaisons hydrogène se caractérisant quant à elles par une bande plus étroite vers  $3600\text{cm}^{-1}$  [39]. La position exacte de la vibration O-H dépend par ailleurs de la température dans le proche infra rouge, la première harmonique de l'élongation  $\nu$  OH se situe entre  $1400$  et  $1500\text{cm}^{-1}$ [39].

#### III.3.3.1.c.Fonction carbonyle

Le groupement carbonyle, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides, les esters et les amides, absorbe fortement dans le moyen infra rouge entre  $1650\text{cm}^{-1}$  et  $1850\text{cm}^{-1}$ . La position de  $\nu$  C=O dépend des effets donneurs d'électrons, des effets de résonances, et des liaisons hydrogènes [39].

#### III.3.3.1.d.Halogénures

Les halogènes absorbent dans les domaines suivant [39] :

$1400-1000\text{cm}^{-1}$  : C-F

$1175-650\text{cm}^{-1}$  : C-Cl

$590-510\text{cm}^{-1}$  : C-Br

$525-485\text{cm}^{-1}$  : C-I

#### III.3.3.2. Identification des polymères

La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier, est une technique de choix dans le domaine d'analyse et de caractérisation des polymères. Elle permet ainsi d'obtenir des informations sur [35] :

- la structure chimique des macromolécules et la composition du polymère ;
- l'identification de l'unité de base, et des ramifications ;
- l'analyse des extrémités des chaînes ;
- la détermination de la nature, et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés ;
- les interactions intra- ou intermoléculaires ;
- la conformation de chaînes ;
- la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules ;

Elle est aussi efficace pour l'étude des modifications de structure des polymères résultants de traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines [35].



#### III.4 .Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour scanning electron microscopy en anglais) occupe une position privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner sur l'échantillon non seulement des renseignements relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants, mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [33].

Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Des détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface de l'échantillon. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées [33].

Donc le MEB, associé à tous ses périphériques, permet de recueillir des informations à caractères :

- Cristallographiques : Identification de la structure cristalline ;
- Structurales : étude de l'organisation de la structure atomique ;
- Morphologiques : taille et forme de poudre ultrafine, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions ;

Pour les échantillons peu conducteurs comme les polymères, les électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacués. Pour cela, on travaille sur le MEB avec un vide partiel c'est-à-dire à une pression de 7 Pa au lieu de  $10^{-4}$  dans les conditions normales. Les échantillons doivent être métallisés par une couche d'or ou de carbone, pour faciliter l'observation des changements qui ont lieu au cours du vieillissement (dans notre étude) [33].

## III.5 .Variation de masse

La variation de la masse de la plaque, est une caractéristique qui nous informe sur le comportement de la plaque vis à vis l'agent chimique liquide. Elle est représentée en pourcentage massique [12] :

$$\frac{[(M_2-M_1)/M_1] \times 100}{}$$

(III.4)

$M_1$ : masse de la plaque avant immersion dans le liquide ;

$M_2$ : masse de la plaque après immersion dans le liquide

En cas d'absorption du liquide par la plaque, il y a un gonflement par augmentation de masse, et le pourcentage en masse est positif [12].

En cas d'extraction d'un ou de plusieurs composés de la plaque (additif), dans le milieu extérieur, il y a diminution de la masse et le pourcentage est négatif [12].

# Chapitre IV

---

---

## *Matériels et méthodes*

---

---

## IV.1. Introduction

Du fait de ses applications variées le PVC est amené fréquemment à se trouver en contact avec des agents chimiques tels que : produits chimiques, carburants, lubrifiants...etc.

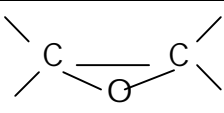
Sous l'effet d'un liquide, une matière plastique est ordinairement le siège de plusieurs phénomènes : d'une part l'absorption du liquide, par le plastique ou extraction de ses constituants dans le liquide, et d'autre part une réaction chimique entraînant une modification sensible de ses propriétés [12].

La norme T51-029 a été conçue pour l'examen de la résistance des matières plastiques en contact avec les liquides.

Pour la détermination de la résistance du PVC, ainsi que son comportement vis-à-vis de certains agents chimiques, nous avons adopté la méthodologie expérimentale présentée dans ce chapitre.

## IV.2. Produits chimiques utilisés

Tableau IV.1. Produits chimiques utilisés

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
PVC	Poly Chlorure de vinyle	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Petvinil S39/71	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Poudre blanche
Lubrifiant	Acide stéarique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Stéarine J05	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Ecailles blanches
Plastifiant	Dioctyle phtalate	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{C}_8\text{H}_{15}]_2$	DOP	SO.GE.Plastifi (Tunisie)	Liquide huileux limpide
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
Stabilisant thermique	Huile de tournesol époxydée		—————	Université de Sétif (Algérie)	Liquide jaune clair
Toluène	Hydrocarbure	$\text{C}_7\text{H}_8$	Toluène	PROLABO (France)	Liquide transparent
Acide sulfurique	acide	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Acide sulfurique	PROLABO (France)	Liquide transparent

### IV.3.Préparation de l'huile de tournesol époxydée

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50°C en utilisant l'acide peracétique préparé in situ à partir de la réaction du peroxyde d'hydrogène (30%V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence du catalyseur PSK1411. L'huile de tournesol époxydée utilisée possède un taux d'oxygène oxyrane (O, O) de 6% [4].

### IV.4.Obtention des plaques de PVC

Pour l'obtention des plaques de PVC, on a adopté les étapes de mise en œuvre suivantes [16] :

1. Dans un mélangeur à hélice (papenneir TGHK8, Allemagne), tournant de 2000 jusqu'à 3000 tr/min, on introduit pour 100g de PVC de l'acide stéarique (1g), du stéarate de calcium (1g), du stéarate de zinc (1g), de l'huile de tournesol époxydée (5g), et 40 g de DOP pendant 20min à une température de 80 à 100°C.
2. Le mélange obtenu est introduit dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffé à une température de 140 à 145°C pendant 20mn.
3. Le mélange gélifié 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 ainsi obtenues sont des carrées de 25 cm de coté.

### IV.5.Essais de mise en contact des plaques de PVC avec les agents chimiques liquides

#### IV.5.1.Principe

Selon la norme T 51-029, les essais de mise en contact par immersion totale dans les liquides des plaques de PVC sont effectués à une température et pendant une durée déterminées.

#### IV.5.2 Conditions générales et techniques des essais

##### A .Conditions générales

##### A .1.liquide d'essai

Les liquides utilisés doivent être aussi représentatifs que possible de l'action des agents chimiques sur les plaques de PVC pour cela, et selon la norme T51-029, les liquides choisis sont :

- l'acide nitrique (40%), et l'acide sulfurique (30%) comme produits chimiques minéraux purs ;
- le toluène comme produit chimique organique pur.

#### A .2.tempsératures d'essais

Les températures d'essais sont choisies dans l'échelle normalisée des températures (Norme expérimentale T 51-000), selon l'utilisation du PVC les températures choisies sont les suivantes :

- $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$  comme température moyenne pour l'hiver ;
- $40 \pm 3^{\circ}\text{C}$  comme température moyenne pour l'été.

#### A .3.durée des essais

La durée normalisée des essais est de 7 jours.

Pour l'étude du comportement des plaques de PVC aux agents chimiques indiqués précédemment, en fonction du temps, on a choisi les durées dans l'échelle normalisée (Norme expérimentale T 51-000) : 24, 48, 96, et 168 heures, qui correspondent respectivement à : 1, 2, 4, et 7 jours.

#### A .4.Plaques de PVC

La comparaison entre les différentes propriétés des plaques, avant et après vieillissement n'est valable que dans le cas où ces dernières sont de même forme, de mêmes dimensions et de même état de surface.

#### B. Techniques des essais

Pour chaque liquide, 4 plaques de PVC de dimensions (12x8) cm sont complètement immergées dans un bécber de 1 litre, de façon qu'elles ne se touchent entre elles en aucun point, et que le contact avec les parois du récipient soit le plus faible possible. Les bécbers sont placés dans une étuve Memmert.

- ✓ Pour les deux températures d'essais, et pour chaque durée indiquée précédemment on fait un prélèvement d'une plaque à chaque fois.
- ✓ Après chaque prélèvement on procède comme suit :
  - si le liquide est un acide on rince rapidement à l'eau, et on essuie avec du papier filtre ;
  - si le liquide est un liquide organique volatile on rince la plaque avec un solvant inerte tel que le méthanol, on essuie la plaque avec du papier filtre.

## IV.6.Méthodes de caractérisation utilisées

### IV.6.1.Variation de masse avant et après immersion

#### IV.6.1.a. Avant séchage à l'étuve

Les masses des plaques sont mesurées à l'aide d'une balance de type CA-KERN 440-33, avec une précision de 0.01g, avant immersion dans les liquides, et après immersion suivi d'un rinçage et un essuyage à l'aide du papier filtre.

#### IV.6.1.b. Après séchage à l'étuve

Des mesures de masses ont été effectués après séchage des plaques de PVC à l'étuve, aux mêmes températures d'essai 20 et 40°C pendant 60mn.

### IV.6.2.Propriétés physico-chimiques

#### IV.6.2.1.Masse volumique

Les masses volumiques des plaques de PVC ont été mesurés selon la norme N FT 51-561 (1990).Elle consiste à faire une mesure de masse à l'air ambiant, et une autre mesure de la même masse dans un Bêcher rempli avec 500ml d'eau distillée à l'aide d'une balance de marque METTLER de type PM3000.

La masse volumique des échantillons est calculée par la relation (IV-2). Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures.

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

$\rho$  : masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

$P_{\text{air}}$  : poids de l'échantillon dans l'air (g)

$P_{\text{eau}}$  : poids de l'échantillon dans l'eau (g)

$\rho_1$  : masse volumique du liquide d'immersion (g/cm<sup>3</sup>)

#### IV.6.2.2. Analyses par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est un puissant outil d'observation. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon à analyser. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité. Pour cela quelle que soit l'étude demandée, analyse X ou image, la surface doit être rendue conductrice par le dépôt d'une couche mince et régulière d'un matériau conducteur d'épaisseur variant de 10 à 30 nm suivant le matériau considéré [38].

Pour cette raison nos échantillons de PVC de dimensions (1x2)cm ont subi une préparation préalable de métallisation, basée sur les étapes suivantes :

- immersion de l'échantillon dans une bouteille d'azote liquide à -196°C, pour permettre de le casser ;
- métallisation de la surface cassée par une fine couche d'or, à l'aide d'un métalliseur de type CRESSINGTON travaillant sous vide.

Une fois les échantillons prêts, ils seront analysés par un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6360LV relié à un ordinateur.

#### IV.6.2.3. Analyse spectroscopique

##### IV.6.2.3.a. Préparation des films

Les échantillons à analyser par spectroscopie sont sous forme de films. Pour les préparer on suit le mode opératoire suivant :

- dissoudre 0,2g d'un échantillon de PVC dans une quantité d'environ 8ml de tétrahydrofurane (THF) ;
- étalement de la solution obtenue sur des verres de montre, de façon à obtenir des films très fins qui seront analysés après.



#### IV.6.2.3.b. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les films obtenus à partir des échantillons de PVC vieilli sont analysés par un spectroscope UV-visible de marque Shimadzu, entre 200 et 600 nm.

#### IV.6.2.3.c. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse des films de PVC par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, a été faite par le biais d'un spectromètre Nicolet 380 (thermo electron corporation). Il utilise une intégration poussée, un système d'échantillonnage « pulg and play », et un système logiciel expert pour guider l'utilisateur. Il est relié à un ordinateur à l'aide duquel les traitements informatiques sont faits.

Les Conditions opératoires sont les suivants :

Résolution : 4  $\text{cm}^{-1}$  ;

Nombre de scans : 64 ;

Domaine de fréquence : 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

#### IV.6.3. Propriétés mécaniques

##### IV.6.3.1. Dureté

La dureté des plaques de PVC a été mesurée par un duromètre de type shore D, de marque BAREISS (Allemagne) selon la norme ISO 868-1978 (F) [40], à une température de 21°C.

La lecture se fait directement sur le duromètre sur une échelle graduée de 0 à 100, le résultat obtenu, est la moyenne de trois lectures.

#### IV.6.3.2. Essais de traction

La détermination des caractéristiques mécaniques a été effectuée sur des éprouvettes haltères de type H2 découpées à l'emporte pièces dans les plaques de PVC, à l'aide d'une machine d'essais des matériaux, en version de table de type 2.5KN de marque ZWICK GmbH & Co (Allemagne), selon la norme ISO 527 (1993) [41]. La machine est pilotée par un ordinateur qu'on appelle testxpert.

La largeur et l'épaisseur des éprouvettes ont été mesurés par un pied à coulisse digital raccordé au testxpert.

Les éprouvettes sont fixées entre les deux mâchoires de la machine, la distance entre ces deux dernières est fixée, elle est de 75mm. Une fois les éprouvettes fixées, le démarrage de la machine se fait par l'ordinateur. La vitesse d'allongement est constante et égale à 300mm/mn et la machine s'arrête à la rupture de l'éprouvette, les résultats représentent une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes.

# Chapitre V

---

---

## *Résultats et interprétation*

---

---

### V.1. Propriétés d'aspect

Les changements d'aspects les plus remarquables pendant la durée d'essai considérée sont les suivants :

- toutes les plaques de PVC mises en contact avec le toluène sont devenues rigides ;
- les plaques de PVC en contact avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique ont pratiquement les mêmes aspects, elles sont devenues jaunâtres.

Ces phénomènes de changement d'aspect, sont plus remarquables dans le cas des plaques de PVC immergées pendant 7 jours et à 40°C dans les agents chimiques.

### V.2. Etude de la variation de masse

#### V.2.1. Effet des agents chimiques

Les figures V.1 et V.2 représentent respectivement l'influence des agents chimiques sur les taux de variation des masses des plaques de PVC souples, en fonction de la durée d'essai à 20 et 40°C.

Les courbes montrent que tous les taux de variation sont positifs, ce qui signifie que les masses des plaques après immersion dans les liquides sont supérieures aux masses initiales.

Cette augmentation de masse est due à une absorption des liquides par les plaques de PVC. On remarque aussi que les taux de variations des masses les plus élevés sont obtenus dans le cas du toluène avec un maximum au bout de 1 jour suivi d'une diminution. Ces observations indiquent que, dans un premier temps, il y a pénétration du toluène dans les plaques de PVC qui semble favoriser dans un deuxième temps, la migration des additifs présents.

Ces phénomènes ont déjà été observés dans d'autres travaux [7,42].

Dans le cas des acides la pénétration du liquide, bien que faible, continue dans le temps et elle est légèrement supérieure dans le cas de l'acide nitrique.

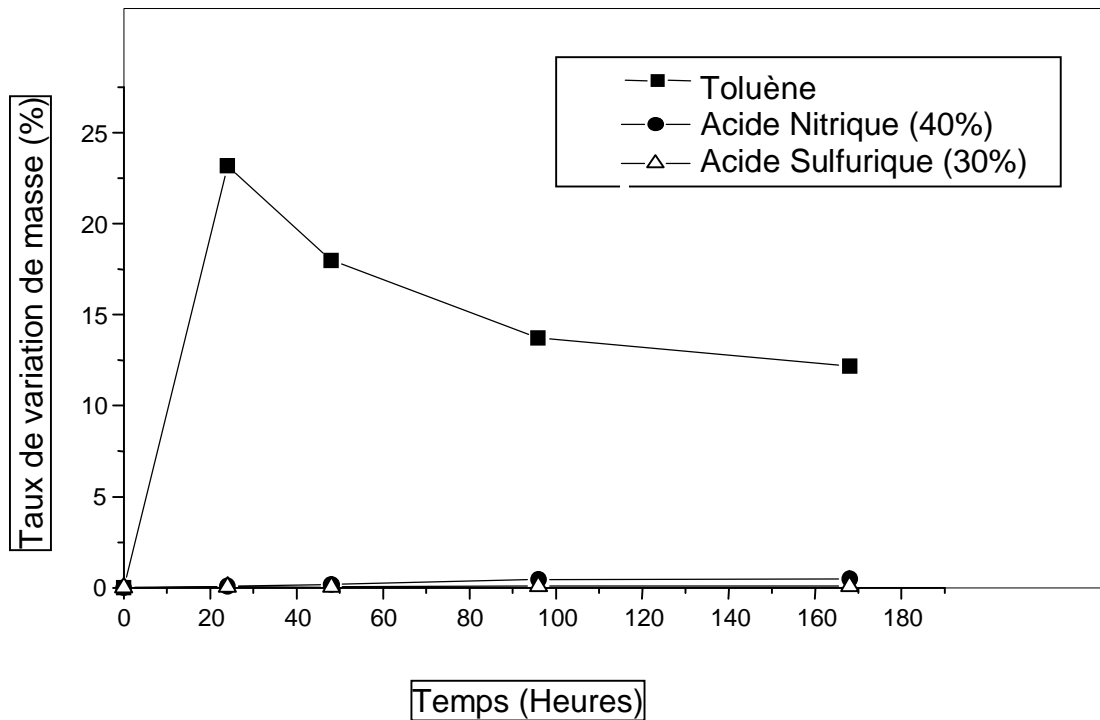


Figure V.1. Effet des agents chimiques sur le taux de variation de masse en fonction du temps à 20°C

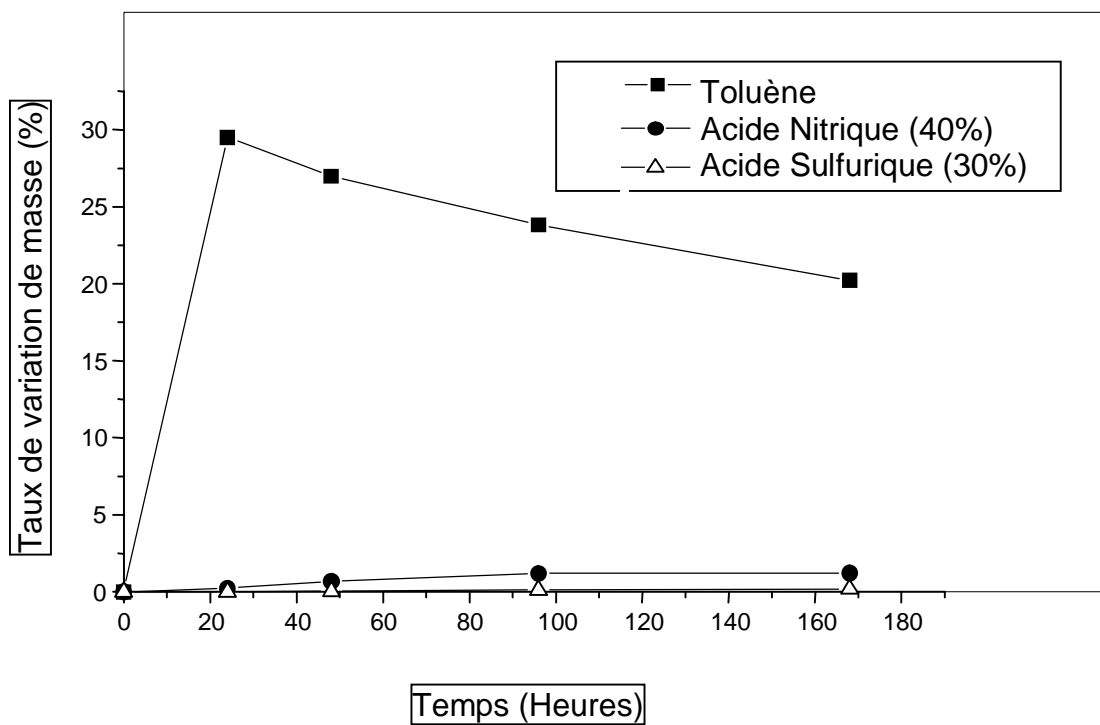
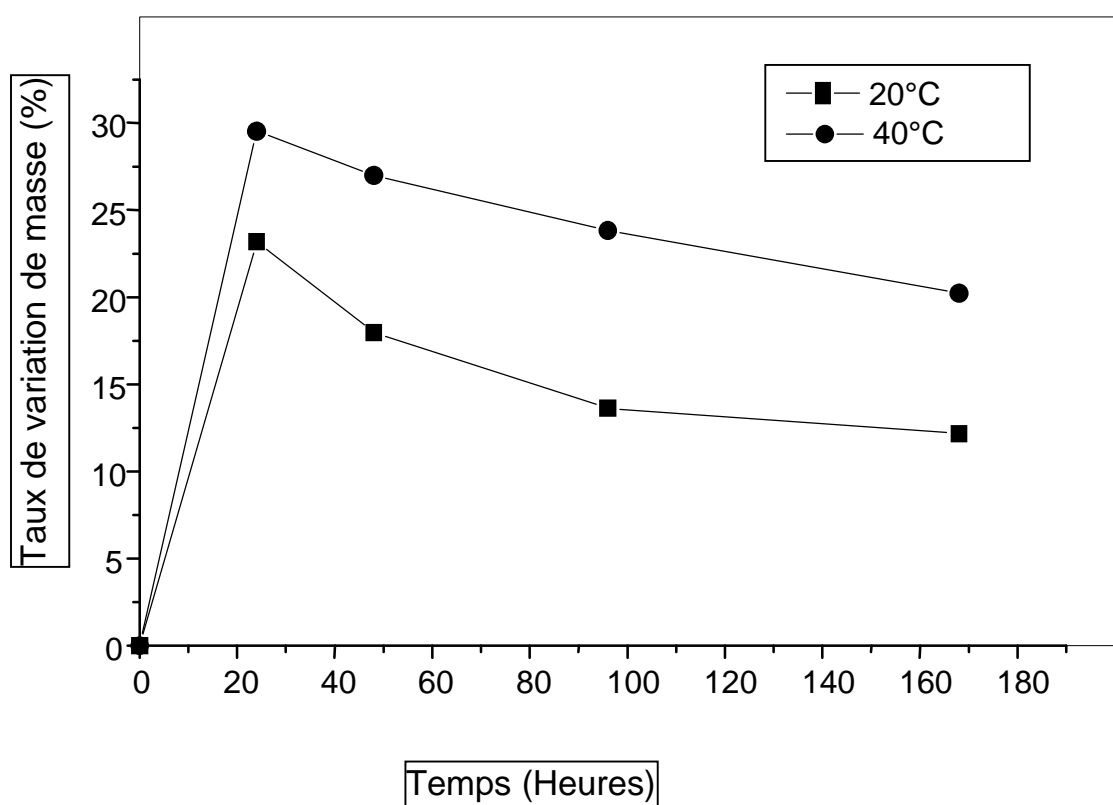


Figure V.2. Effet des agents chimiques sur le taux de variation de masse en fonction du temps à 40°C

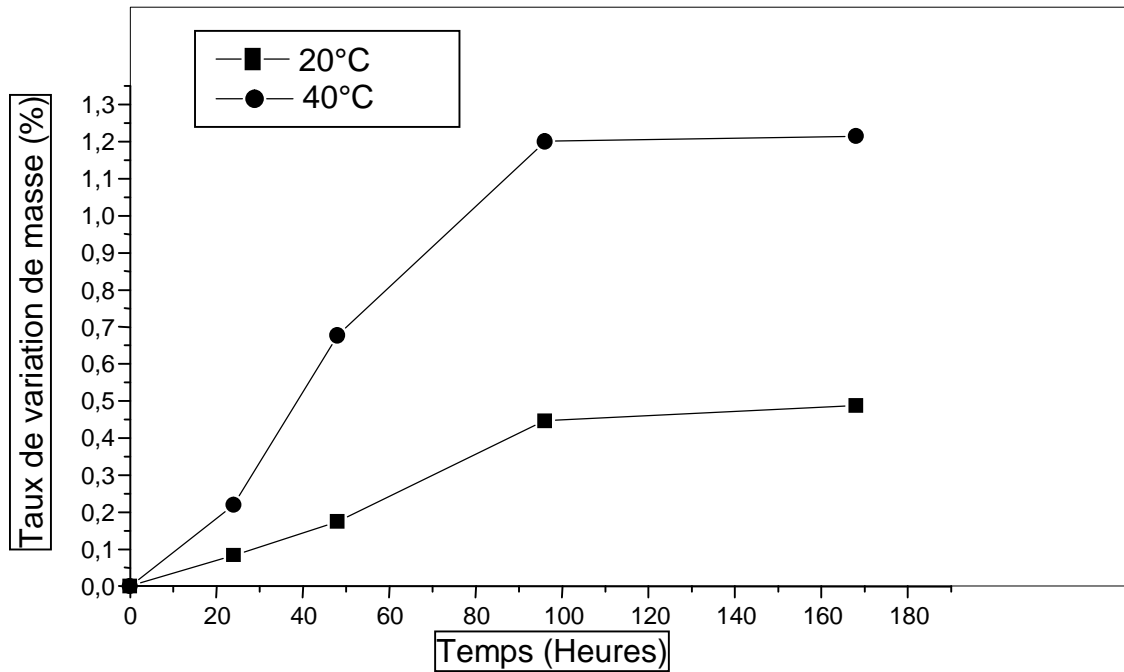
## V.2.2.Effet de la température

Les figures V.3, V.4, et V.5, représentent l'influence de la température sur les taux de variation de masse.

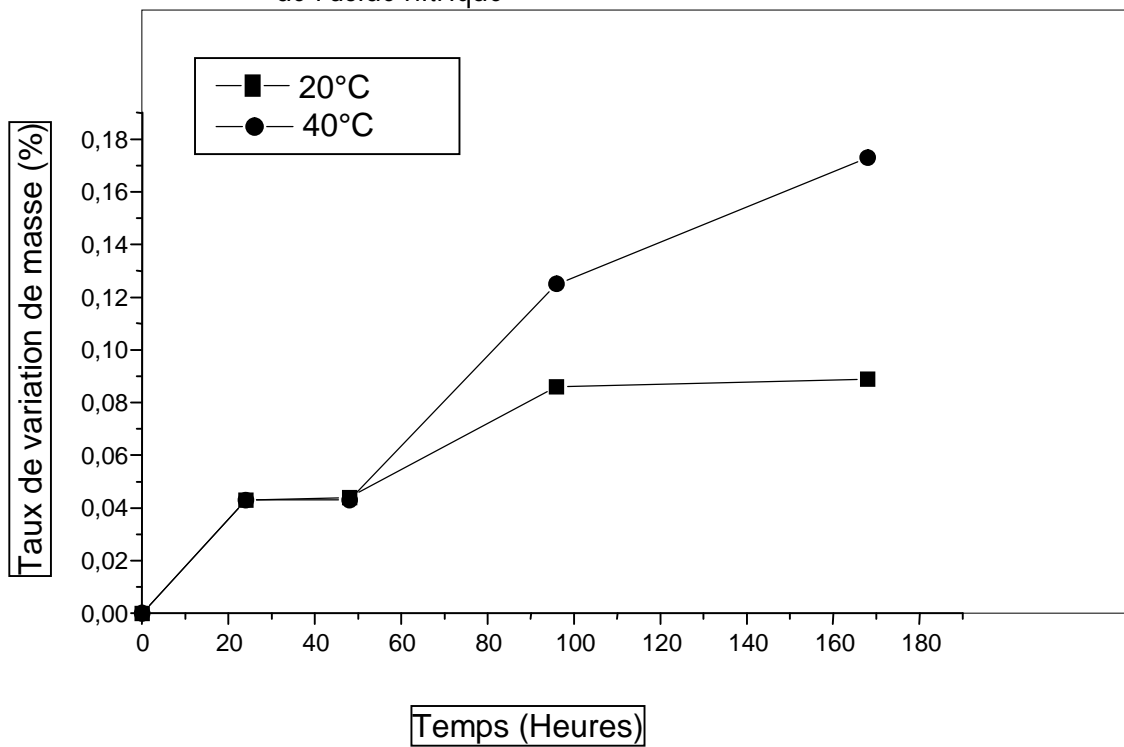
Les taux de variations de masse à 40°C sont supérieurs à ceux à 20°C dans le cas des 3 milieux considérés, ce qui indique que la température favorise leur pénétration dans les plaques de PVC.



FigureV.3.Effet de la température sur le taux de variation de masse dans le cas du toluène



FigureV.4.Effet de la température sur le taux de variation de masse dans le cas de l'acide nitrique



FigureV.5.Effet de la température sur le taux de variation de masse dans le cas de l'acide sulfurique

### V.2.3. Effet du séchage à l'étuve

D'après la Norme T51-029, des mesures de masses doivent être effectuées après séchage des plaques à l'étuve à la même température d'essai [12].

Les figures V.6 et V.7 illustrent les variations des taux de masses des plaques de PVC souples immergées dans le toluène, l'acide nitrique (40%), et l'acide sulfurique (30%), après séchage à l'étuve, en fonction du temps, à 20 et 40°C respectivement.

Les taux de variation des masses sont positifs dans le cas des acides. Ce résultat confirme qu'il y a vraiment pénétration du liquide, mais avec des quantités faibles.

Par contre, les taux de variations de masse, dans le cas du toluène sont négatifs. Ces valeurs négatives sont dues à la diminution des masses des plaques de PVC après le séchage à l'étuve, ce qui confirme le phénomène de migration des additifs.

Avant le séchage à l'étuve, le phénomène de migration est masqué par la quantité de liquide qui a pénétré dans les plaques soumises à l'action du toluène, mais après cette opération la quantité du liquide absorbée par les plaques s'est volatilisée vu que le toluène est un composé organique très volatil, ce qui a permis de constater qu'il y a eu aussi extraction des additifs par le toluène.



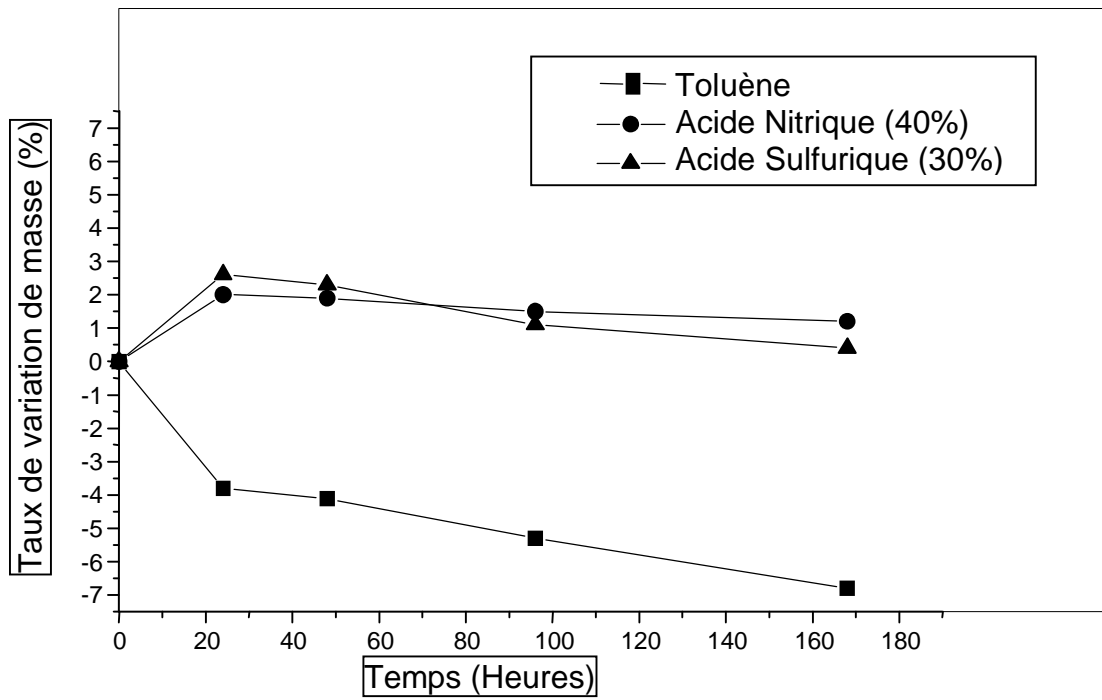


Figure V.6. Effet du séchage à l'étuve à 20°C sur le taux de variation de masse

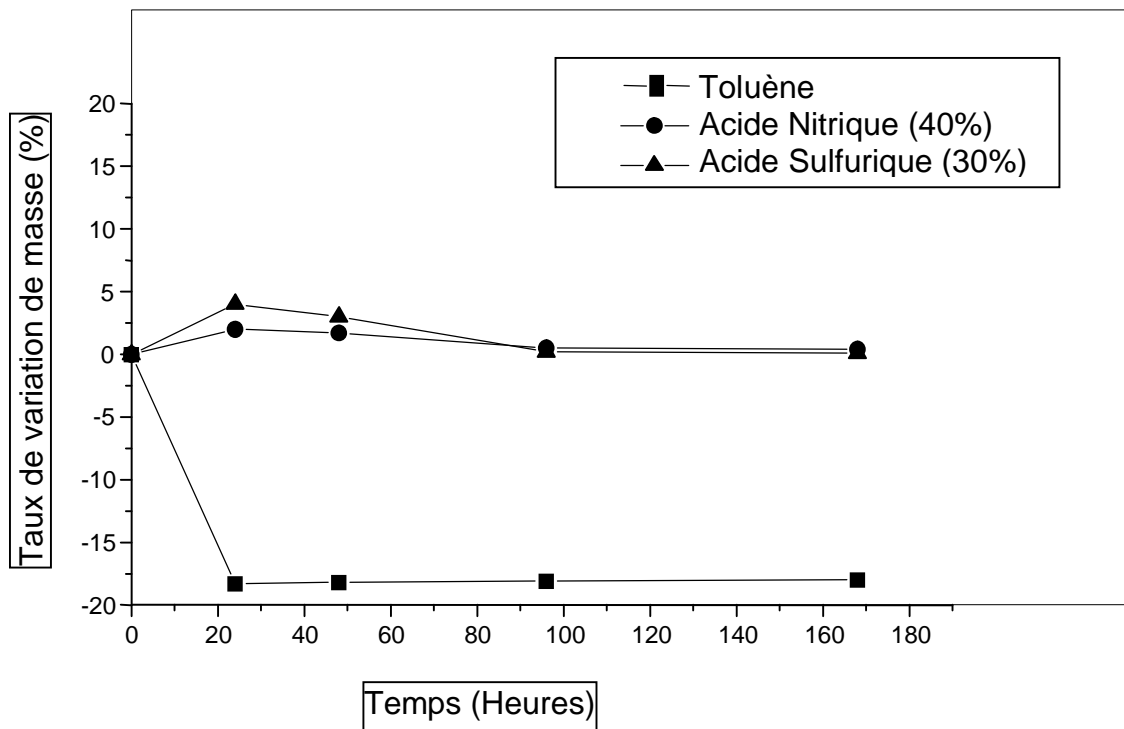


Figure V.7. Effet du séchage à l'étuve à 40°C sur le taux de variation de masse

### V.3. Caractérisation des propriétés physico-chimiques

#### V.3.1. Masse volumique

Les tableaux V.1 et V.2 regroupent les masses volumiques des échantillons de PVC après mise en contact avec les agents chimiques considérés

Tableau V.1. Evolution de la masse volumique (g/cm<sup>3</sup>) du PVC en fonction du temps à 20°C

Composé	0 jour	1 jour	2 jours	4 jours	7 jours
Toluène	1,26	1,36	1,32	1,31	1,31
Acide Nitrique (40%)	1,26	1,26	1,28	1,29	1,29
Acide Sulfurique (30%)	1,26	1,19	1,21	1,23	1,25

Tableau V.2. Evolution de la masse volumique (g/cm<sup>3</sup>) du PVC en fonction du temps à 40°C

Composé	0 jours	1 jour	2 jours	4 jours	7 jours
Toluène	1,26	1,38	1,36	1,30	1,32
Acide Nitrique (40%)	1,26	1,25	1,27	1,28	1,30
Acide Sulfurique (30%)	1,26	1,23	1,25	1,26	1,26

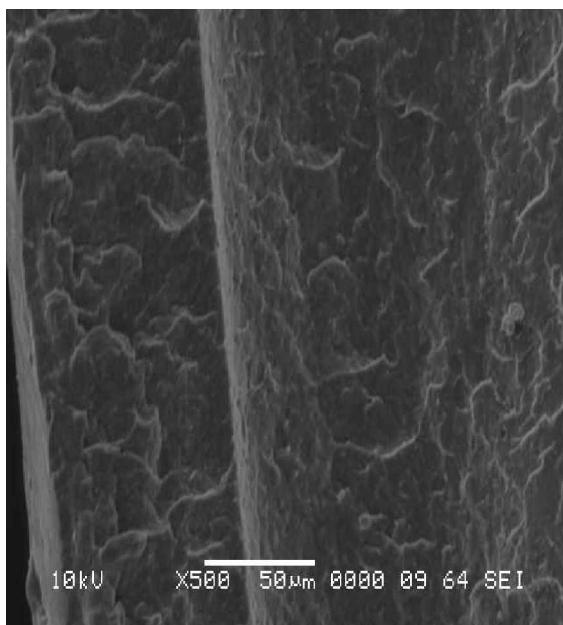
Les résultats obtenus pour la masse volumique confirment les résultats concernant les variations de masse, et évoluent de la même façon.

La masse volumique des échantillons de PVC a augmenté suite à l'augmentation de masse liée à la pénétration des agents chimiques. Elle est relativement plus élevée dans le cas du toluène, où il y a eu plus d'absorption de liquide. Pour les acides, il y a eu une légère augmentation de masse volumique, dans le cas de l'acide nitrique (40%).

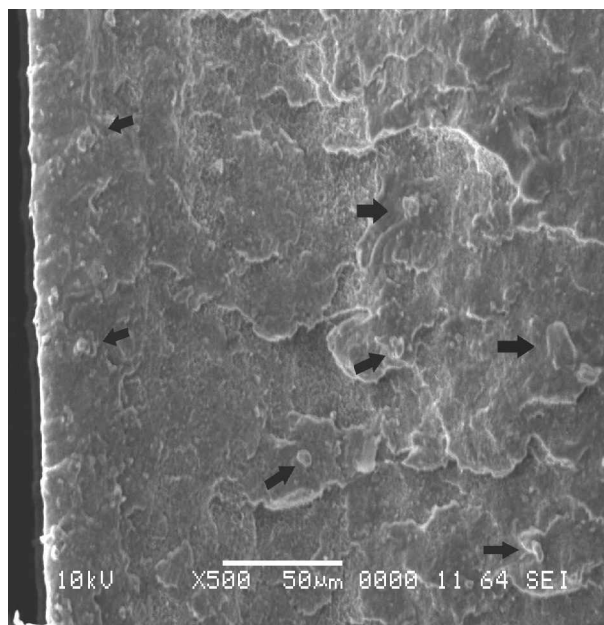
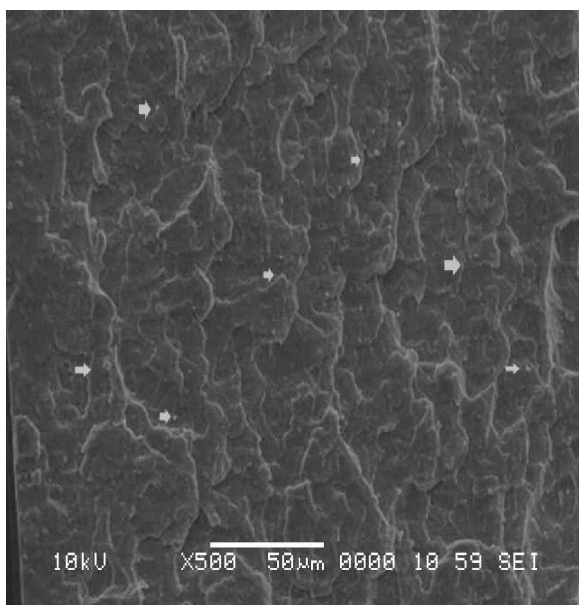
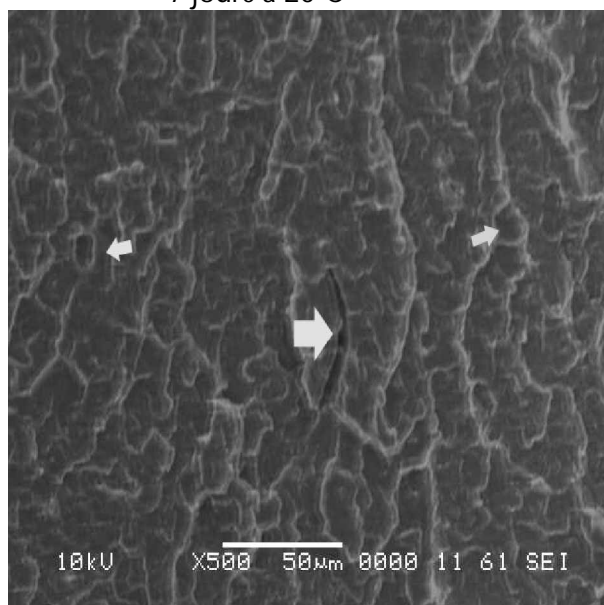
### V.3.2.Morphologie

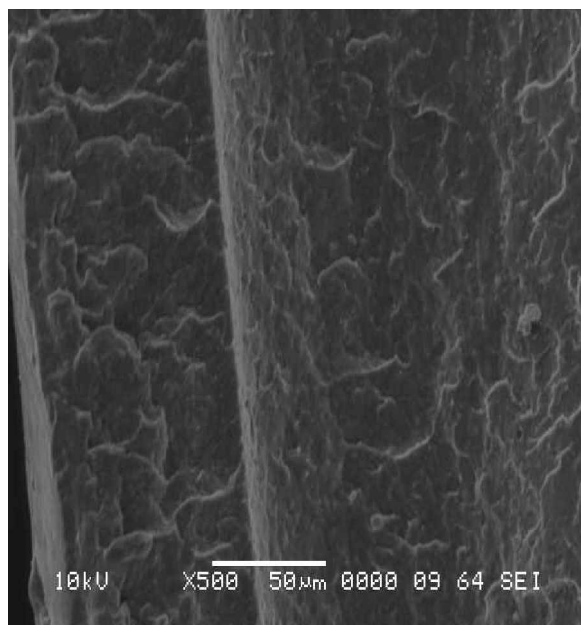
Les figures V.8 et V.9 illustrent les photos des échantillons de PVC par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été faites sur la section de rupture de l'échantillon après métallisation.

Si on compare les images des échantillons de PVC obtenues après vieillissement à celle du PVC témoin on remarque qu'il y a eu apparition de gouttes dans les échantillons. Elles sont plus notables dans le cas des échantillons de PVC soumis à l'action du toluène pour les deux températures, par rapport à ceux ayant été soumis à l'action des acides. Ces gouttes occluses dans les échantillons indiquent qu'il y a eu absorption des liquides par les plaques. Le phénomène est plus élevé dans le cas du toluène.

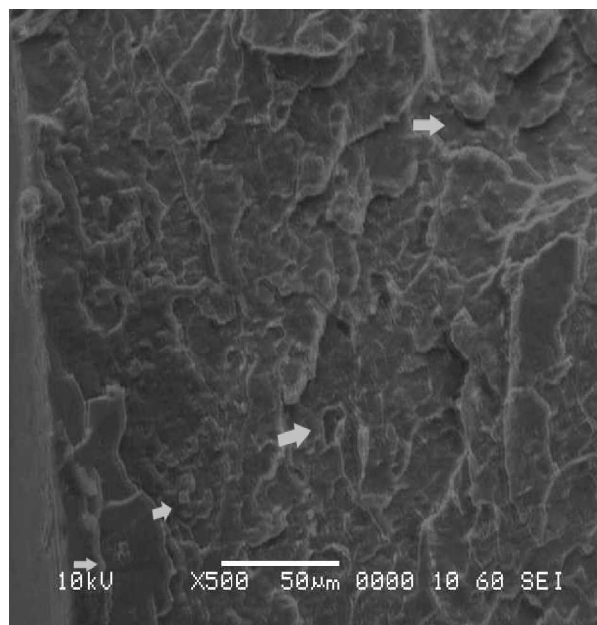


a- PVC témoin

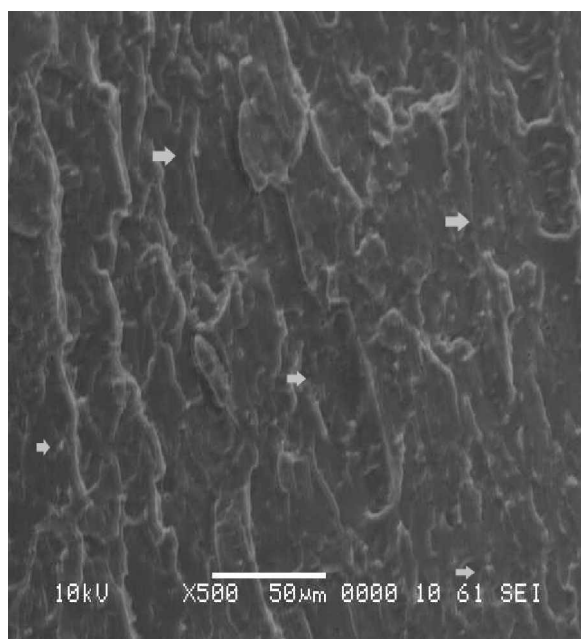
b- PVC dans le toluène pendant  
7 jours à 20°Cc- PVC dans l'acide nitrique (40%)  
pendant 7 jours à 20°Cd- PVC dans l'acide sulfurique (30%)  
pendant 7 jours à 20°CFigure V.8. Analyses par microscope électronique à balayage des échantillons de PVC  
après l'essai à 20°C



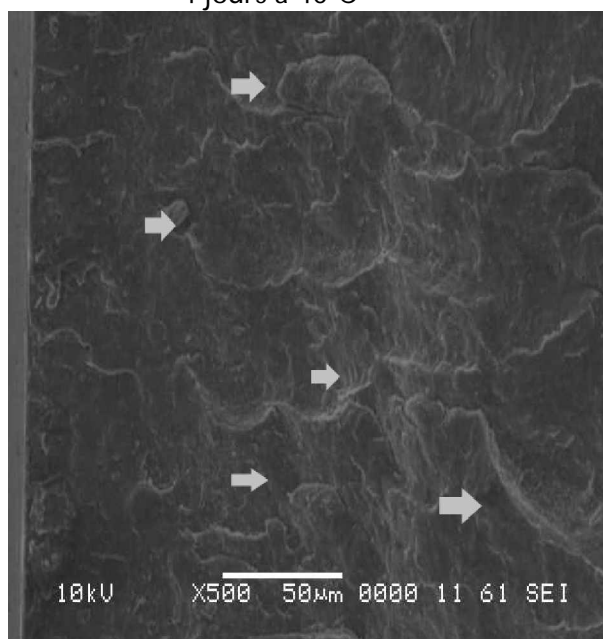
a- PVC témoin



b- PVC dans le toluène pendant 4 jours à 40°C



c- PVC dans l'acide nitrique (40%) pendant 4 jours à 40°C



d- PVC dans l'acide sulfurique (30%) pendant 4 jours à 40°C

Figure V.9. Analyses par microscope électronique à balayage des échantillons de PVC après l'essai à 40°C

### V.3.3.Spectroscopie UV-visible

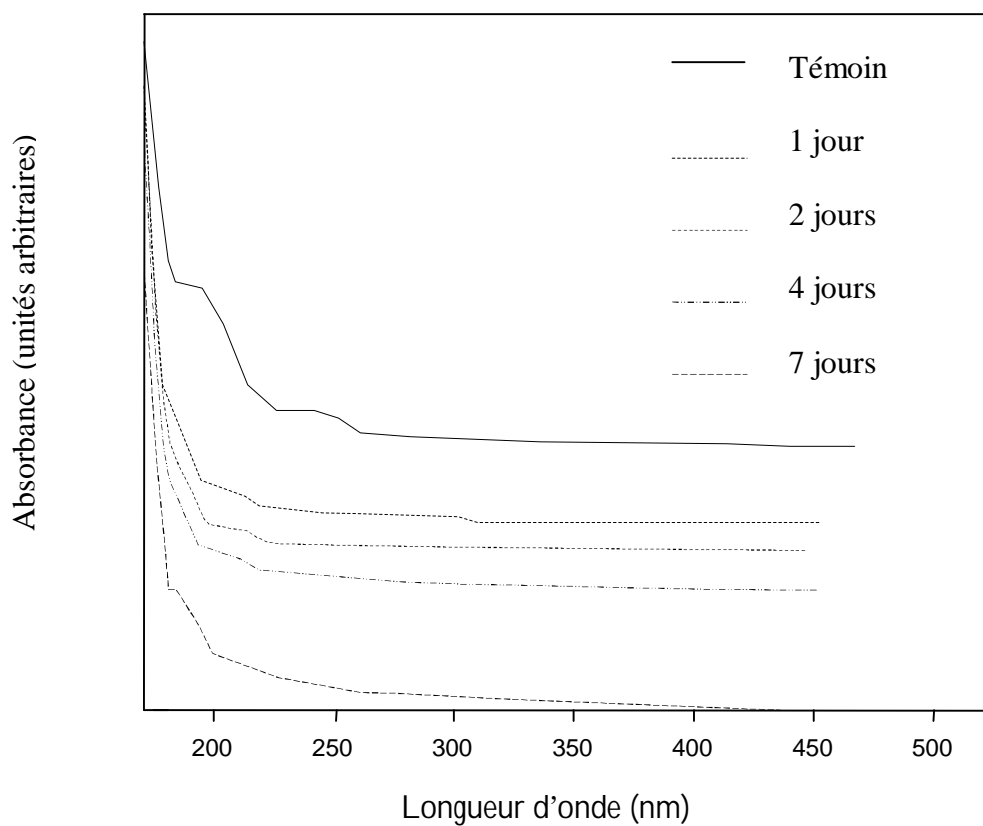
Lors de la dégradation du PVC sous l'action de la température, un départ d'HCl en chaîne, laissant une double liaison et un chlore en position allylique très instable est observé [19].

Les polyènes conjugués formés à partir de cette désydrochloruration vont absorber dans le domaine UV entre 230nm pour les diènes et 400 nm pour les octaènes [35].

Les figures V.10, V.11 et V.12, représentent l'évolution des spectres UV-visible, des films de PVC non purifiés après contact à 20°C avec le toluène, l'acide nitrique (40%), et l'acide sulfurique (30%) respectivement, de 200 à 450nm, en fonction du temps.

L'allure de tous les spectres obtenus est pratiquement identique à celle du spectre UV-visible du PVC témoin. On remarque la présence de trois maxima d'absorption à environ 200, 225, et 275nm, dus à la présence des deux additifs HTE et DOP dans le PVC qui absorbent à ces mêmes longueurs d'ondes, et empêchent d'observer les bandes d'absorptions des polyènes conjugués. Cela a déjà été montré par l'étude qui a été faite par GALLOUZE [10].

En revanche, on peut noter des modifications dans les absorbances des bandes mentionnées, surtout dans le cas de la figure V.10, ce qui est probablement lié à l'extraction des additifs par le toluène qui se traduit par la diminution de l'intensité des bandes. Ce résultat est en accord avec les variations de masses observées.



FigureV.10.Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de PVC après contact avec le toluène à 20°C

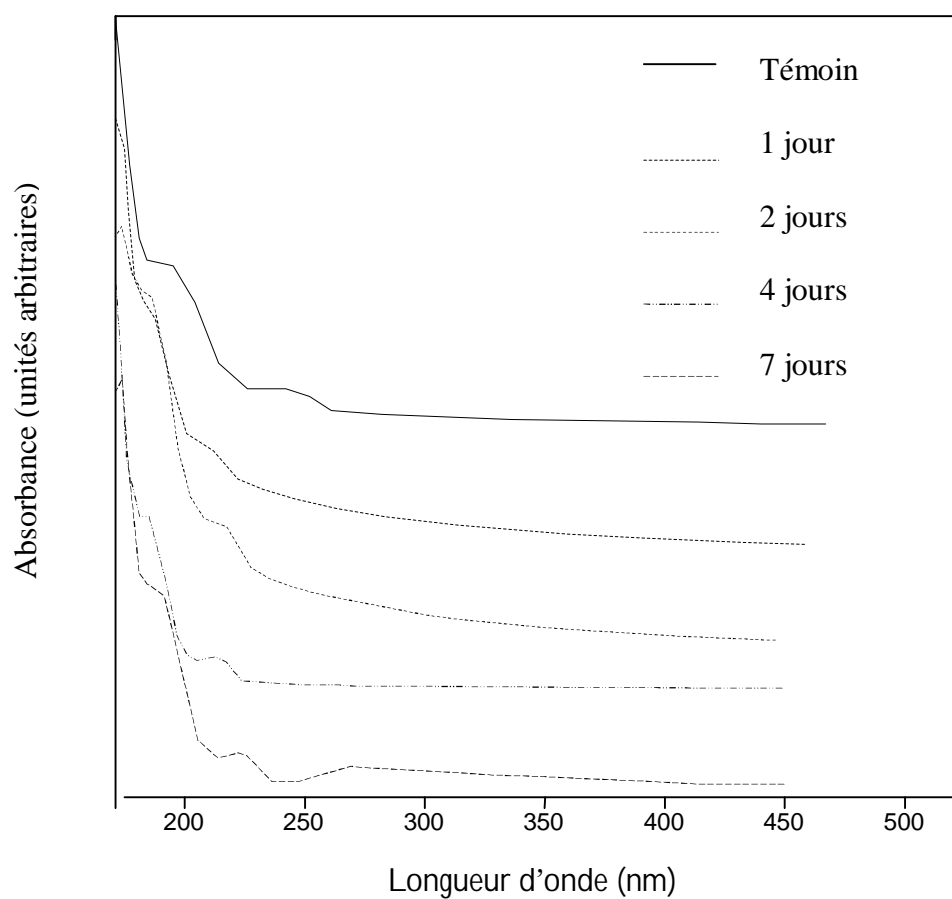
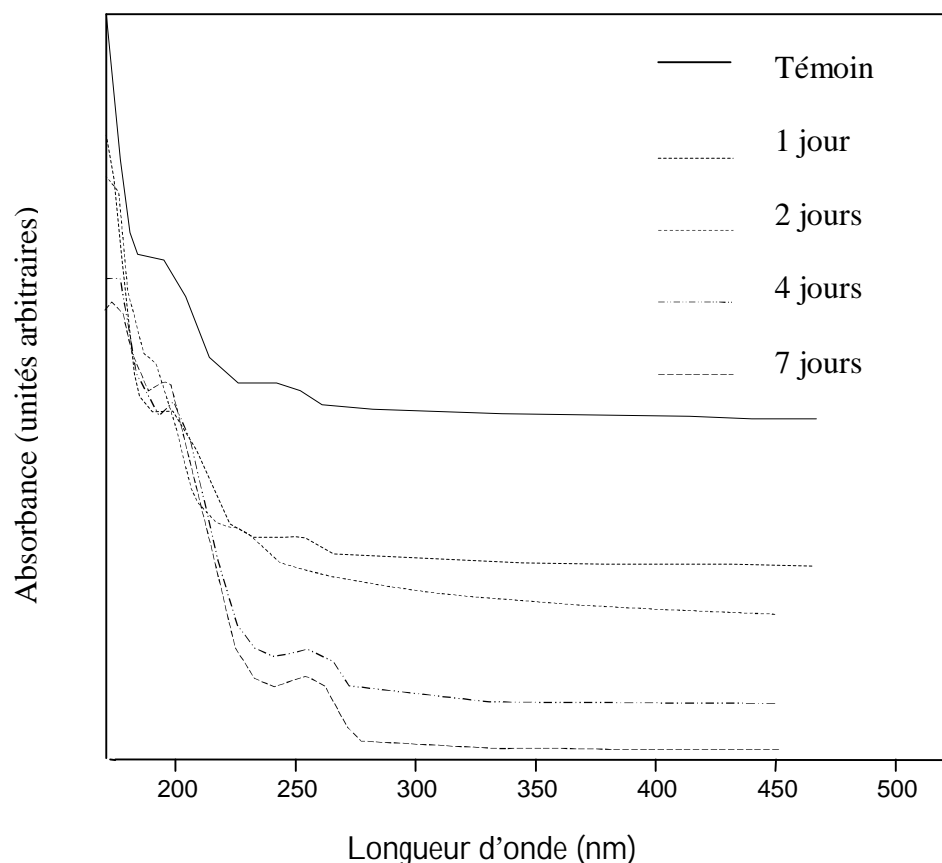


Figure V.11. Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps du PVC après contact avec l'acide nitrique à 20°C



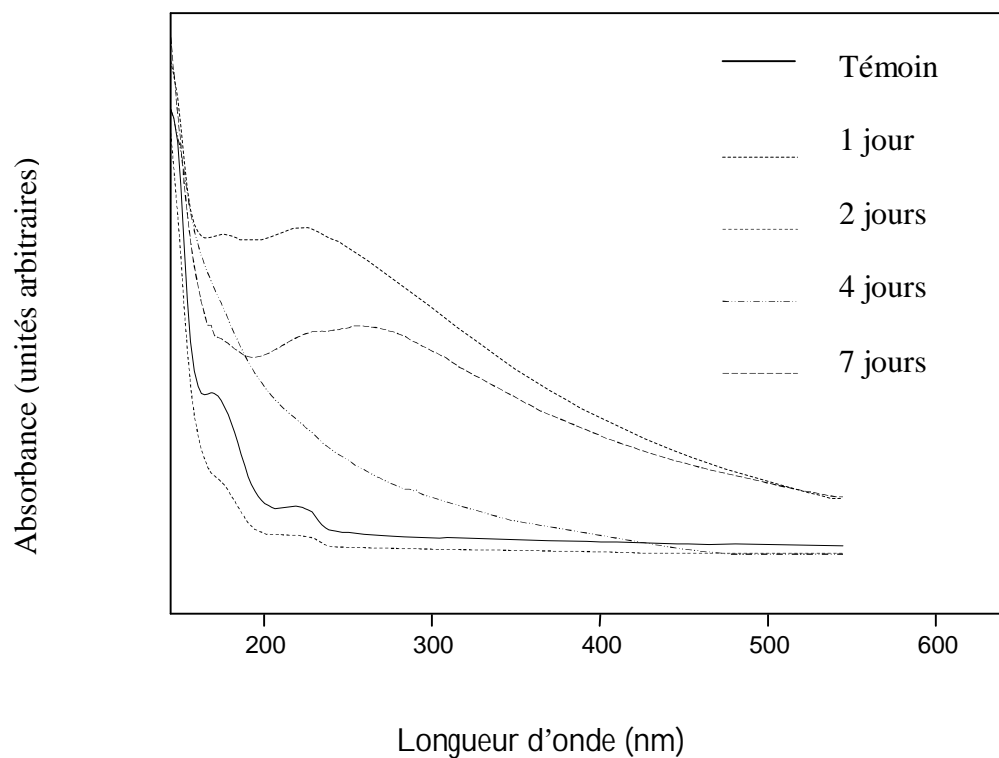


FigureV.12.Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de PVC après contact avec l'acide sulfurique à 20°C

Les figures V.13, V.14 et V.15 illustrent les spectres UV-visibles des films de PVC après contact à 40°C, avec le toluène, l'acide nitrique (40%), et l'acide sulfurique (30%) respectivement, de 200 à 500nm, en fonction du temps.

Les spectres obtenus dans le cas de l'acide nitrique (40%) (Figure V.14) et de l'acide sulfurique (30%) (Figure V.15), en fonction du temps à 40°C, sont pratiquement identiques à ceux obtenus à 20°C (figures V.11 et V.12).

En revanche, dans le cas de la figure V.13, l'allure générale des spectres est modifiée, ce qui pourrait s'expliquer par la pénétration du toluène dans les plaques de PVC ; le toluène, par la présence du noyau aromatique dans sa structure absorbe dans l'UV. Sa pénétration est amplifiée par la température comme cela a été montré par l'estimation des taux de variation de masse.



FigureV.13.Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de PVC après contact avec le toluène à 40°C

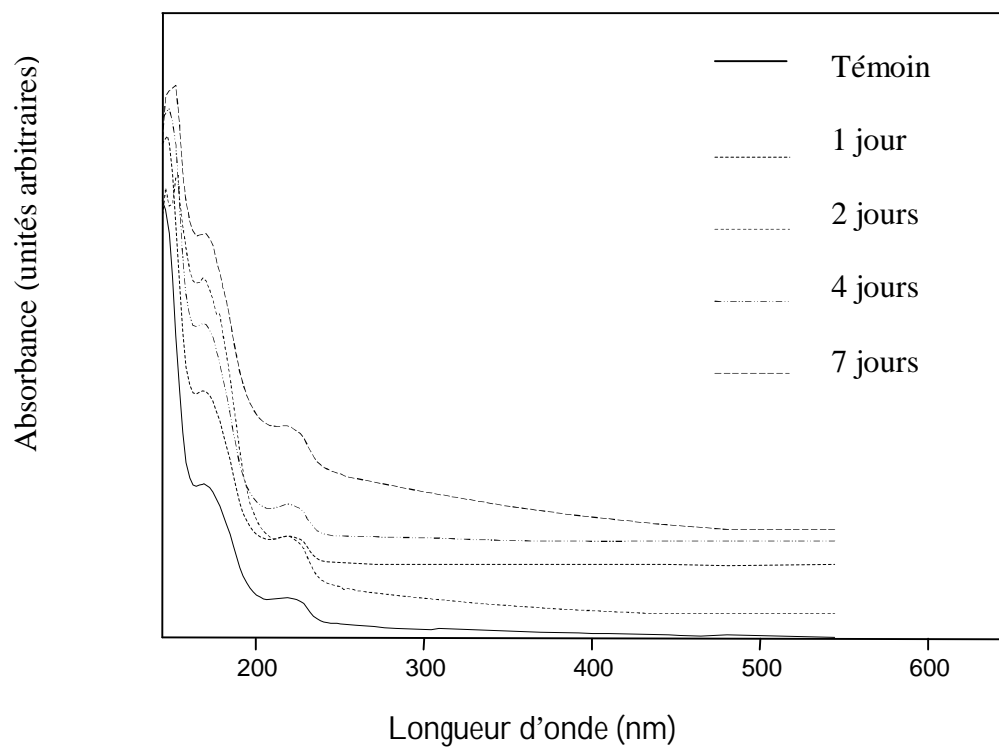


Figure V.14. Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de PVC après contact avec l'acide nitrique à 40°C

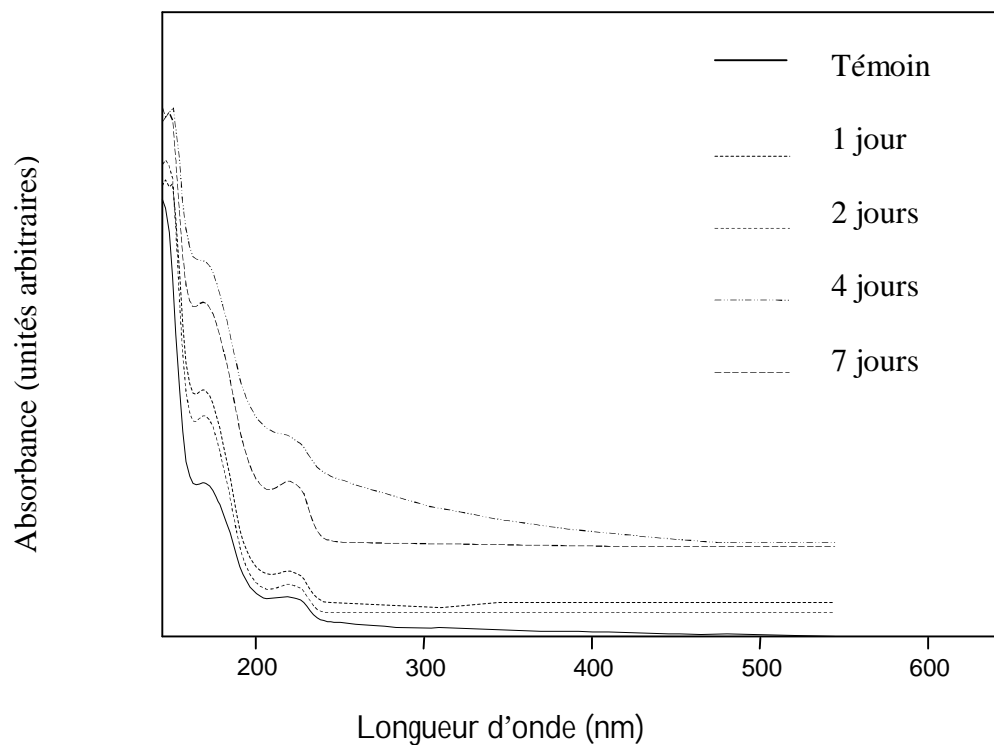


Figure V.15. Evolution des spectres UV-visibles en fonction du temps des échantillons de PVC après contact avec l'acide sulfurique à 40°C

#### V.3.4. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

##### V.3.4.1. Identification des additifs à partir des films de PVC

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infra rouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants, les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les composants. Donc l'identification ne se fait pas par interprétation directe des spectres des échantillons, mais par une comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur des bandes caractéristiques que peut présenter l'échantillon à étudier [35].

Pour l'analyse des spectres de nos échantillons de PVC après contact avec les agents chimiques, on se base sur quelques bandes caractéristiques des additifs utilisés dans notre formulation. Pour cela, une comparaison entre le spectre de la résine PVC et le spectre du film de PVC avec les additifs nous permet de déterminer ces bandes. Les spectres infra rouges à transformée de Fourier de tous les additifs sont donnés en annexe.

La figure V.16 représente la superposition des spectres du PVC seul avec celui de la formulation plastifiée utilisée dans notre étude.

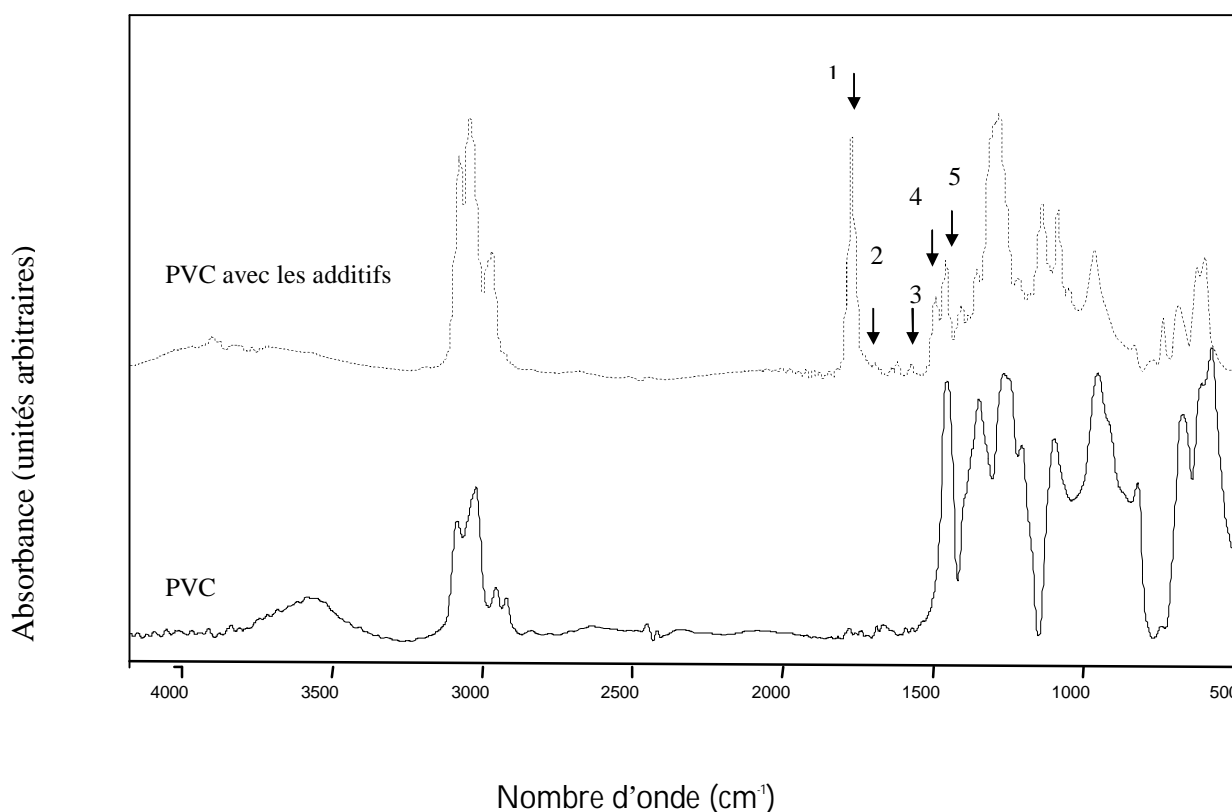


Figure V.16. Spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs

Si on compare les deux spectres, on remarque l'apparition de nouvelles bandes sur le spectre de PVC plastifié par rapport au spectre du PVC seul. Elles sont caractéristiques des additifs utilisés.

Le tableau V.3 regroupe les différentes bandes apparues sur le spectre et les groupements fonctionnels qui leur correspondent.

Tableau V.3. Bandes caractéristiques des additifs utilisés dans la formulation de PVC

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements caractéristiques	Additifs
1	1730	C=O (ester)	DOP, HTE
2	1670	C=O (insaturé)	Stéarate de Zn
3	1560	C=O (ester)	Stéarate de Ca
4	1470	CH <sub>2</sub> } C-O }	Stéarate de Ca } HTE } Acide stéarique }
5	1340	C-H (méthylène, méthyle)	HTE, stéarate de Zn

#### V.3.4.2. Analyse des films de PVC après contact avec les agents chimiques

Selon le comportement du PVC vis-à-vis du toluène, de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique, on aura une modification dans l'intensité des bandes. S'il y a une absorption du liquide par les plaques de PVC, on aura une augmentation dans l'intensité et s'il y a une extraction d'un ou de plusieurs constituants, on aura une diminution d'intensité. Par ailleurs l'oxydation du PVC se traduit par l'apparition de groupes carbonyles [35].

Les figures V.17, V.18, V.19 illustrent respectivement, la superposition des spectres infra rouges des échantillons traités à 20 et 40°C, dans le cas du toluène, de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique, avec le spectre du PVC témoin.

La figure V.17 relative aux spectres des échantillons ayant été en contact avec le toluène montre une forte diminution de l'intensité des bandes identifiées comme étant celles des additifs notamment la bande carbonyle à 1730cm<sup>-1</sup>. Par contre, les figures V.18, et V.19 relatives aux spectres des échantillons ayant été en contact avec les milieux acides montrent une augmentation de l'intensité de la bande carbonyle à 1730cm<sup>-1</sup>.

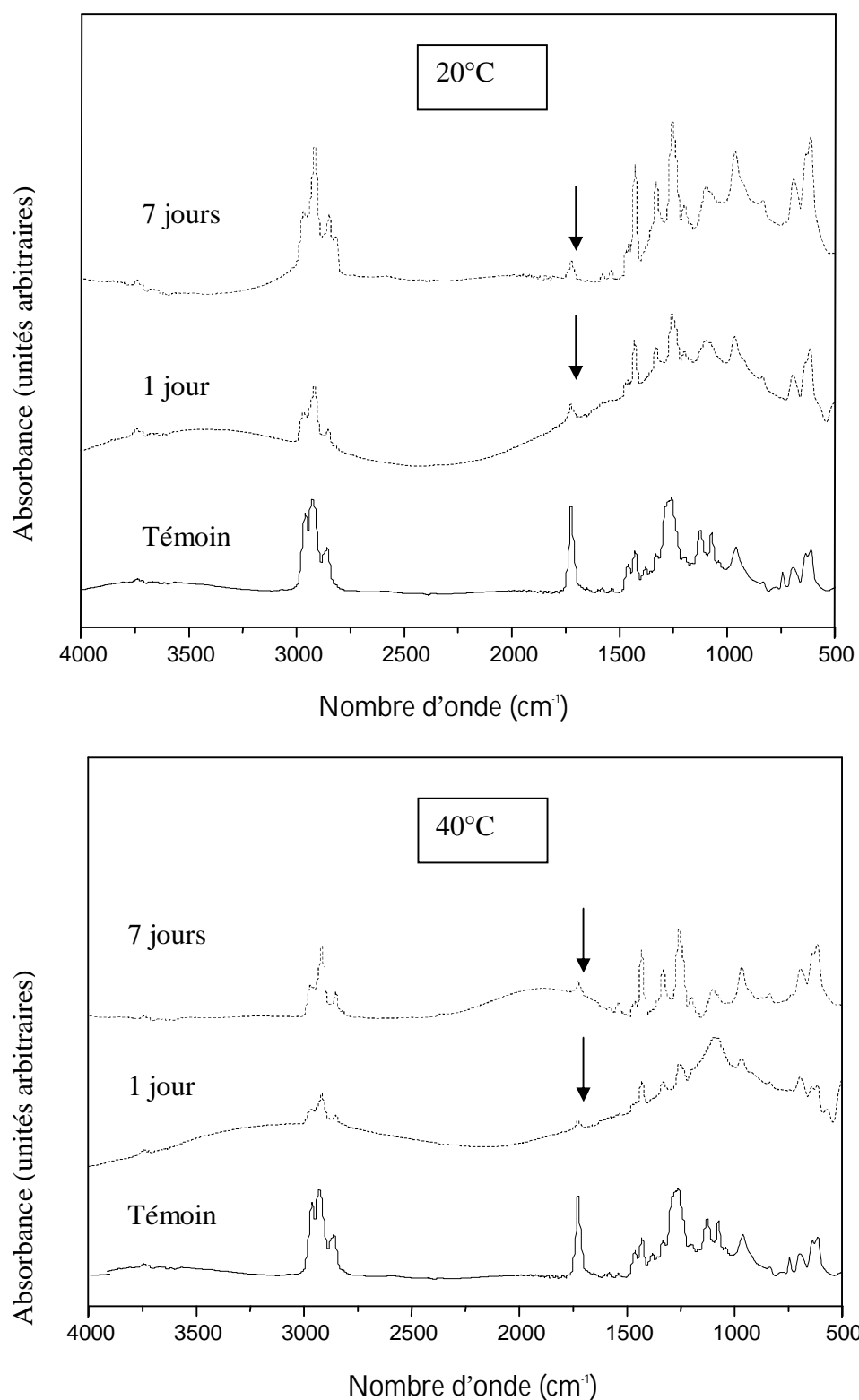


Figure V.17. Spectres infra rouges du PVC après contact avec le toluène à 20 et 40°C

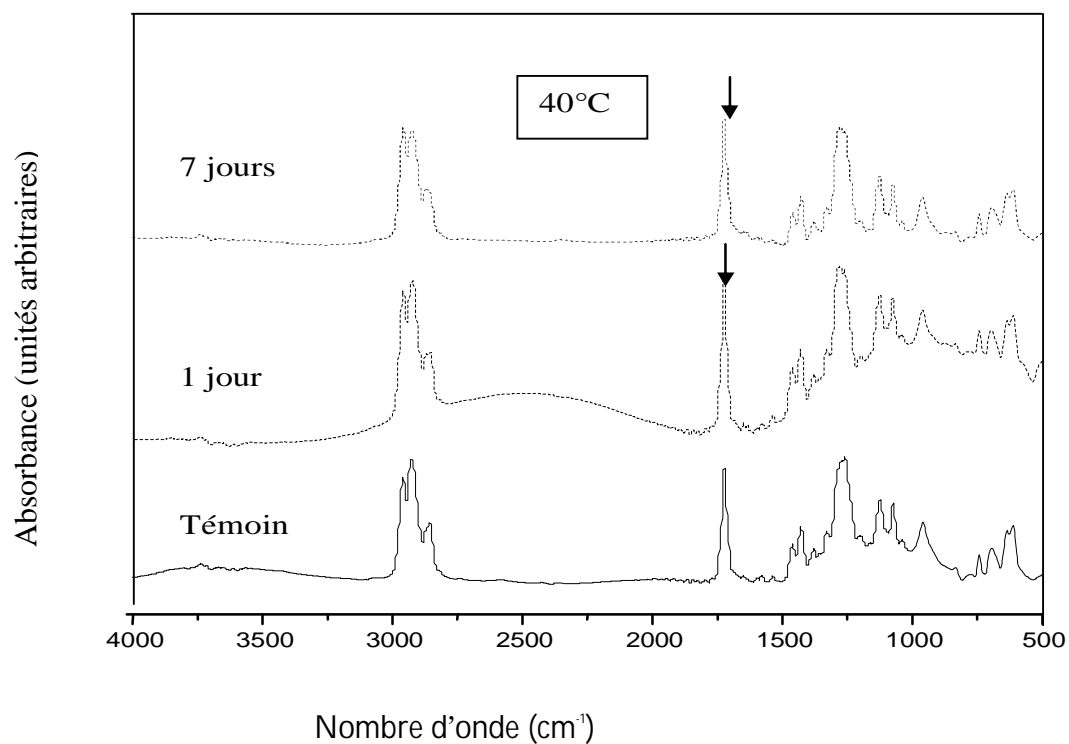
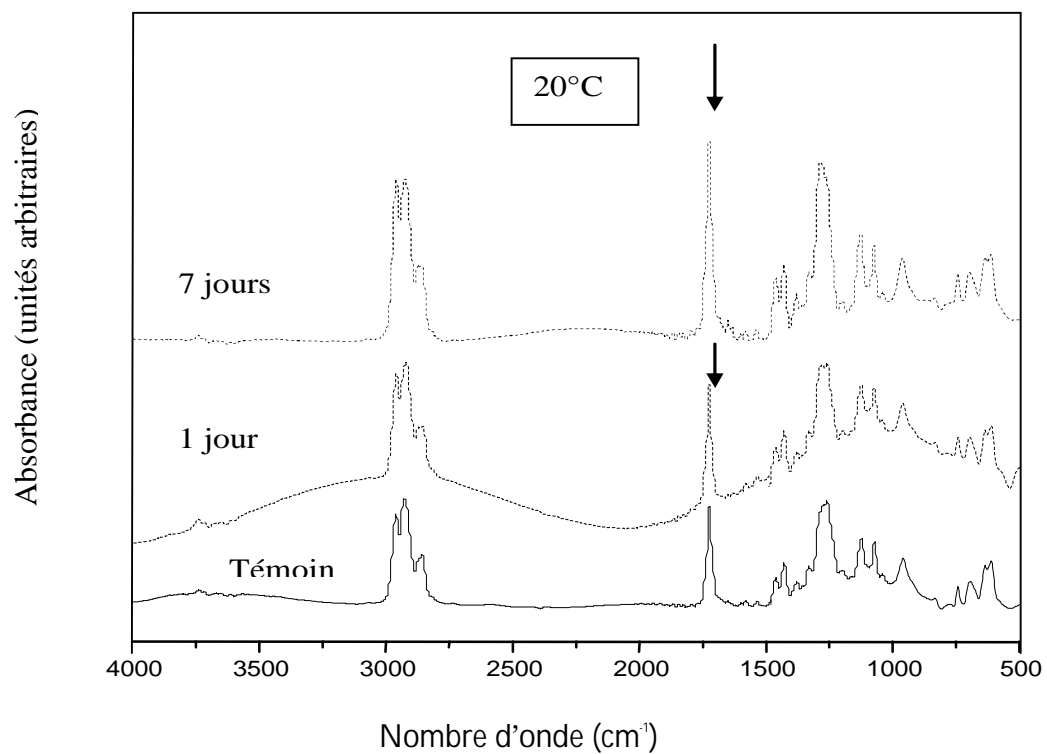


Figure V.18. Spectres infra rouges du PVC après contact avec l'acide nitrique à 20 et 40°C



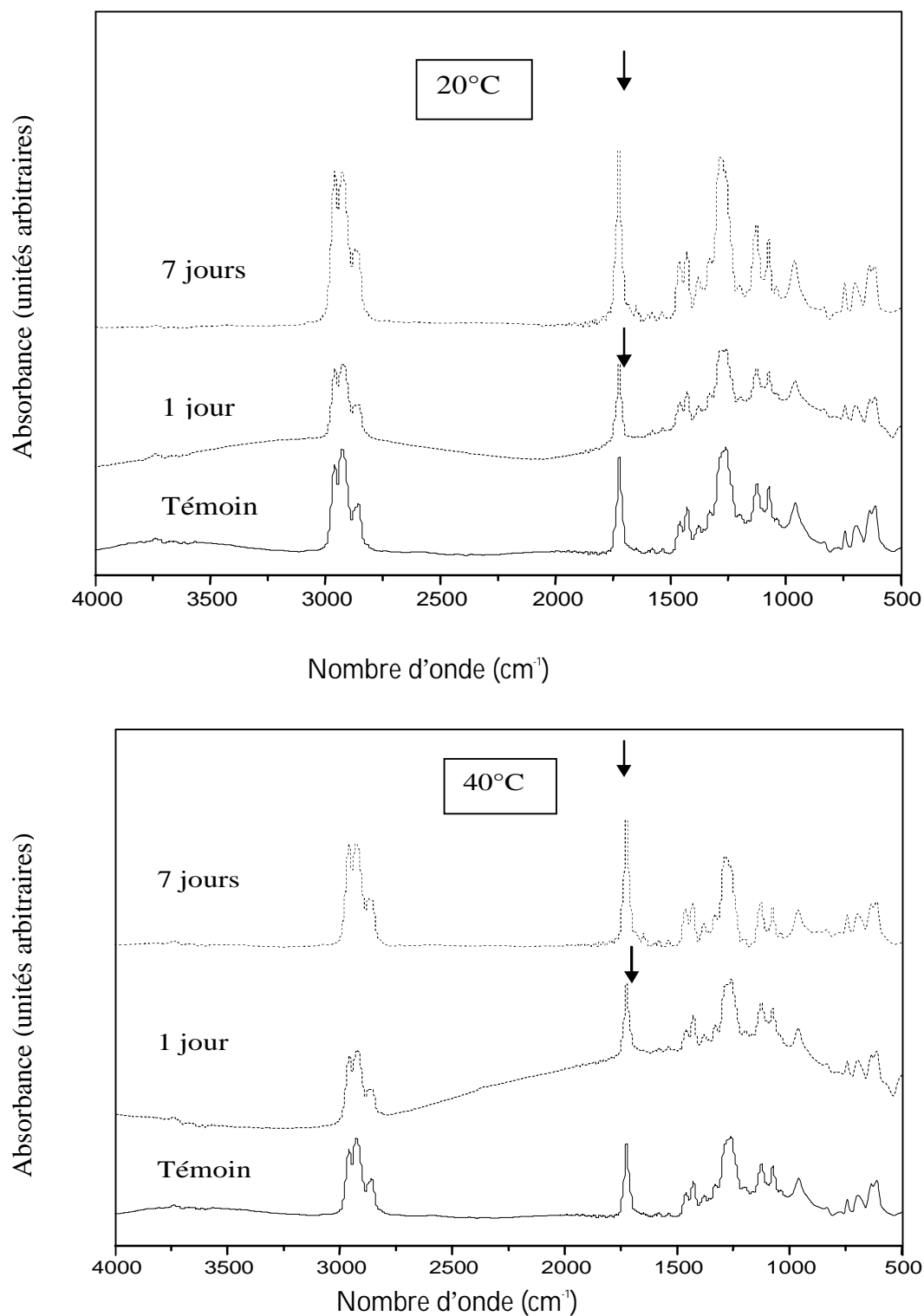


Figure V.19. Spectres infra rouges du PVC après contact avec l'acide sulfurique à 20 et 40

L'évaluation des rapports d'absorbances renseigne semi-quantitativement sur l'évolution des intensités des bandes caractéristiques. Pour cela on prend comme référence la bande à  $1433\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à la liaison  $\text{CH}_2$  dans le PVC et on calcule les rapports des absorbances des bandes mentionnées dans le tableau V.3, par rapport à cette bande. Les tableaux V.4 à V.8 et V.9 à V.13 regroupent, respectivement, les rapports d'absorbances correspondant aux essais à 20 et 40°C.

Tableau V.4. Evaluation du rapport A1730/A1433 à 20°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	1,065	1,065	1,065
Toluène	1,065	0,911	0,889
Acide Nitrique (40%)	1,065	1,058	1,1
Acide Sulfurique (30%)	1,065	1,055	1,237

Tableau V.5. Evaluation du rapport A1670/A1433 à 20°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	1,009	1,009	1,009
Toluène	1,009	0,903	0,868
Acide Nitrique (40%)	1,009	0,935	0,867
Acide Sulfurique (30%)	1,009	0,873	0,827

Tableau V.6. Evaluation du rapport A1560/A1433 à 20°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	0,925	0,925	0,925
Toluène	0,925	0,903	0,888
Acide Nitrique (40%)	0,925	0,900	0,887
Acide Sulfurique (30%)	0,925	0,889	0,878

Tableau V.7. Evaluation du rapport A1470/A1433 à 20°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	0,961	0,9961	0,961
Toluène	0,961	0,923	0,909
Acide Nitrique (40%)	0,961	0,989	0,957
Acide Sulfurique (30%)	0,961	0,949	0,914

Tableau V.8. Evaluation du rapport A1340/A1433 à 20°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	0,987	0,987	0,987
Toluène	0,987	0,96	0,966
Acide Nitrique (40%)	0,987	0,999	0,989
Acide Sulfurique (30%)	0,987	0,979	0,935

Tableau V.9. Evaluation du rapport A1730/A1433 à 40°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	1,065	1,065	1,065
Toluène	1,065	0,878	0,909
Acide Nitrique (40%)	1,065	0,148	1,270
Acide Sulfurique (30%)	1,065	1,083	1,728

Tableau V.10. Evaluation du rapport A1670/A1433 à 40°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	1,009	1,009	1,009
Toluène	1,009	0,884	0,866
Acide Nitrique (40%)	1,009	0,960	0,935
Acide Sulfurique (30%)	1,009	0,932	0,906

Tableau V.11. Evaluation du rapport A1560/A1433 à 40°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	0,925	0,925	0,925
Toluène	0,925	0,906	0,875
Acide Nitrique (40%)	0,925	0,940	0,856
Acide Sulfurique (30%)	0,925	0,928	0,881

Tableau V.12. Evaluation du rapport A1470/A1433 à 40°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	0,961	0,961	0,961
Toluène	0,961	0,939	0,887
Acide Nitrique (40%)	0,961	0,966	0,955
Acide Sulfurique (30%)	0,961	0,998	0,962

Tableau V.13. Evaluation du rapport A1340/A1433 à 40°C

Temps (jours)	0	1	7
Témoin	0,987	0,987	0,987
Toluène	0,987	0,992	0,935
Acide Nitrique (40%)	0,987	0,988	0,966
Acide Sulfurique (30%)	0,987	0,998	0,950

Les résultats obtenus, à 20 et 40°C, montrent que globalement, mis à part le rapport A1730/A1433 correspondant aux milieux acides, ont diminué en fonction du temps de contact avec les agents chimiques. Ce phénomène est remarquable dans le cas des plaques en contact avec le toluène. Cela s'explique par le fait qu'il y a eu une forte diminution de la teneur en

d'additifs suite à leur migration dans les milieux liquides, ce qui est en accord avec la diminution des taux de variation de masse.

Par ailleurs, et dans le cas des acides, il y a eu une augmentation du rapport 1730/1433 qui correspond aux groupements carbonyles C=O qui selon la littérature absorbent dans l'infrarouge entre 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$  [36]. Cette formation des groupements carbonyles est due à la thermo-oxydation des plaques de PVC, sous l'action des acides, ce qui explique l'aspect des plaques qui sont devenues jaunâtres. Ainsi, la formation des groupes carbonyles est responsable de l'augmentation de l'absorption à 1730 $\text{cm}^{-1}$ .

#### V.4.Caractérisation des propriétés mécaniques

##### V.4.1.Dureté

Les tableaux V.14 et V.15 regroupent les duretés des plaques de PVC, en fonction des températures, et des durées d'essai, pour les 3 agents chimiques liquides étudiés.

TableauV.14.Evolution de la dureté shore D en fonction du temps à 20°C

composé	0 jour	1 jour	2 jours	4 jours	7 jours
Toluène	44±0,95	52±0,70	56±0,90	54±0,60	54±0,70
Acide nitrique (40%)	44±0,95	43±0,70	43±0,70	44±0,57	44±0,70
Acide sulfurique (30%)	44±0,95	45±0,70	43±0,70	43±0,70	45±0,00

TableauV.15.évolution de la dureté shore D en fonction du temps à 40°C

composé	0 jour	1 jour	2 jours	4 jours	7 jours
Toluène	44±0,95	51±0,57	55±0,73	55±0,15	56±0,52
Acide nitrique (40%)	44±0,95	43±0,89	43±0,00	43±0,00	44±0,57
Acide sulfurique (30%)	44±0,95	45±0,70	43±0,95	44±0,73	45±0,50

Si on compare les résultats obtenus sur les deux tableaux, on remarque que les duretés des plaques de PVC dans le cas de l'acide nitrique (40%) et de l'acide sulfurique (30%), à 20 et 40°C, n'ont subi que de légers changements comparés à la dureté de la plaque témoin, contrairement aux échantillons ayant été en contact avec le toluène pour lesquels les duretés ont augmenté de façon notable.

Le durcissement des plaques de PVC mises en contact avec le toluène est le résultat de l'extraction du plastifiant par ce dernier.

#### V.4.2.Essai de traction

Les figures V.20, V.21, V.22, V.23, illustrent le comportement en traction de la formulation étudiée, sous l'action du toluène, de l'acide nitrique (40%), et de l'acide sulfurique (30%), en fonction du temps à 20 et 40°C, ainsi que le comportement de l'échantillon témoin.

##### V.4.2.1.Allongement à la rupture

Les allongements à la rupture de nos échantillons à 20 et 40°C, sont représentés sur les figures V.20 et V.21, respectivement.

Les résultats obtenus pour les deux températures considérées montrent que les allongements à la rupture des éprouvettes testées, dans le cas de l'acide nitrique (40%) et de l'acide sulfurique (30%) ont faiblement diminué par rapport à l'éprouvette témoin du début de l'essai.

Cette diminution est liée aux coupures des chaînes macromoléculaires. Par contre dans le cas toluène la diminution de l'allongement à la rupture est plus importante. Ce résultat confirme qu'il y a eu migration du plastifiant, d'où l'augmentation de la cohésion entre les chaînes et diminution de l'allongement à la rupture.

## V.4.2.2. Contrainte à la rupture

Les contraintes à la rupture de nos échantillons en fonction du temps à 20 et 40°C sont représentées sur les figures V.22, et V.23 respectivement.

Les variations des contraintes à la rupture sont similaires à celles des allongements à la rupture et elles sont dues aux mêmes phénomènes cités ci-dessus.

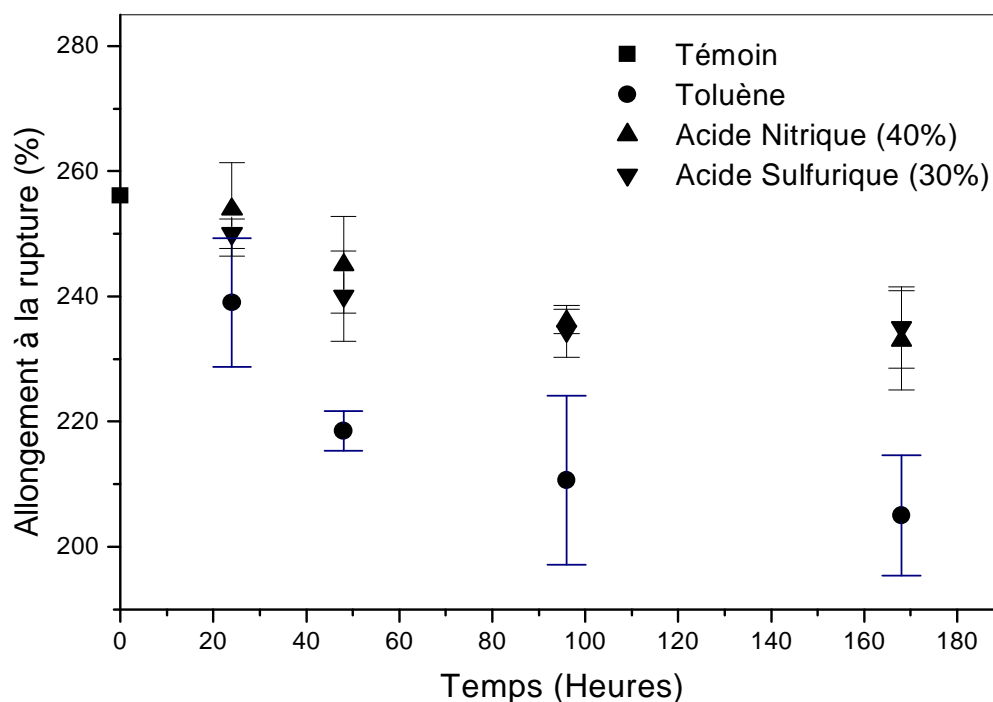


Figure.V.20. Evolution de l'allongement à la rupture des échantillons de PVC vieillis, en fonction du temps à 20°C

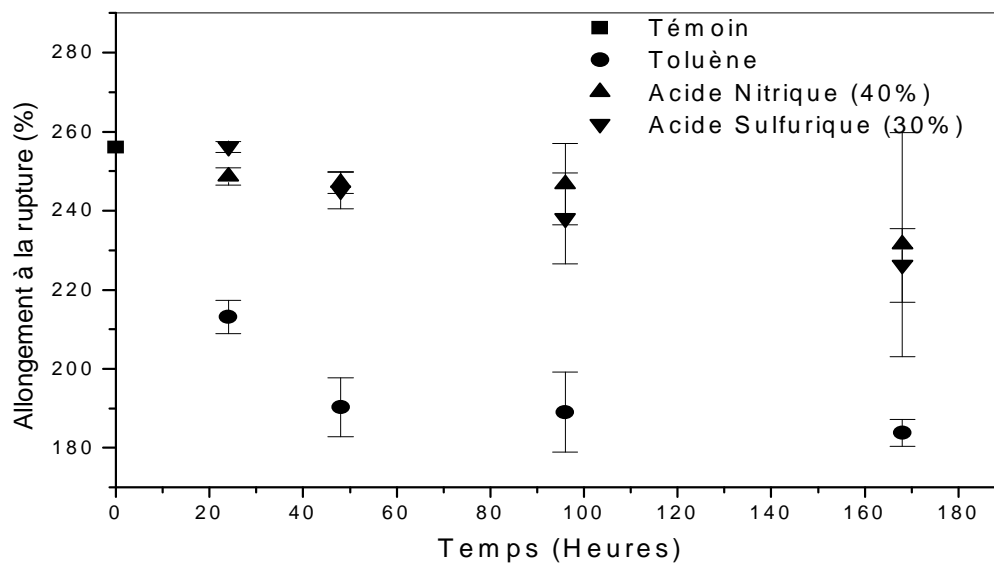


Figure V.21. Evolution de l'allongement à la rupture des échantillons de PVC vieillis, en fonction du temps à 40°C

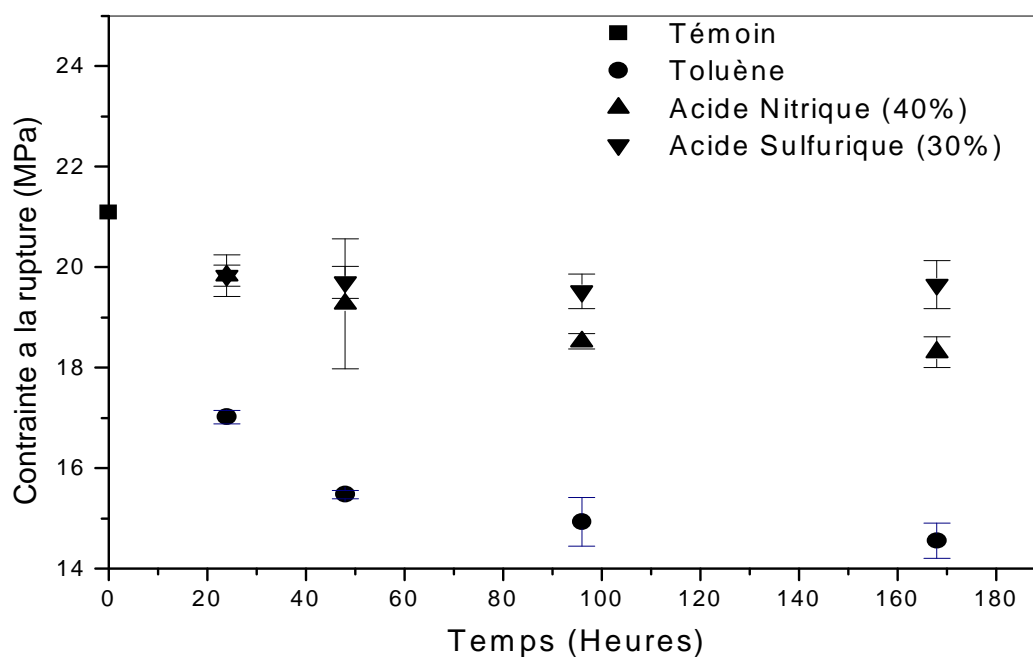


Figure V.22. Evolution de la contrainte à la rupture des échantillons de PVC vieillis, en fonction du temps à 20°C



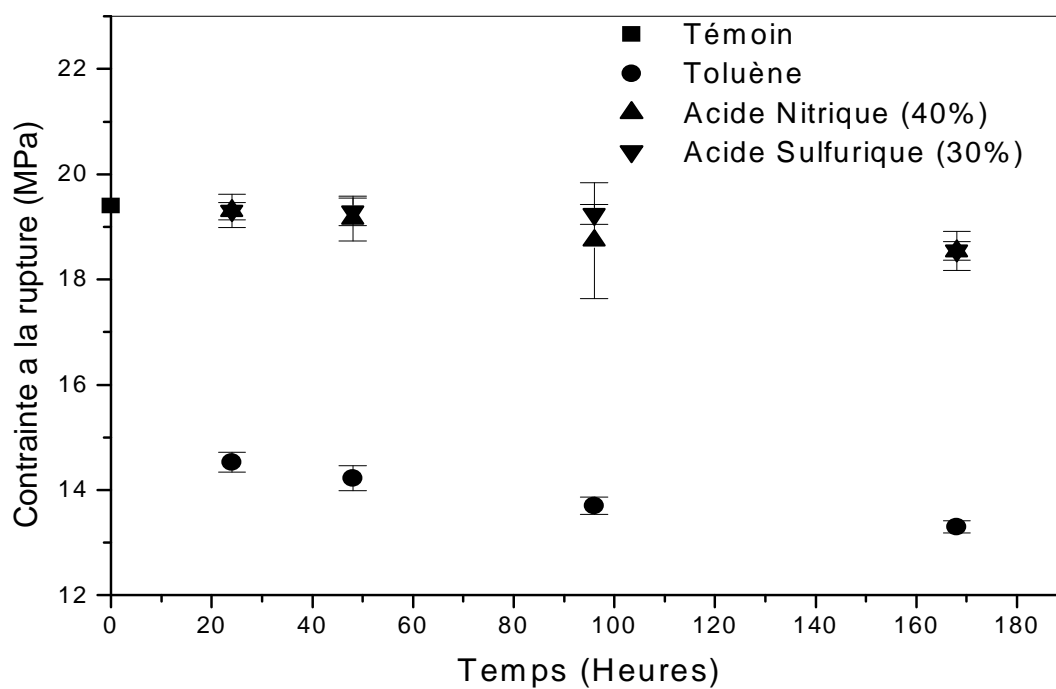


Figure V.23. Evolution de la contrainte à la rupture des échantillons de pvc vieilli, en fonction du temps à 40°C

---

---

# *Conclusion générale*

---

---

La ligne directrice de ce travail a été de déterminer la résistance du PVC souple contenant 40% de plastifiant stabilisé à l'huile de tournesol époxydée à certains agents chimiques choisis selon la norme Française T51-029 à 20 et 40°C pendant 7 jours.

Les trois milieux choisis pour cette étude sont le toluène, l'acide nitrique (40%) et l'acide sulfurique (30%).

La caractérisation des propriétés des plaques de PVC prélevées au bout de 1 jour, 2 jours, 4 et 7 jours a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- L'étude de la variation de masse a permis de mettre en évidence le phénomène d'interaction entre le PVC et les agents chimique considérés, qui se manifeste par une absorption des liquides par les plaques de PVC qui conduit à l'augmentation de leurs masses, favorisant ainsi la migration des additifs dans ces milieux liquides, qui à été observée après le séchage à l'étuve.
- Les masses volumiques des échantillons de PVC sont demeurées pratiquement constantes après contact avec les acides, mais ont augmenté après contact avec le toluène.
- La microscopie électronique à balayage a permis de montrer le phénomène de pénétration des liquides dans les plaques de PVC suite à l'observation des gouttes dans les échantillons surtout dans le cas du toluène.
- La spectroscopie UV-visible a montré la présence de trois maxima d'absorption liés à la présence des deux additifs HTE et DOP qui masquent les bandes d'absorption des polyènes conjugués, mais dont l'intensité diminue en fonction du temps de contact, ce qui dénote leur migration dans les agents chimiques étudiés.
- La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier a permis de suivre l'évolution des teneurs en d'additifs dans les échantillons de PVC par calcul des rapports d'absorbances, ce dernier a montré une diminution du taux de plastifiant et d'HTE dans le cas du toluène, suite à la diminution du rapport 1730/1433. Par contre dans le cas des acides ce même rapport a subi une augmentation qui est liée à la formation des groupements carbonyles dus à l'oxydation du PVC.

- Les duretés des plaques de PVC sont restées pratiquement constantes dans le cas des acides, mais ont augmenté dans le cas du toluène suite à la migration du plastifiant.
- Les essais de traction ont montré une diminution de la contrainte et de l'allongement à la rupture due aux coupures de chaînes liées à la thermo-oxydation dans le cas des acides et à la migration du plastifiant dans le cas du toluène.

Cette étude qui a été réalisée dans le but de déterminer la résistance du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée aux agents chimiques a montré que ce matériau est sensible aux hydrocarbures aromatiques, à l'acide nitrique (40%) et à l'acide sulfurique (30%).

Aussi, le travail effectué peut être complété par le même type d'étude mais avec d'autres concentrations et d'autres agents chimiques.

La connaissance des contraintes imposées par l'environnement et de la réponse des matériaux lors des essais prévisionnels en laboratoire permet de connaître leur aptitude à satisfaire un usage donné dans des conditions de service données, d'où l'importance de ce type d'essais.

---

---

# *Bibliographie*

---

---

- [1] – **A.G.Stifano, S.P.Milano**, « Nouveau dictionnaire des matières plastiques, Metal Mecanica Plast-SPA, Milano (1979)
- [2]- Livre vert « problèmes environnementaux du pvc », Commission des Communautés européennes COM (2000)
- [3]- **M.T.Benaniba**, « Epoxydation de l’huile de tournesol et application à la stabilisation du PVC », Thèse de doctorat d’état, Université de Setif (2003)
- [4]-**M.T.Benaniba, N.Belhaneche-Bensemra, G.Gelbard**, «Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates », Polym.Degrad & Stab, n<sup>o</sup> 82, 245-249 (2003)
- [5]-**M.T.Benaniba**, « Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC», Polym.Degr & Stab, n<sup>o</sup> 74,pp 501-505 (2001)
- [6]-**M.O.Boussoum**, « Etude d’interaction contenant -contenu dans le cas de PVC stabilisée par l’huile de tournesol époxydée », Mémoire de projet de fin d’étude, Ecole Nationale Polytechnique (2003)
- [7]-**D.Atek**, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l’huile de tournesol époxydée», Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2002)
- [8]-**N.Lardjane**, « Caractérisation et étude d’impacte de nouvelles formulation à base de polychlorure de vinyle », Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2005)
- [9]-**N.Ouazene**, « Etude de l’influence des polluants atmosphériques sur le vieillissement du PVC rigide dans le domaine du bâtiment », Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique (1999)
- [10]-**N.Gallouze**, « Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l’huile de tournesol époxydée sous l’action de la pollution atmosphérique », Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2004)
- [11]-**J-L.Gardette, J.Lemeire**, « photothermal and thermal oxydations of rigid, plasticised and pigmented poly (vinylchloride) », Polym.Degrad & Stab 34, pp 135-167 (1991)
- [12] – Norme Française T51-029, « matières plastiques : détermination de la résistance aux agents chimiques » (1974)
- [13]- **D.Ausseur**, « Polychlorure de vinyle », Techniques de l’ingénieur, AM3325, pp 1-13 (2002)
- [14]- **A.Blaga**, « les matières plastiques », conseil national de recherche, Canada (1975)

- [15]- **H.Gibello**, « le polychlorure de vinyle et ces polymères », Paris (1959)
- [16]-**J.Gossot**, « les matières plastiques, fabrication technologie », Bordas, Paris (1977)
- [17]- **K.Weissernel, H.J.Harpe**, « chimie organique industrielle », Masson, Paris, (1981)
- [18]-**M.Fontanille, Y.Gnanou** , « chimie et physico-chimie des polymères », Dunod, Belgique (2005)
- [19]- **J.P.Arlie**, « Les thermoplastiques de grand tonnage », Technip, paris (1977)
- [20]- **S.GiRois**, « Stabilisation du PVC », Techniques de l'ingénieur, AM3233, pp1-9
- [21]- **A.Blaga**, « Les thermoplastiques », conseil national de recherche, Canada (1975)
- [22]-**J.P.Trotignon, M.Piperaud, J.Verdu, A.Dobrazynski**, « Précis de matières plastiques : structure, propriétés, mise en œuvre », Paris (1984)
- [23]- Encyclopédie Universalis (2002)
- [24]-Tableau de résistance du PVC à partir de : <http://www.tuyauxcoveca.com/references.php>
- [25]-**M.Reyne**, « les plastiques, polymères, transformation et application », Hermès, paris (1991)
- [26]-**DG.Miles, J.H.Briston**, « Technologies des polymères », Dunod, Paris, (1968)
- [27]-**P.Dubois**, « Plastiques modernes », TII, Masson et Cie, Paris, (1963)
- [28]- **J.Verdu**, « Différents type de vieillissement chimique des plastiques », Techniques de l'ingénieur, AM3152, pp 1-14 (2002)
- [29]- **B.Fayolle, J.Verdu**, « Vieillissement physique des matériaux polymères », Techniques de l'ingénieur, AM3150, pp 1-18 (2005)
- [30]-**A.Dessarthe**, « Introduction aux plastiques et composites en mécanique », Techniques de l'ingénieur, B5170, pp 1-18 (1996)
- [31]-**J.Verdu**, « Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux », Techniques de l'ingénieur, AM3151, pp 1-14 (2002)
- [32]- Norme Française NF T51-109, « plastique : détermination de la dureté A ou D » (1981)
- [33]- **Encyclopédie Wikipédia**, (2007)
- [34]- Norme Française T51-034, « Plastique : détermination des caractéristiques en traction », (1981)
- [35]- **J.L. Gardette**, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », Technique de l'ingénieur, AM3271, pp1-14, (2003)
- [36]-**M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh**, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Masson, Paris (1997)

- [37]- Biophy Research « spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier » (2007)
- [38]- **F. Maurice, L.Meny. R.Tixier**, « microscope électronique à bakayage », Ecole d'été de St -martin d'Hers, (1978)
- [39]- **D.Bertrand, E.Dufour**, « La spectroscopie infra rouge et ses applications analytiques », Dunod, Londres, Paris, New York, (2006)
- [40]- Norme ISO 868-1978 (F), « Détermination de la dureté par pénétration au moyen d'un duromètre de type Shore D», (1991)
- [41]-**Catel, MO7.4-16**, «mode opératoire d'utilisation de la machine d'essai des matériaux type 2.5KN »
- [42]-**M.Aydi**, «Choix d'un milieu simulateur pour l'étude de la migration spécifique », Mémoire de projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique (2005)



---

---

# *Annexe*

---

---

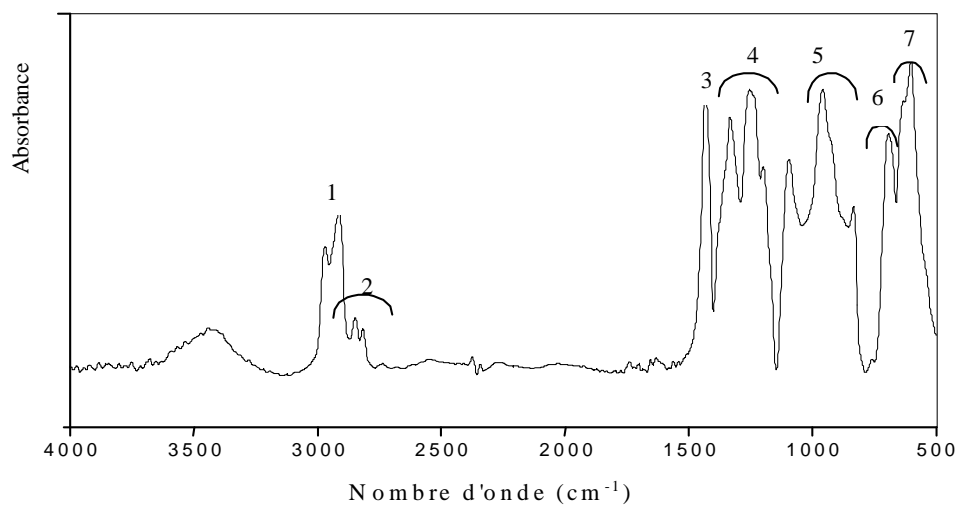


Figure 1. Spectre infra rouge de la résine de PVC

Tableau 1. Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PVC

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2970	Elongation des - CH -
2	2935 - 2850	Elongation des CH <sub>2</sub>
3	1432	Déformation des CH <sub>2</sub>
4	1350 - 1297	Déformation des CH <sub>2</sub>
5	1260 - 1200	Déformation des C-H
6	970 - 830	Déformation des CH <sub>2</sub>
7	770 - 540	Elongation des C - Cl

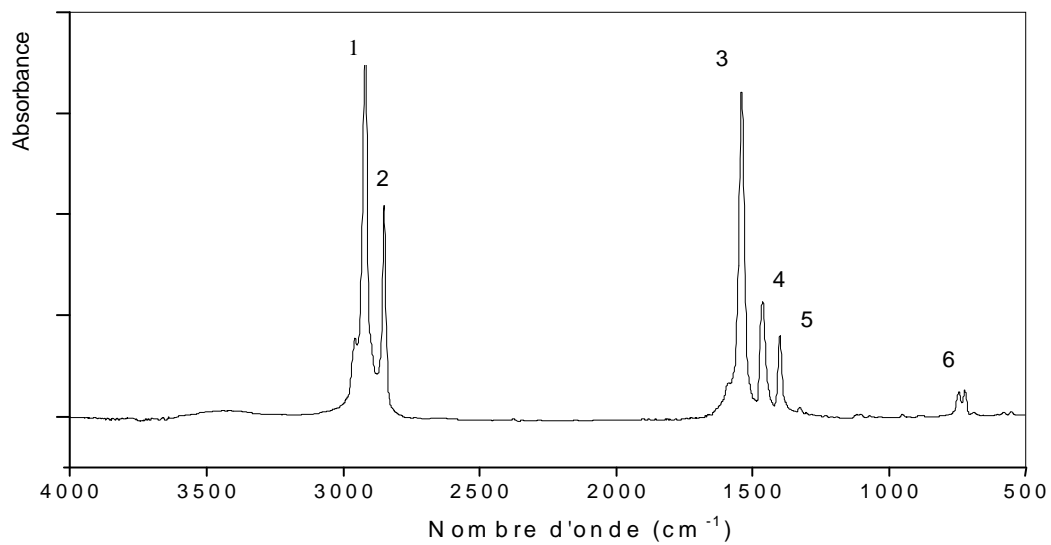


Figure 2. Spectre infra rouge de stéarate de zinc

Tableau 2. Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de stéarate de Zn

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2956	C - H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1539	COO (ester)
4	1461	
5	1326	H - C - H (méthyle, méthylène)
6	722	
		(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3

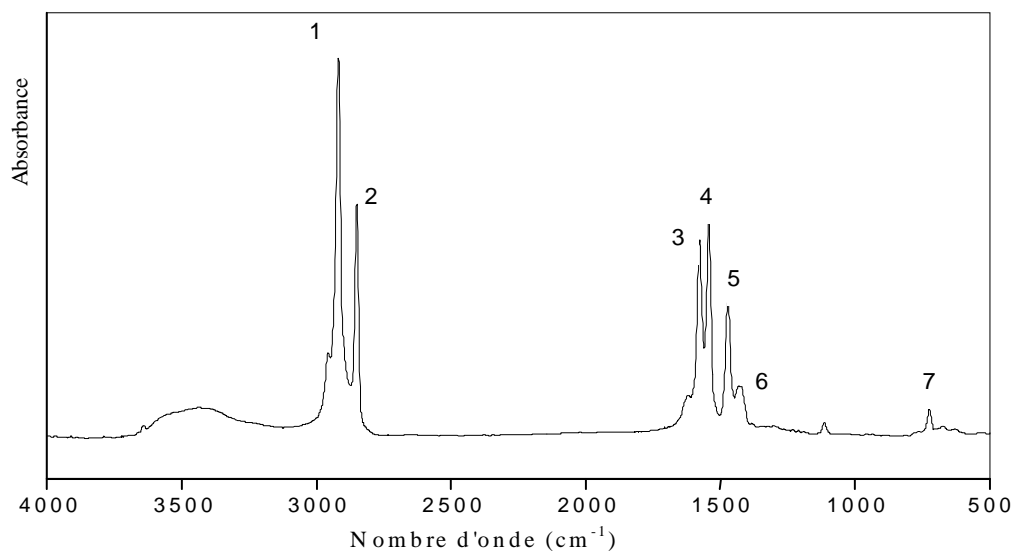


Figure 3. Spectre infra rouge de stéarate de calcium

Tableau 3. Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de stéarate de Ca

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2918	C - H (méthyle, méthylène)
2	2850	
3	1577	COO (ester)
4	1542	
5	1471	
6	1461	H - C - H (méthyle, méthylène)
7	722	

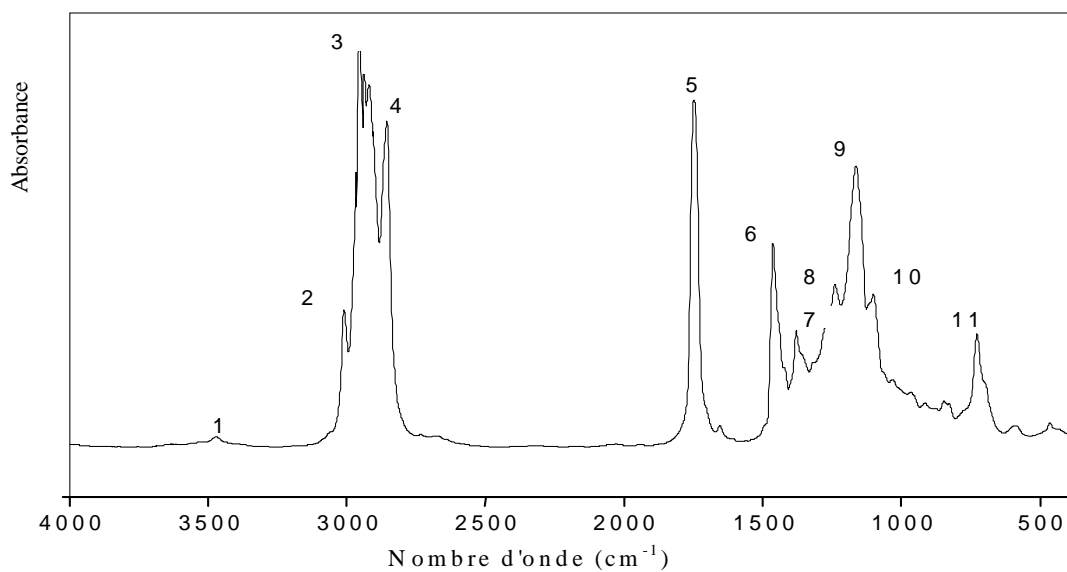
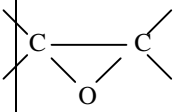


Figure 4. Spectre infra rouge de l'huile de tournesol époxydée

Tableau 4. Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'HTE

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	3468	- C = O (ester)
2	3008	- CH époxyde, = C - H (Cis)
3	2919	- CH -
4	2855	- CH -
5	1738	C = O (ester)
6	1461	-CH <sub>2</sub> - (méthylène)
7	1378	- CH <sub>3</sub> (méthyle)
8	1238	-C - O (époxyde), - CH <sub>2</sub> -
9	1163	- C - O (ester), - CH <sub>2</sub> -
10	1101	- C - O
11	726	 , (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , - HC = CH - (Cis).

La structure chimique du di-octyl-phthalate est représentée ci après :

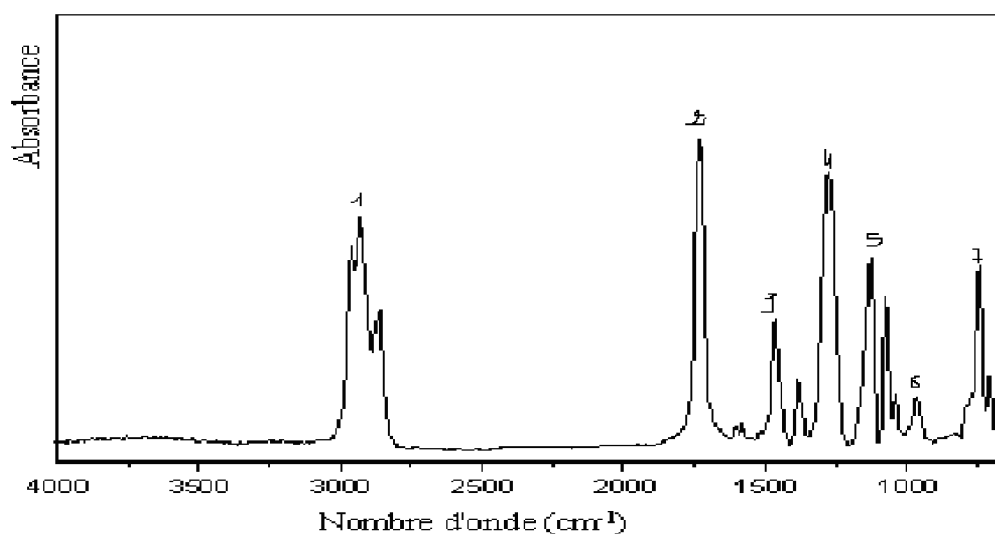
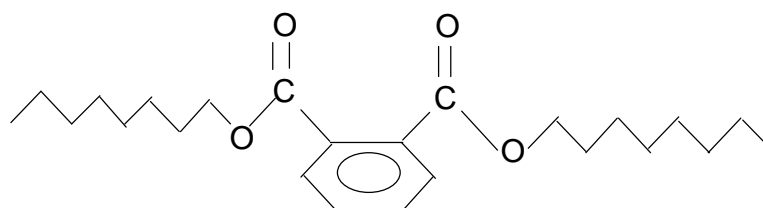


Figure 5. Spectre infra rouge de DOP

Tableau 5. Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du DOP

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2926-2859	Vibration d'élongation C-H et O-H
2	1729	Vibration C=O
3	1461-1380	Vibration de déformation C-H et O-H
4	1271	Vibration d'élongation C-O (fonction acide)
5	1126	Vibration d'élongation C-O (acide secondaire)
6	962	Vibration de déformation CH=CH <sub>2</sub>
7	741	Vibration de déformation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> n>4, -CH=CH-(cis)

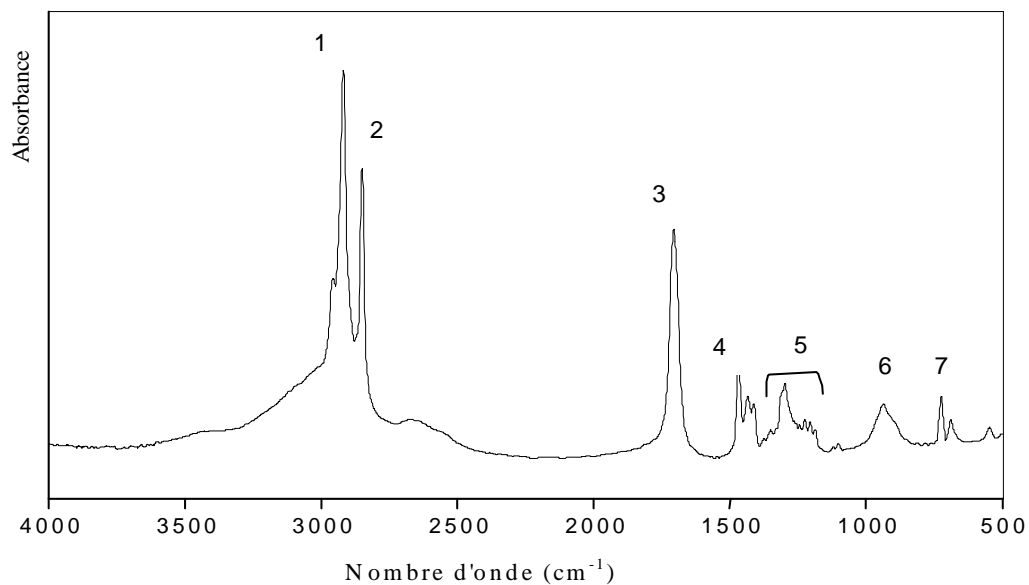


Figure 6. Spectre infra rouge de l'acide stéarique

Tableau 6. Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'acide stéarique

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2956	OH
2	2919	C - H
3	1706	C = O (acide dimère)
4	1468	C - O, O - H
5	1432	C-H <sub>2</sub> (chaîne aliphatique)
6	936	O - H
7	724	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3

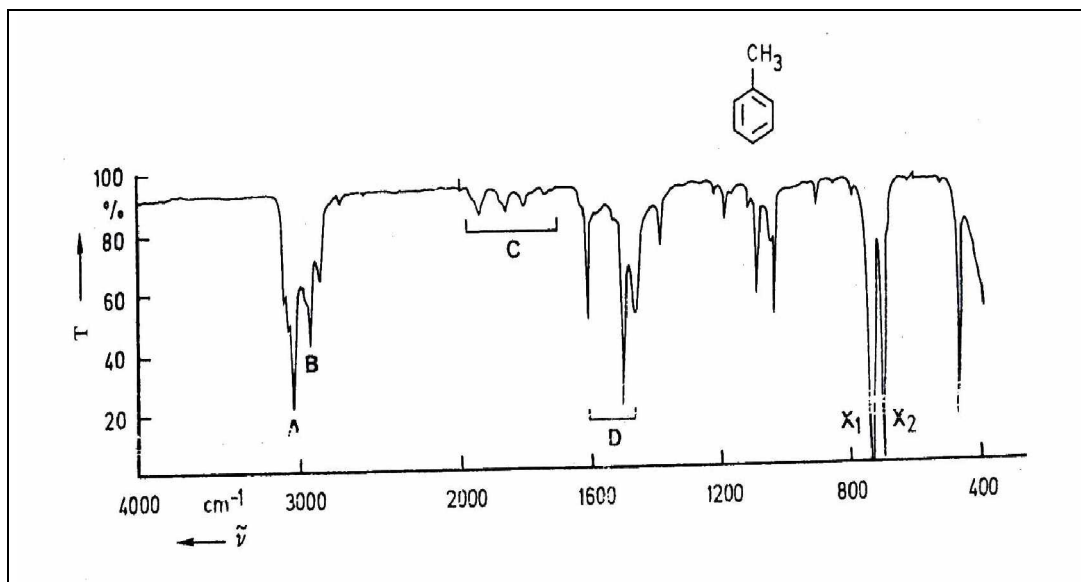


Figure 7. Spectre infra rouge du toluène

Tableau 7. Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du toluène

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
A	3100	Vibration d'élongation de (C-H) aromatique
B	2960	Vibration d'élongation de (C-H) aliphatique
C	1700-1900	Vibrations harmoniques et de combinaisons des cycles aromatiques
D	1450-1600	Vibrations d'élongation de (C=C) des composés aromatiques
X <sub>1</sub>	730	Cycle aromatique monosubstitué (5 atomes de H voisins) ; vibration de déformation de H
X <sub>2</sub>	695	Vibration de déformation de cycle



## ملخص

مضمون هذا البحث يتمثل في تعيين مقاومة مادة (PVC) ، اللين المستقر بزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا ، للمواد الكيميائية التالية تاليون، حمض الأزوت (40%)، وحمض الكبريت (30%) لهذا الغرض تم غطس صفائح مادة (PVC) في المواد الكيميائية في درجتي الحرارة 20°م و40°م، لمدة 7 أيام، تم أخذ عينات لمدة يوم، يومين 4 أيام و7 أيام. في البداية تم دراسة تغيرات كتلة الصفائح، كما تم حساب كثافة (PVC). و عينات في المجهر الالكتروني. تغيرات البنية تم تتبعها باستعمال وسائل التحليل الطيفية تحت الحمراء و فوق البنفسجي – المرئي وبعدها، تتبع تغيرات الخصائص الميكانيكية، بدلالة الزمن، باستعمال تجارب الجر و الصلابة. النتائج المحصل عليها، بينت أنه في حالة التفاعلات مع تاليون، حمض الأزوت و حمض الكبريت هناك انخفاض في الخصائص.

## كلمات مفاتيح

PVC ، زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، مواد كيميائية، خصائص ميكانيكية، خصائص فيزيائية، وسائل التحليل الطيفية

## Ré

Ce travail consiste à tester la résistance du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée vis-à-vis de certains agents chimiques tels que le toluène, l'acide nitrique (40%), et l'acide sulfurique (30%). Pour cela, les éprouvettes de PVC ont été immergées dans ces agents chimiques à 20 et 40°C pendant 7 jours. Des prélèvements ont été effectués au bout de 1 jour, 2 jours, 4 jours, 7 jours et caractérisés. Une analyse préliminaire basée sur la variation de masse a été effectuée. Les masses volumiques ont été mesurées et la morphologie des éprouvettes analysée. Les modifications structurales ont été suivies par spectroscopies infra rouge à transformée de Fourier et UV-visible. Enfin, l'évolution des propriétés mécaniques (essai de traction et dureté) a été suivie en fonction du temps de contact avec les agents chimiques.

Les résultats obtenus montrent que le matériau étudié est sensible aux trois agents chimiques considérés

## Mots clés

PVC, huile de tournesol époxydée, agents chimiques, propriétés mécaniques, propriétés physico-chimiques, analyses spectroscopiques.

## Abstract

The aim of this work is to study the resistance of PVC stabilized with epoxidized sunflower oil to chemical agents. For that purpose, toluene, nitric acid (40%), and sulphuric acid (30%), are chosen. The sheets of PVC were put in touch with chemical agents at 20°, and 40° C for 7 days, the samples were taken off after 1 day, 2 days, 4 days and 7 days.

The preliminary study was based on the mass variation of the PVC sheets. The densities were measured and the morphology of the samples was analysed. The structural modifications were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-visible spectroscopy. The evolution of mechanical properties (tensile test, Shore D hardness), was followed as a function of the time of touch.

The obtained results show the sensitivity of the studied material to the three chemical agents considered.

## Keywords

PVC, epoxidized sunflower, chemical agents, mechanical properties, physicochemical properties, spectroscopic analysis.

















