

M0042/99

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

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement

Thèse de Magister
En génie de l'environnement

Présentée par: N. OUAZENE

Thème

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ETUDE DE L'INFLUENCE DES POLLUANTS
ATMOSPHERIQUES SUR LE VIEILLISSEMENT DU PVC
RIGIDE UTILISE DANS LE DOMAINE DU BATIMENT

Soutenue publiquement le 05/10/1999 devant le jury suivant :

- | | | |
|--------------|---------------|---------------------------------------|
| Président: | R. KERBACHI | Professeur, ENP. |
| Rapporteur: | N. BELHANECHÉ | Maître de conférences, ENP. |
| Examineurs : | A. BOUBAKEUR | Maître de conférences, ENP. |
| | K. MOUSSAOUI | Maître de conférences, ENP. |
| | S. LAMOURI | Docteur d'université, EMP. |
| Invités: | R KHAILI | ex ENICAB, Gué de Constantine, CABEL. |
| | M. HACHEMI | ENPC, Sétif. |

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

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement

Thèse de Magister

En génie de l'environnement

Présentée par: N. OUAZENE

Thème

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**ETUDE DE L'INFLUENCE DES POLLUANTS
ATMOSPHERIQUES SUR LE VIEILLISSEMENT DU PVC
RIGIDE UTILISE DANS LE DOMAINE DU BATIMENT**

Soutenue publiquement le 05/10 / 1999 devant le jury suivant :

Président:	R. KERBACHI	Professeur, ENP.
Rapporteur:	N. BELHANECHÉ	Maître de conférences, ENP.
Examineurs :	A. BOUBAKEUR K. MOUSSAOUI S. LAMOURI	Maître de conférences, ENP. Maître de conférences, ENP. Docteur d'université, EMP.
Invités:	R. KHAILI M. HACHEMI	ex ENICAB, Gué de Constantine, CABEL. ENPC, Sétif.

تتناول هذه الأطروحة دراسة التزيم الطبيعي لمادة (PVC) الصلب المنتج من طرف وحدة " هضاب PVC" التابعة للمؤسسة الوطنية للبلستيك والمطاط (ENPC) في سطيف، والممتعمل في مجال البناء. تم إخضاع عينات من هذه المادة للعوامل الطبيعية الخارجية لمدة 24 شهرا على مستوى ثلاث محطات بالجزائر العاصمة حيث نسبة التلوث الجوي [فحوم هيدروجينية، أوزون، أوكسيد الأزوت] معروفة. تتبعا مستوى تغير هذه المادة بدراسة الخصائص الميكانيكية باستعمال تجارب الجر والصلابة والخصائص الكيميائية باستعمال وسائل التحليل الطيفية تحت الأحمر (IRTF) وفوق البنفسجي-المرئي. النتائج المحصل عليها تجريبيا أظهرت تناقص طفيف في خاصية الطغظ والتمدد عند الكسر، أما خاصية الصلابة بقيت ثابتة والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية-المرئية أظهرت بروز مجموعات كاربونيل، هيدروبيروكسيد، وبوليان وهذا منذ الشهور الأولى للتزيم على مستوى المحطات الثلاثة.

من جهة أخرى تم القيام بتجارب تزيم اصطناعي في المخبر.

كلمات مفتاح

[PVC] ، ملوثات جوية، تزيم طبيعي، تزيم اصطناعي، خصائص ميكانيكية، كاربونيل، هيدروبيروكسيد، بوليان.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude du vieillissement naturel du polychlorure de vinyle (PVC) rigide fabriqué par l'unité « Hidhab PVC » de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) de Setif et utilisé dans le domaine du bâtiment.

Les profilés à base de PVC ont été exposés à ALGER durant 24 mois au niveau de trois sites où les teneurs en polluants atmosphériques (NO_x , O_3 , hydrocarbures) sont connues. Les prélèvements ont été effectués tous les trois mois.

L'évolution des propriétés mécaniques a été suivie par les essais de traction et de dureté tandis que les modifications de structure du polymère ont été suivies par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et UV-visible.

Les résultats ont montré une légère chute de l'allongement et de la résistance à la rupture alors que la dureté du matériau est restée pratiquement constante. L'infrarouge et l'UV-visible ont permis de mettre en évidence l'apparition de structures chimiques dues à la dégradation du polymère

(Groupements carbonyles, hydroperoxydes et polyènes) et cela dès les premiers mois d'exposition au niveau des trois sites.

Par ailleurs des essais de vieillissement artificiel ont également été effectués dans des enceintes au laboratoire.

Mots clés :

Polychlorure de vinyle (PVC), polluants atmosphériques, vieillissement naturel, vieillissement artificiel, propriétés mécaniques, groupements carbonyles, hydroperoxydes et polyènes.

Abstract :

The aim of this work is to study the natural ageing of rigid polyvinyl chloride (PVC) manufactured by « Hidhab PVC » unit of (ENPC) of Setif and used in building domain.

The PVC bars have been exposed in Algiers for 24 months in three sites where the concentration of atmospheric pollutants (NO_x , O_3 , hydrocarbons) are known.

Samples were taken every three months. The evolution of mechanical properties was followed by tensile and hardness tests whereas the structure modification of the polymer was followed by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-visible spectroscopy.

The results have shown a little drop in elongation at break and stress at break whereas hardness remains practically constant.

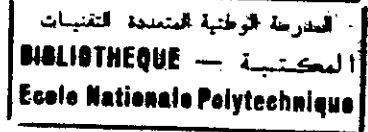
IR and UV - visible analysis have shown apparition of chemical structures due to the polymer degradation (carbonyl, hydroperoxyde groups and polyenes) starting from the first months of exposure in the three sites.

On the other hand artificial ageing tests have been conducted.

Keys words :

Polyvinyl chloride (PVC), Atmospheric pollutants, Natural ageing, Artificial ageing, Mechanical properties, Carbonyl, Hydroperoxyde, Polyenes.

AVANT - PROPOS



Avant de présenter ce modeste travail réalisé sous la direction de MADAME N. BELHANECHÉ maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance, et qu'elle veuille bien accepter l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour la bienveillance avec laquelle elle a guidé ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement, Monsieur R. KERBACHI Professeur à l'Ecole Nationale polytechnique, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Madame K. MOUSSAOUI, maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, à Monsieur A. BOUBAKEUR maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique et à Monsieur S. LAMOURI, Chargé de Cours et chef du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'Ecole Militaire Polytechnique, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. HACHEMI, Chef du Département Qualité de l'unité « HIDHAB PVC » de Sétif ainsi qu'à Monsieur R. KHAILI, Directeur de la qualité à l'Entreprise Nationale des Industries du Câble de Gué de Constantine pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'invités.

Cette thèse a été réalisée avec la précieuse collaboration de l'Entreprise Nationale des Industries du Câble et de l'Ecole Militaire Polytechnique. Qu'il me soit permis d'adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur R. KHAILI, ainsi qu'à tout le personnel du Laboratoire de Chimie auquel j'exprime toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il m'a accordée.

J'exprime également mes plus vifs remerciements à Messieurs S. LAMOURI et A. DJENET, Chargés de Cours à l'Ecole Militaire Polytechnique, pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée pour la réalisation des analyses spectrales.

Qu'il me soit permis également de remercier Monsieur A. BOUSBAA, technicien à l'Entreprise de Rénovation du Matériel Aéronautique, pour sa précieuse contribution à la préparation des éprouvettes destinées aux essais mécaniques.

SOMMAIRE



Introduction.....	01
CHAPITRE I Généralités sur le PVC	
I . 1 Historique.....	03
I . 2 Synthèse du monomère	03
I . 2 . 1 Obtention à partir de l'acétylène	03
I.2.2 Obtention à partir de l'éthylène.....	03
I . 3 Mécanisme de polymérisation du chlorure de vinyle.....	04
I . 4 Procédés de polymérisation	05
I . 4 . 1 Polymérisation en solution.....	05
I . 4 . 2 Polymérisation en masse	05
I . 4 . 3 Polymérisation en émulsion	05
I . 4 . 4 Polymérisation en suspension	05
I . 5 Mise en œuvre du PVC	06
I . 5 . 1 Stabilisants.....	06
I . 5 . 2 Lubrifiants	09
I . 5 . 3 Charges.....	10
I . 5 . 4 Plastifiants.....	10
I . 5 . 5 Colorants et pigments.....	11
I . 6 Propriétés du PVC	11
I . 6 . 1 Propriétés physiques	11
I . 6 . 2 Propriétés mécaniques.....	11
I . 6 . 3 Propriétés chimiques	12
I . 7 Applications du PVC	12
CHAPITRE II Le vieillissement des polymères	
II . 1 Généralités	14
II . 2 Facteurs internes de dégradation	14
II . 2 . 1 La structure chimique	14
II . 2 . 2 La composition du polymère	15
II . 2 . 3 Autres paramètres internes.....	15
II . 3 Facteurs externes de dégradation.....	15
II . 3 . 1 Les radiations UV	16
II . 3 . 2 L'oxygène	17
II . 3 . 3 La température	18
II . 3 . 4 Les polluants atmosphériques	18
II . 3 . 4 . 1 Action des particules solides	18
II . 3 . 4 . 2 Action des oxydes de soufre	19
II . 3 . 4 . 3 Action des oxydes d'azote	19

II .3 .4 .4 Action des hydrocarbures	20
II .3 .4 .5 Action des oxydants photochimiques	21
II .3 .5 Autres facteurs de dégradation	22
II .3 .5 .1 Action de l'eau	22
II .3 .5 .2 Action des agents mécaniques	22
II .4 Classification des réactions de dégradation	23
II .4 .1 Réactions de chaîne principale	23
II .4 .2 Réactions de structure	23
II .5 Prévision du vieillissement	24
II .5 .1 Choix des matériaux	24
II .5 .2 Essais prévisionnels	25
II .5 .2 .1 Vieillesse accéléré	25
II .5 .2 .2 Vieillesse naturel	25

CHAPITRE III La photodégradation du PVC

III .1 Introduction	27
III .2 Absorption de la lumière	27
III .3 Photodégradation non oxydante du PVC	29
III .3 .1 photonisation	29
III .3 .1 .1 Instauration	30
III .3 .1 .2 Groupes carbonyles	31
III .3 .1 .3 Groupes peroxydes	32
III .3 .1 .4 Défauts de structures	32
III .3 .1 .5 Conclusion sur la photonisation du PVC	33
III .3 .2 Photodeshydrochloruration	34
III .3 .3 Réticulation et rupture de chaînes	35
III .4 Photoxydation du PVC	36
III .4 .1 Deshydrochloruration en chaîne	36
III .4 .2 Mécanisme de la photooxydation	36
III .4 .3 Effet de la température	40
III .4 .4 Effet des additifs	40
III .5 Conséquences de la photodégradation du PVC	40
III .5 .1 Changement de la structure chimique	40
III .5 .2 Modification de la masse moléculaire	41
III .5 .3 Perte des adjuvants	41
III .5 .4 Evolution de la couche superficielle	41
III .5 .5 Chute des propriétés mécaniques	41

CHAPITRE IV Méthodes de caractérisation du vieillissement du PVC

IV .1 Les propriétés d'aspect	42
IV .2 Les propriétés mécaniques	42
IV .2 .1 Test de traction	42
IV .2 .2 Test de dureté	43
IV .3 La dégradation chimique	44

IV .3 .1 Spectroscopie infrarouge	44
IV .3 .2 spectroscopie UV- visible	46

CHAPITRE V Techniques expérimentales utilisées

V .1 Description des profilés	48
V .2 Essais de vieillissement naturel	48
V .3 Essais de vieillissement artificiel	49
V .3 .1 Vieillissement à l'ozone	49
V .3.1.1 Description générale de l'appareillage d'ozone.	49
V .3.1.2 Conditions d'ozonisation du PVC	50
V .3 .2 Vieillissement au brouillard salin	51
V .3.2.1 Description générale de l'appareillage d'essai	51
V .3.2.2 Conditions de vieillissement au brouillard salin	51
V .4 Caractérisation des échantillons vieillis	52
V .4 .1 Propriétés mécaniques	52
V .4 .1 .1 Essai de traction	52
V .4 .1 .2 Essai de dureté	53
V .4 .2 Dégradation chimique	53
V .4 .2 .1 Purification des échantillons vieillis	53
V .4 .2 .2 Etude par spectroscopie IR à Transformée de Fourier	53
V .4 .2 .3 Etude par spectroscopie UV visible	53

CHAPITRE VI Résultats expérimentaux et discussion

VI.1 Vieillissement naturel.....	54
VI.1.1 Propriétés d'aspect.....	54
VI.1.2 Propriétés mécaniques.....	54
VI.1.2.1 Test de traction.....	54
VI.1.2.2 Test de dureté.....	57
VI.1.3 Dégradation chimique.....	57
VI.1.3.1 Analyse spectroscopique Infra Rouge.....	57
VI.1.3.2 Analyse spectroscopique UV – visible.....	67
VI.1.4 Discussion générale sur le vieillissement naturel des profilés.....	72
VI.2 Vieillissement accéléré.....	76
VI.2.1 Vieillissement à l'ozone.....	76
VI.2.1.1 Test de traction.....	76
VI.2.1.2 Analyse spectroscopique Infra Rouge.....	78
VI.2.1.3 Analyse spectroscopique UV – visible	81
VI.2.1.4 Comparaison du vieillissement artificiel à l'ozone au Vieillissement naturel.....	83
VI.2.2 Vieillissement au brouillard salin.....	83

Conclusion générale.....	84
Références bibliographiques	
Annexe	

Le Polychlorure de vinyle $(-CH_2-CHCl-)_n$ est abondamment utilisé en exposition extérieure, notamment dans le domaine du bâtiment, sous forme de profilés opaques. De ce fait il est en contact direct et permanent avec les agents de dégradation extérieurs.

Cette exposition a pour conséquences son altération au cours du temps se traduisant par la modification de ses propriétés physiques et chimiques.

Or, le bâtiment exige la garantie décennale, et le problème majeur qui pourrait donc entraver le développement de l'utilisation de ce matériau est sa dégradation sous l'action de différents phénomènes naturels (chaleur, rayonnement solaire, intempéries, polluants, ...).

Ainsi, l'importance de ce matériau a suscité de nombreux travaux.

La plupart de ces derniers ont mis en évidence :

- Le phénomène de déshydrochloruration, processus d'élimination en cascade de l'acide chlorhydrique HCl, avec formation de séquences polyéniques [1-19].
- Le phénomène d'oxydation responsable des coupures de chaînes, de la production d'hydroperoxydes, de groupements carbonyles et de pontages [20-39].
- La modification de l'état de surface [40, 41].
- La perte et la migration des additifs [42].
- La chute des performances mécaniques [20, 43, 44].

L'exigence de plus en plus grande des utilisateurs quant à la qualité et à la fiabilité de ce matériau, spécialement lorsque des performances particulières sont exigées, donne à l'étude du vieillissement une place de plus en plus importante.

La compréhension du mécanisme de vieillissement et de l'influence de chaque paramètre sur celui-ci est nécessaire pour la préparation d'échantillons à durée de vie optimale.

Le présent travail consiste à étudier l'influence des polluants atmosphériques sur le vieillissement des profilés de PVC rigide, fabriqués par l'unité « Hidhab PVC » de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC) de Setif et utilisés dans le domaine du bâtiment (portes, fenêtres, volets,...). Cette Entreprise a été créée en 1973 et a bénéficié en 1994 d'un projet de renouvellement des équipements de la gamme de fabrication de profilés. La production annuelle a atteint 610 tonnes en 1997 et 849 tonnes en 1998 [45]. Ce travail a été défini en collaboration avec l'unité productrice afin de cerner les performances de ces nouveaux produits.

Pour cela, il a été procédé à l'exposition des profilés sous forme de barres parallélépipédiques de dimensions (100x6x4) cm, durant 24 mois à ALGER dans des conditions naturelles, au niveau de trois sites où les teneurs en polluants atmosphériques [O_3 , NO_x , hydrocarbures (HC)] sont connues. Des prélèvements ont été effectués tous les trois mois.

Parallèlement à cette étude de vieillissement naturel, une étude de vieillissement artificiel à l'ozone et au brouillard salin a été effectuée en laboratoire.

Le degré d'avancement de la dégradation a été suivi d'une part, par des tests mécaniques (essais de traction et de dureté) et d'autre part par des analyses spectroscopiques Infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et UV - visible.

Ce travail a été réalisé au laboratoire Polymères, Procédés et Environnement de l'école Nationale Polytechnique (ENP) avec la collaboration des laboratoires de chimie macromoléculaire de l'école Militaire Polytechnique (EMP) et du laboratoire de chimie de l'Entreprise Nationale des Industries des Câbles (ENICAB) de Gué de Constantine.

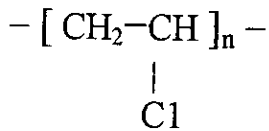
Le présent mémoire comporte six chapitres :

Dans le premier chapitre, des généralités sur le PVC ont été données. Le deuxième traite du vieillissement des polymères d'une façon générale et de l'influence des polluants atmosphériques, tandis que le troisième concerne la photodégradation du PVC, en particulier. Les quatrième et cinquième chapitres traitent, respectivement, des méthodes de caractérisation du vieillissement du PVC et des techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Enfin, le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et à leur discussion.

CHAPITRE I

Généralités sur le PVC

Le polychlorure de vinyle (PVC), polymère du chlorure de vinyle, a pour formule :



dans laquelle $n = 13000$ à 25000 , correspondant à une masse moléculaire de 60000 à 130000 [46].

I.1. Historique

La synthèse du chlorure de vinyle a été réalisée, pour la première fois, en 1835 par le chimiste Français V/ Regnault qui n'imaginait certainement pas l'importance de sa découverte.

Ce fût BAUMAN qui, en 1872, mit en évidence la tendance du chlorure de vinyle à polymériser sous l'effet des rayons du soleil.

D'autres études furent effectuées à ce sujet en 1912, par le chimiste allemand F. Klätte et le Russe I. Ostromislensky [47].

Les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste allemand F. Klätte en 1913 [48].

De 1927 à 1933, de nombreux brevets sur la polymérisation du chlorure de vinyle furent déposés par les sociétés "Carbide and Carbon chemical Corp" et "Dupont et I.G.Farben" [47].

Toutefois, la naissance de l'industrie du PVC proprement dite n'a eu lieu que quelques années avant la deuxième guerre mondiale aux Etats-Unis et en Allemagne en même temps [47].

I.2. Synthèse du monomère

La fabrication industrielle du chlorure de vinyle monomère (CVM) est, jusqu'à présent, réalisée selon les deux procédés principaux ci-après

I.2.1. Obtention à partir de l'acétylène

C'est le procédé le plus ancien. Le chlorure de vinyle est obtenu par hydrochloruration de l'acétylène [48,49].



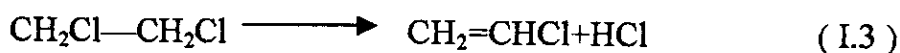
I.2.2. Obtention à partir de l'éthylène

Le monomère peut être obtenu selon les deux procédés suivants [48].

a-Chloration de l'éthylène



Par cracking le 1,2-dichloroéthane donne le monomère et l'acide chlorhydrique

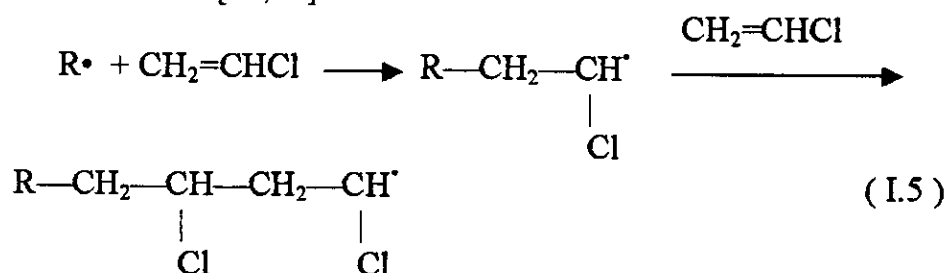


b-Oxychloruration de l'éthylène



1.3-Mécanisme de polymérisation du chlorure de vinyle

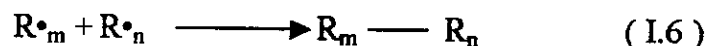
La polymérisation du chlorure de vinyle s'effectue par voie radicalaire suivant le schéma ci dessous [49,50] :



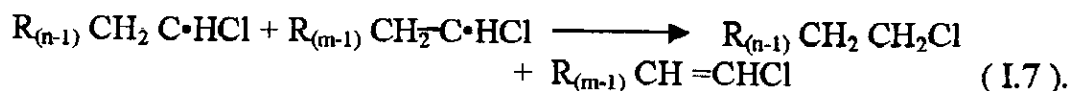
La formation initiale de radicaux peut s'effectuer à l'aide de divers composés appelés initiateurs ou promoteurs : les peroxydes, les percarbonates, les persulfates et les composés azoïques sont parmi les promoteurs les plus utilisés [50].

L'arrêt de la croissance d'un macroradical peut se produire selon les réactions suivantes [50] :

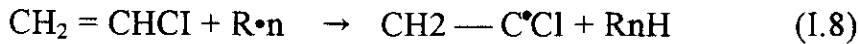
- Soit par addition de deux macromolécules $\text{R}_m\cdot$ et $\text{R}_n\cdot$ pour donner la chaîne polymérique suivante :



- Soit par disproportionation pour donner deux chaînes :



- Soit par transfert de chaîne : le principal exemple de ce type de réaction est le transfert de chaîne au monomère.



I.4. Procédés de polymérisation de chlorure de vinyle

La polymérisation peut s'effectuer de différentes manières: en solution, en masse, en émulsion ou en suspension.

I.4.1 La polymérisation en solution

Elle consiste à ajouter au monomère, une certaine quantité de solvant dans lequel le polymère est insoluble. La séparation se fait par simple filtration [48].

Le procédé est pratiquement abandonné car il présente l'inconvénient de ne conduire qu'à des polymères de poids moléculaires très bas [48,51].

I.4.2 La polymérisation en masse

Le monomère est introduit dans un autoclave en présence de catalyseurs de polymérisation, puis il est porté à une certaine température pour déclencher la réaction. Le polymère n'étant pas soluble dans le monomère, il apparaît sous forme de masse blanche visqueuse qui devient solide et opaque au bout d'une dizaine d'heures. Après dégazage du monomère en excès, cette masse blanche est alors sortie de l'autoclave, puis pulvérisée et tamisée soigneusement [48].

Le polymère obtenu par le procédé de masse est très pur. La grosseur des grains est assez régulière de l'ordre de 150 microns environ [48].

I.4.3. La polymérisation en émulsion

Le monomère est émulsionné dans un milieu aqueux comportant un agent tensioactif (ou émulsifiant) [48, 49, 51]. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble [48, 49]. Une fois la polymérisation terminée, l'émulsion est atomisée dans des appareils appelés sécheurs - atomiseurs [49].

Suivant le procédé de séchage de l'émulsion, la grosseur des grains peut varier de 15/25 microns jusqu'à 250 microns [48].

L'inconvénient du procédé en émulsion est la pollution du produit, en particulier, par l'émulsifiant, dont le taux dans la résine est de l'ordre de 2,5 à 3% [48].

I.4.4. La polymérisation en suspension

C'est le procédé de fabrication le plus employé. Le chlorure de vinyle monomère, très peu soluble dans l'eau, se répartit en fines gouttelettes ;

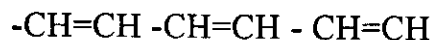
la présence de l'agent de suspension (alcool polyvinylique) évite le rassemblement des gouttelettes du monomère entre elles et le collage des particules de polymère formées [48].

Le PVC est séparé de l'eau par simple filtration et est ensuite lavé et séché [48]. Le polymère obtenu par ce procédé est plus pur que celui obtenu par émulsion [48] ; le diamètre des grains est de l'ordre de 150 microns [47, 48].

I.5. Mise en œuvre du PVC

Les polymères du chlorure de vinyle se présentent sous forme d'une poudre blanche inodore et insipide appelée résine [48].

C'est une matière rigide ayant une stabilité à la chaleur plutôt limitée et une nette tendance à adhérer aux surfaces métalliques une fois chauffée [47]. Ainsi, un départ en chaîne d'acide chlorhydrique (HCl) est observé dès que le polymère est chauffé à 80°C alors que sa température de transformation est, généralement, comprise entre 180 et 200°C [52], ce qui conduit à la formation de structures insaturées du type [48] :



Ces dérivés, de structure polyéthylénique, fortement insaturés absorbent la lumière normale et ultraviolette, ce qui entraîne l'apparition de coloration allant de différentes nuances du jaune, à l'orange, au marron pour aboutir au noircissement final [53]. Pour un taux de déshydrochloruration de l'ordre de 1%, le PVC présente une augmentation de viscosité liée à la réticulation [53]. De plus, la présence d'oxygène accélère la dégradation [54] et il se produit, d'une part, l'oxydation des doubles liaisons conjuguées et, d'autre part, la scission des chaînes polymériques, ce qui a pour effet la formation de groupements carbonyles et hydroperoxydes [55-57].

Ainsi, pour faciliter la mise en œuvre du polymère et obtenir des propriétés particulières de l'objet fini, il est nécessaire de lui adjoindre certains adjuvants spécifiques. Un mélange à base de PVC contient, généralement, les ingrédients suivants : polymère, stabilisants, plastifiant éventuellement, lubrifiant, charge et pigment [47, 48].

I.5.1. Stabilisants :

Ce sont des produits destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. Des systèmes de stabilisants agissant en synergie sont fréquemment utilisés. Les principaux types de stabilisants sont les suivants [58] :

I.5.1.1 Antioxydants ou anti-oxygène

Leur but est de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation et de l'utilisation. Ils sont généralement utilisés en concentration en poids inférieure à 1%.

- les phénols à encombrement stérique sont les plus répandus avec le noir de carbone.
- Les amines sont très efficaces mais se colorent en brun au cours de l'oxydation.
- Les mercaptans et phosphites donnent des synergies très intéressantes avec les stabilisants ci-dessus.

Dans la figure (I.1) sont représentés des exemples de structures d'antioxydants.

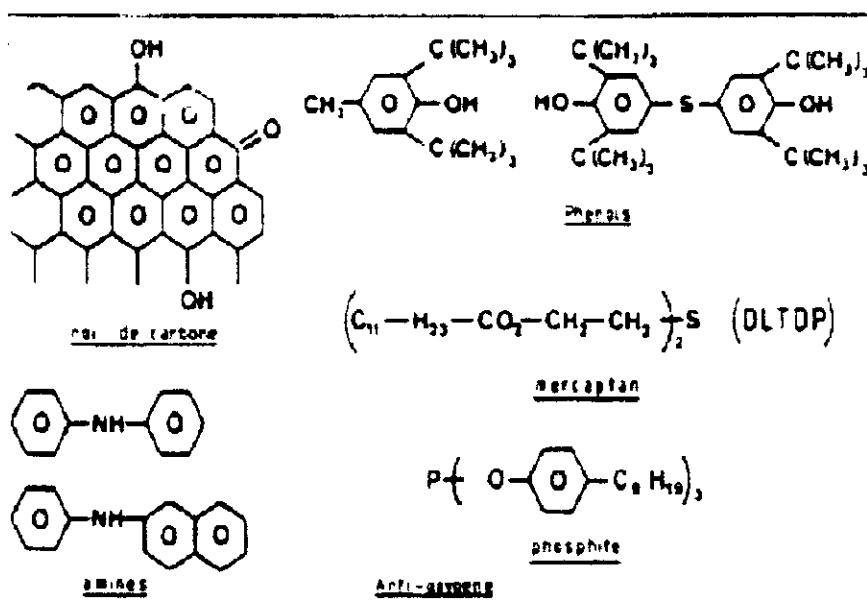


Fig n°I.1 Exemples de stabilisants anti - oxygène [58].

I.5-1.2. Stabilisants thermiques

Ce sont des produits destinés à retarder la libération de l'HCl par le polymère ainsi que la formation des structures conjuguées très colorées [58]. Ils peuvent également capter l'HCl au moment de sa formation [48,59]. On les emploie en concentration en poids de 1 à 3% environ [58]. Les stabilisants les plus utilisés sont [59]

- Les stabilisants au plomb (stéarate neutre de plomb, phosphite dibasique de plomb,...).
- Les stabilisants à l'étain (dilauréate de dibutyl étain, maléates d'étain,...).
- Les stabilisants mixtes (Ba - Cd, Ba - Zn, ...).

I.5.1.3 Stabilisants lumière ou Anti - U.V.

Ce sont des produits destinés à prévenir les effets de la lumière [49]. Les principaux stabilisants lumière appartiennent à quatre familles [58] :

- Les pigments (en particulier le noir de carbone)
- Les absorbeurs U. V. (qui empêchent la pénétration des U. V. au sein du matériau).
- Les extincteurs ("quenchers") qui désactivent les états excités créés par absorption de photons.
- Les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes.

Les concentrations utilisées sont inférieures à 1%. Quelques exemples de structures sont donnés sur la figure n°1.2.

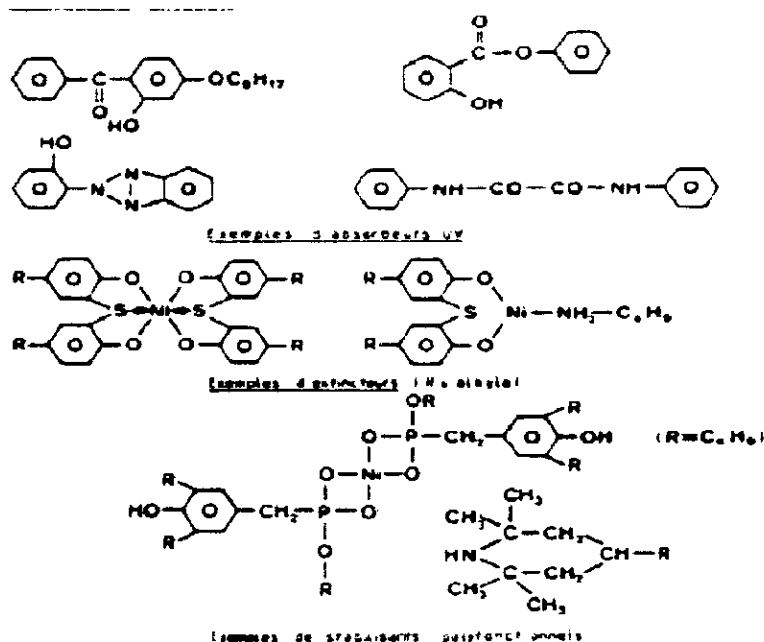


Fig. n°I.2 Exemples de stabilisants Anti-U.V. [58]

I.5.1.4 Stabilisants spécifiques à certaines applications

Pour chaque application, le choix des stabilisants est fait en tenant compte des contraintes d'utilisation.

Par exemple pour les profilés destinés à un usage extérieur, il faut assurer à la fois la stabilisation thermique et surtout la stabilisation aux U. V. .

Dans le cas des profilés opaques blancs, le système stabilisant suivant a été utilisé [59] :

- Stéarate neutre de plomb (lubrifiant externe) ... 1,0%.
- Phosphite dibasique de plomb (stabilisant thermique et anti - U.V.) 1,5 %.
- Oxyde de titane (pigment) 5,0%.

L'oxyde de titane permet également d'oxyder les doubles liaisons conjuguées au fur et à mesure de leur formation [59].

I.5.2. Lubrifiants

Ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes suivant la nature de leur action qui est [49, 60]

- Soit d'éviter ou d'atténuer les conséquences du contact des polymères avec les outils métalliques chauds.
- Soit de faciliter l'écoulement des polymères en abaissant leur viscosité.

Un lubrifiant externe, très faiblement soluble dans le polymère, forme une couche protectrice sur la surface métallique des outils de transformation ce qui évite le contact direct conduisant au collage superficiel, à la stagnation et la décomposition.

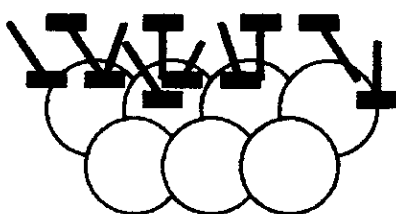


Fig. n° 1.3 Schéma de principe de lubrification externe d'un polymère [15].



Un lubrifiant interne améliore l'écoulement du polymère fondu dans la machine de transformation en abaissant la viscosité.

A titre d'exemples, on peut citer l'acide stéarique, le stéarate de calcium et le stéarate neutre de plomb [48].

I.5.3 Charges

Ce sont des adjuvants pulvérulents destinés à diminuer le prix de revient [48, 61, 62], améliorer l'aspect de surface [61] ou apporter une propriété particulière [62] :

- Tenue à la chaleur ;
- Tenue au choc et à l'abrasion ;
- Conductibilité, glissement ;
- Résistance chimique...

Les charges les plus utilisées dans le cas du PVC sont regroupées dans le tableau n°I.1.

Tableau n°I.1 : Propriétés et taux d'incorporation des principales charges dans le PVC [61].

Charges	Propriétés	% en masse (taux d'incorporation)
Oxyde d'aluminium	Améliore la résistance au feu	30 à 40
Quartz	Améliore la résistance à l'humidité et la résistance à la fissuration.	30 à 50
Talc	Apporte une pigmentation blanche à gris - clair; améliore l'écoulement; accroît la rigidité des pièces.	30 à 50
Carbonate de calcium	Améliore la brillance ainsi que la résistance mécanique, facilite l'extrusion.	5 à 33
Ferrite de baryum	Accroît la densité et la résistance à la compression.	10 à 25
Sulfate de baryum	Confère des propriétés magnétiques.	Jusqu'à 90

I.5.4. Plastifiants

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple, flexible [58]. Le taux d'incorporation des plastifiants peut aller jusqu'à 50% en poids [62].

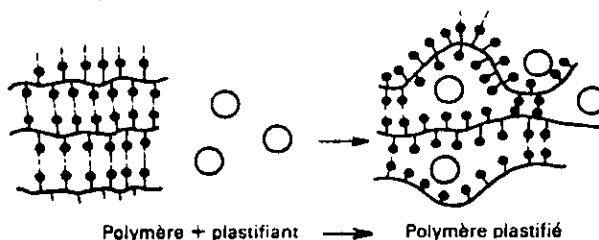


Fig n°I.4 Schéma de l'interaction Polymère – Plastifiant [58].

Le PVC est la matière plastique qui utilise la plus grande quantité de plastifiants de toutes sortes, près de 80% [62].

Les principaux types de plastifiants pour PVC sont les phtalates et les phosphates [63].

I.5.5. Colorants et pigments

Ce sont des adjuvants destinés à conférer un bel aspect au produit fini [62]. Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes [64] :

1. Colorants: matières colorantes (sous forme de poudre) ; solubles dans les solvants et les substrats.
2. Pigments: matières colorantes (sous forme de poudre) ; insolubles dans les solvants et les substrats.

Les principaux types de pigments et colorants ajoutés au PVC [49,64]

- Pigments minéraux (oxydes métalliques de titane, de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt etc.) ;
- Pigments organiques (dérivés azoïques, phtalocyanine) ;
- Colorants organiques (azoïques, anthraquinoniques) ;
- Noir de carbone.

I.6- Propriétés du PVC

I.6.1- Les propriétés physiques

Le PVC est un polymère essentiellement amorphe, son taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15% [58]. Il est insoluble dans la plupart des solvants et est soluble dans le tétrahydrofurane, la cyclohexanone et le diméthyl formamide [65].

C'est un thermoplastique qui se ramollit lorsqu'on le chauffe et se fixe lorsqu'on le refroidit et l'opération est réversible [66].

Le PVC se présente sous forme d'une masse dure de masse volumique variant en moyenne entre 1,0 et 2,0g/cm³ à température ambiante [49]. Elle est d'environ 1,4g/cm³ pour les objets rigides (non plastifiés) et d'environ 1,2 à 1,3 g/cm³ pour les objets souples (plastifiés) [49].

Son point de ramollissement est d'environ 80°C [65].

I.6.2 Les propriétés mécaniques

Le PVC est une matière rigide sans plastifiant alors que si l'on ajoute ce dernier, il devient flexible, semblable au caoutchouc [47]. Il offre une excellente résistance à l'abrasion [58]. Il est fragile au choc à basse température (<-10°C) [58].

Quelques propriétés mécaniques du PVC sont illustrées dans le tableau n° I.2

Tableau n°I.2 Propriétés mécaniques du PVC [58].

Propriétés	PVC rigide (sans plastifiant)	PVC souple (avec plastifiant)
Dureté shore D	70-80	20-40
Allongement à la rupture en traction (%)	10-50	200-500
Contrainte à la rupture en traction MPa	50	10-20

I.6.3 les propriétés chimiques

Le PVC a une excellente résistance aux acides et aux bases à froid, mais, il résiste mal à la chaleur et à la lumière : il perd alors de l'acide chlorhydrique par une réaction de dégradation, les doubles liaisons formées peuvent ensuite s'oxyder[65]. Le PVC rigide est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones [49, 58, 67, 68]. Il résiste parfaitement au chlore à température ambiante [49]. Il est, par contre, attaqué par le brome vapeur, le fluor, le gaz sulfureux sec, le sulfure de carbone, le CO₂ sec à 80°C et le HCl à 100°C [49, 68]. Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Il peut poser des problèmes de migration de plastifiant [58]. Sa résistance aux agents chimiques varie en fonction du type et de la quantité de plastifiant incorporé dans la composition [49].

I.7 Applications du PVC

Il est impossible de décrire ou simplement d'énumérer toutes les applications possibles du PVC. Cette matière peut servir à la fabrication d'articles rigides, élastiques et spongieux [47]. A titre d'illustration quelques utilisations classiques du PVC sont données ci dessous [66].

PVC rigide

- tubes (adduction d'eau, bâtiment, assainissement, irrigation, drainage, gaines pour câble, raccords,...)
- corps creux (bouteilles alimentaires pour le conditionnement de l'eau minérale, de l'huile, du vinaigre,...)
- emballages thermoformés (beurre, biscuits, confiseries, fruits, cachets_ pharmaceutiques, couvercles,...)
- profilés dans le domaine du bâtiment (portes, fenêtres, volets, plinthes).

- chaudronnerie
- disque microsillon
- cartes de crédit
- jouets
-

PVC souple

- revêtements de sol
- tissus enduits (sièges d'automobile et mobilier, maroquinerie, vêtements ...)
- isolation de câbles et fils électriques
- chaussures et semelles
- couvertures de classeurs et cahiers, trousse, housses, ...
- bagagerie souple
- nappes, rideaux
- objets gonflables
-

CHAPITRE II

Vieillessement des Polymères

II.1 Généralités

Le vieillissement des matières plastiques peut être défini par l'évolution irréversible, généralement lente, de leurs propriétés, dans un sens qui est le plus souvent défavorable à l'usage [69].

Cette altération est dûe principalement aux causes ci-après ou à leurs combinaisons (avec effet de synergie) [66].

- | | | |
|--|---|-----------------------|
| - Contrainte mécanique | } | Conditions de service |
| - Température | | |
| - Contrainte chimique | | |
| - Oxydation (O ₂ , O ₃), radiations | } | Agents atmosphériques |
| - Pluie | | |
| - Rayonnement U.V. | | |

Par ailleurs, la vitesse de dégradation dépend aussi bien de facteurs liés au polymère lui même, qu'à ceux de l'environnement.

II.2 Facteurs internes de dégradation

La structure physique et chimique du polymère, les défauts de la chaîne, la nature des adjuvants, leurs propriétés relatives, autant de paramètres résultant de l'histoire thermomécanique du polymère donc des conditions de sa mise en œuvre (séchage, pression, température, refroidissement...,) régissent le comportement ultérieur du matériau et influencent sa durée de vie. De plus, les polymères contiennent en forte proportion des impuretés : résidus de polymérisation, intermédiaires incomplètement transformés, agents de synthèse (catalyseurs, solvants, ...) non entièrement éliminées, d'où des sources de réaction à l'oxydation [66].

II.2.1 La structure chimique

La stabilité d'un matériau polymère dépend de l'énergie de ses liaisons chimiques. Ainsi, le processus de dégradation sera gouverné par la liaison la plus faible.

Par ailleurs, l'énergie de la liaison C-H diminue selon que l'atome d'hydrogène est porté par un carbone primaire, secondaire ou tertiaire [70, 71]. Le tableau n°II.1 regroupant les valeurs des énergies de liaison C-H montre que l'atome d'hydrogène sur le carbone tertiaire est plus sensible que ceux des carbones primaire et secondaire.

Tableau n° II.1 Valeurs des énergies de liaisons C-H [72].

Type de la liaison C-H	Energie de liaison Kca /mol
CH ₃ -H	104,0
RCH ₂ -H	98,0
R ₂ CH-H	94,5
R ₃ C-H	91,0

II.2.2 La composition du polymère

La nature de la résine et celle des adjuvants divers éventuels tels que le plastifiant, la charge minérale ou végétale, le lubrifiant, le stabilisant, leurs pourcentages relatifs jouent un rôle variable dans la résistance à la corrosion par différents agents [69]. Par ailleurs, il a été rapporté que les pigments minéraux (oxyde de titane et oxyde de zinc, par exemple) absorbent dans l'ultraviolet proche (260-350nm) et agissent comme [73] :

- des photocatalyseurs d'oxydation
- des filtres internes
- des promoteurs de réactions thermiques superficielles

L'importance relative de ces trois modes d'action dépend du pigment et du polymère dans lequel il est inclus [73, 74].

II.2.3. Autres paramètres internes

Les gradients de température et de pression au cours de la mise en œuvre, ainsi que le procédé employé engendrent une hétérogénéité et des tensions internes néfastes à la stabilité mécanique ultérieure de l'objet ; celui-ci peut posséder des points faibles créés par des microtrous ou des microbulles gazeuses ; des molécules de monomère ou des produits de dégradation peuvent avoir été piégés au sein de sa masse. Les lignes de forces mécaniques ou électriques risquent alors de se concentrer au voisinage de ces défauts et provoquer une détérioration précoce du matériau.

II.3 Facteurs externes de dégradation

Un matériau destiné à une utilisation extérieure est en contact direct et permanent avec l'environnement ; il subit ainsi diverses agressions (rayonnement solaire, température, oxygène, polluants atmosphériques, micro-organismes, vent, ...). Les effets combinés de ces agents provoquent le vieillissement naturel du matériau.

Le tableau n° II.2 regroupe les différents agents externes de dégradation et les phénomènes auxquels ils conduisent.

Tableau n°II.2 Les principaux agents de dégradation atmosphériques [58].

Agents de dégradation	Phénomènes
Lumière solaire -	Photodégradation
Air(O ₂ , O ₃ , polluants)	Oxydation
Température	Thermooxydation
Humidité	Hydrolyse, gonflement
Pluie	Lavage des adjuvants
Vent, grêle, sable	Fissuration

II.3.1 Les radiations UV.

Le spectre solaire reçu à la surface terrestre se divise en trois parties d'inégales importances [75].

1. L'infrarouge (IR), de 800 à 5000 nm, qui représente 42% de l'irradiation solaire et qui n'est pas perçu par l'œil humain. Les réactions photochimiques provoquant la dégradation des polymères ne sont pas initiées par ces radiations qui provoquent seulement l'échauffement.
2. Le visible, de 400 à 800 nm, qui représente environ 52% de l'irradiation totale. Il contribue à l'échauffement des objets irradiés et peut initier des processus photochimiques de dégradation de certains polymères sensibles.
3. L'ultraviolet (UV), de 290 à 400 nm, qui ne représente que 6% de l'irradiation. Sa contribution à l'échauffement est relativement faible et son effet photochimique sur la dégradation des polymères est décisif. Ceci est dû à la plus grande énergie véhiculée par ces radiations.

L'énergie du rayonnement est inversement proportionnelle à la longueur d'onde comme le montre la relation [76]

$$E = (h \cdot c) / \lambda$$

Avec :

h : constante de Planck = $6,624 \cdot 10^{-34}$ j.s

c : vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

λ : longueur d'onde considérée (m).

Cette formule montre que les rayons de plus faible longueur d'onde sont les plus énergétiques.

L'énergie totale reçue par le matériau s'exprime en Langely [1 Ly = 1 cal/cm²]. Son importance et sa répartition dépendent de nombreux facteurs, en particulier, l'heure, la saison, les conditions atmosphériques, la position géographique du site d'exposition.

D'autres paramètres tels que la présence de fumée, de gaz corrosifs peuvent perturber l'action de la lumière.

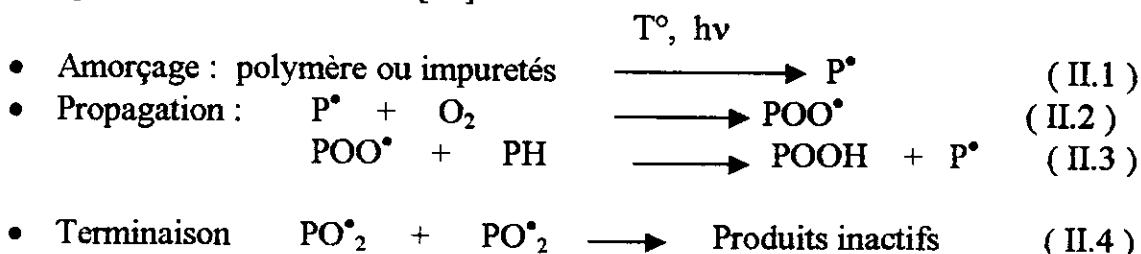
Le tableau n° II.3 regroupe certaines valeurs d'énergie reçue par différentes régions.

Localité	Energie reçue (Ly)
Lyon, Toulouse, Clermont-Ferrand (France)	100/110
El-Guamo (Colombie)	150/170
Arizona (USA) San Juan (Argentine)	200
Omsk (Sibérie)	100
Bonn (Allemagne)	70
Berlin (Allemagne)	90
Bandol (France) Bogota (Colombie)	120

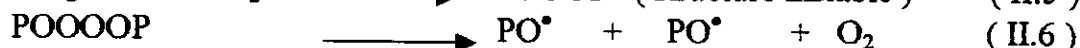
Tableau n°II.3 Valeurs d'énergie reçue par différentes régions [78].

II.3.2 L'oxygène

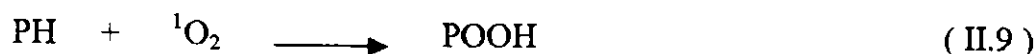
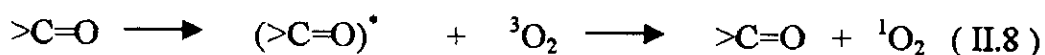
L'oxygène représente un des facteurs les plus nuisibles aux matériaux polymères ; en effet ces derniers s'oxydent selon un mécanisme radicalaire que l'on peut décrire comme suit [79] :



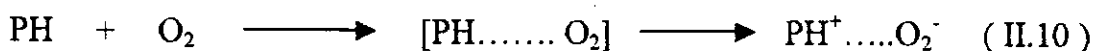
Divers mécanismes de terminaison sont possibles.



L'oxygène peut réagir également sur les cétones et les pigments excités par un photon ce qui donne naissance à un oxygène singulet excité et très réactif [39, 80].



Dans un autre mécanisme proposé [81, 82] l'oxygène peut former un complexe de transfert de charge avec le polymère photosensible .



II.3.3 La température

Généralement, la vitesse du processus de dégradation des polymères augmente avec l'élévation de la température. Il est à noter qu'en principe une élévation de température de 10°C double la vitesse d'une réaction chimique [69].

La manière dont un polymère se dégrade sous l'action de la chaleur est déterminée par sa structure chimique, sa morphologie, sa texture et par la présence à l'état de traces de structures instables, telles que les impuretés.

La dégradation thermique n'a pas lieu tant que la température n'est pas suffisamment élevée pour provoquer la rupture de la première liaison chimique ; ceci montre l'importance de la température comme paramètre dans le vieillissement des polymères sous différentes conditions climatiques [75]

II.3.4 Les polluants atmosphériques

Les polluants atmosphériques tels que les particules solides, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, les hydrocarbures et les oxydants photochimiques tels que l'ozone, l'oxygène atomique, l'oxygène singulet et le peroxyacétylnitrate peuvent causer de sérieux dommages aux matériaux polymériques [83].

Par ailleurs, les polluants atmosphériques NO, NO₂, SO₂, O₃, particules polyaromatiques,...sont souvent des photosensibilisateurs d'où le caractère particulièrement dégradant des atmosphères urbaines et industrielles [79]. De plus les produits gazeux tels que NO₂ ou SO₂ peuvent donner naissance aux acides H₂SO₄ et HNO₃, lesquels peuvent à leur tour attaquer certains polymères [71, 84].

II.3.4.1 Action des particules solides

Il existe une grande variété de telles particules en suspension dans l'air pouvant provenir de différentes sources et possédant des tailles, formes, couleurs, textures et compositions chimiques variables.

Ces particules peuvent rester en suspension dans l'air pour des périodes pouvant aller de quelques secondes à quelques années. Leur taille ainsi que leur forme déterminent leur effet de corrosion sur les polymères.

Les particules de diamètre supérieur à dix microns ont tendance à se déposer assez rapidement et jouent, de ce fait, un rôle important dans la corrosion abrasive des surfaces polymériques.

Cependant, elles peuvent également jouer un rôle protecteur en diminuant l'intensité des processus photochimiques (dégradation, réticulation et oxydation) par absorption et diffusion des radiations solaires nuisibles [83].

Quant aux particules de diamètre inférieur à dix microns, les mouvements de turbulence de l'air peuvent les maintenir en suspension pour des périodes plus ou moins longues. Mais elles peuvent aussi constituer une fine couche à la surface du matériau. Elles peuvent également absorber et diffuser le rayonnement solaire mais elles ne protègent pas la surface du polymère contre les radiations nuisibles comme le font les particules de diamètre supérieur [83]. Les particules les plus fines, de diamètre inférieur à 0,1 micron, quelle que soit leur teneur dans l'air, n'ont pas d'effet de corrosion et peuvent être négligées [83].

II.3.4.2 Action des oxydes de soufre

Ces polluants se trouvent sous forme de dioxyde de soufre (SO_2), de trioxyde de soufre (SO_3), d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de sulfates (SO_4^{2-}) dans l'atmosphère. La plupart de ces polluants sont émis sous forme de SO_2 qui est chimiquement converti après, par oxydation, en SO_3 et SO_4^{2-} .

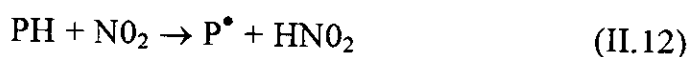
Dans l'air, SO_2 réagit avec l'oxygène, la vapeur d'eau ainsi que d'autres composés présents pour former des brumes d'acide sulfurique, des gouttes liquides d'acide concentré et une variété d'autres sulfates. Ces aérosols acides attaquent les surfaces polymériques. La principale réaction de SO_2 avec les hydrocarbures est la formation d'acide sulfonique ($R-SO_2H$). Par ailleurs, sous l'action de l'irradiation solaire (jusqu'à 288nm), SO_2 passe à un état excité très réactif avec plusieurs polymères tels que les polyoléfinés, le polystyrène, les acrylates, le nylon et les caoutchoucs. La principale réaction est la photosulfonation accompagnée de la formation de radicaux libres, de scissions de chaînes et/ou de réticulations [83].

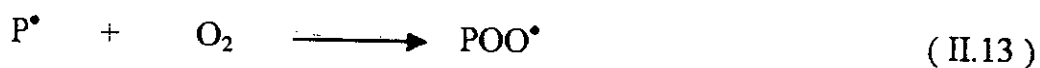
II.3.4.3 Action des oxydes d'azote (NO_x)

Sous forme d'oxyde nitrique (NO) et de bioxyde d'azote (NO_2), ils se trouvent dans les gaz d'échappement des véhicules comme sous produits de combustion. Chaque année des millions de tonnes de NO_x sont émis dans l'atmosphère.

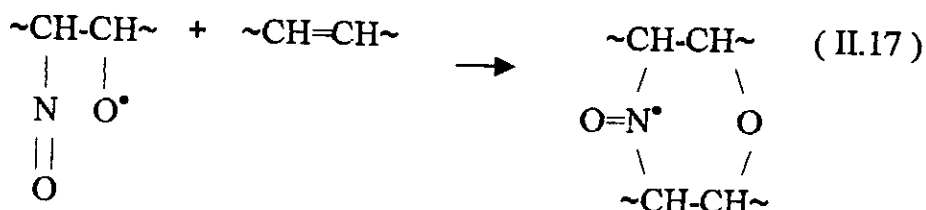
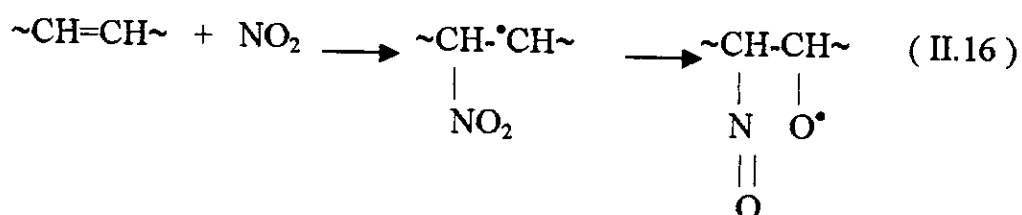
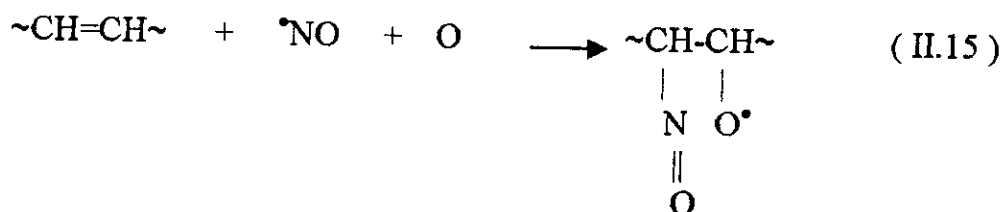
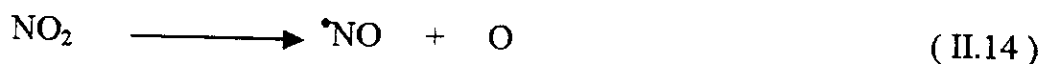
La principale réaction de NO_2 avec les polymères consiste à arracher un atome d'hydrogène [83].

$h\nu$



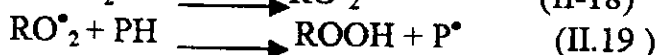


Le radical $\bullet\text{NO}$ peut aussi réagir avec les insaturations contenues dans les polymères pour donner [83].



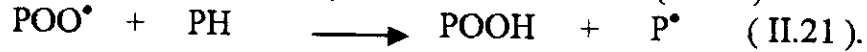
II.3.4.4 Action des hydrocarbures

Les radicaux organiques libres (R^{\bullet}) contenus dans les atmosphères polluées des zones urbaines et industrielles réagissent avec l'oxygène pour produire des radicaux peroxy (RO^{\bullet}_2) qui peuvent arracher un hydrogène à un polymère (PH) pour produire des radicaux polymériques (P^{\bullet}) [83] :



Les radicaux P^{\bullet} s'oxydent à leur tour pour former des radicaux peroxy polymériques (POO^{\bullet}) qui vont encore arracher un hydrogène à la même chaîne

ou à une chaîne voisine. De cette façon un cycle d'oxydations radicalaires libres connu sous le nom de processus d'auto-oxydation a lieu :

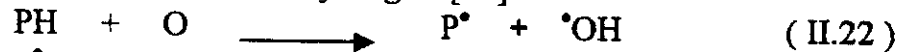


Il a également été rapporté, que malgré leur faible concentration dans l'air (0,05-10,00 nanogrammes / m³ pour l'antracène par exemple), les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des photosensibilisateurs qui peuvent accélérer la photooxydation des polymères [83].

II.3.4.5 Action des oxydants photochimiques

Le smog photochimique dans l'atmosphère est le résultat de réactions climatiques et photochimiques dans l'air entre les oxydes d'azote, l'oxygène et les hydrocarbures. La photochimie du smog implique des réactions très compliquées pouvant générer plusieurs espèces oxygénées telles que l'oxygène atomique (O), l'ozone (O₃) et l'oxygène singulet (¹O₂) qui sont hautement réactifs avec plusieurs polymères. La concentration de O et ¹O₂ étant faible, leur effet est considéré comme moins important que celui de l'ozone, des acides nitriques et sulfuriques [83]

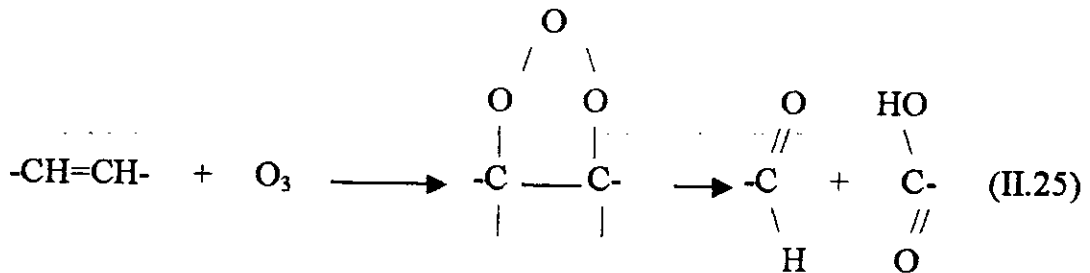
- l'oxygène atomique (O) réagit rapidement avec plusieurs polymères (PH) en arrachant un atome d'hydrogène[83].



- L'ozone joue un rôle important dans l'oxydation et la dégradation de plusieurs polymères. Il peut arracher un atome d'hydrogène au polymère et former ainsi des radicaux peroxy polymériques [83].

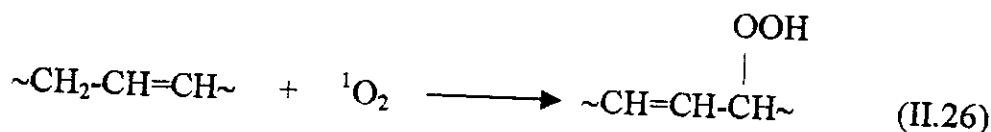


Il peut également s'additionner sur les liaisons doubles pour former des ozonides instables qui se décomposent facilement entraînant la fragmentation de la molécule et la formation d'aldéhydes et d'acides[83, 85] :



Par ailleurs, il a été rapporté que l'ozone peut accélérer la dégradation des polymères en provoquant leur durcissement et leur fragilisation [86].

- L'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) réagit essentiellement avec les polymères insaturés entraînant la formation d'hydroperoxydes et le déplacement de la double liaison :



Toutes les réactions d'oxydation sont accompagnées de réactions de scissions de chaînes et de réticulation entraînant la chute des propriétés mécaniques des matériaux polymères [83].

II.3.5 Autres facteurs de dégradation

II.3.5.1 Action de l'eau

L'eau est une substance omniprésente dans notre environnement, ainsi les matériaux polymères destinés à un usage extérieur sont directement soumis à son influence. Elle peut agir sur les propriétés physiques et chimiques de différentes façons; il s'agit notamment :

- De l'effet oxydant de la rosée, attribué à la peroxydation de l'eau par l'ozone [87], à la présence d'ions négatifs par temps d'orage [88].
- De l'effet corrosif des pluies acides, attribué à la dissolution des gaz de pollution (SO_2 , NO_x) [71, 84].
- L'eau peut aussi contribuer au vieillissement, par le phénomène d'extraction des adjuvants lors du lavage des surfaces par la pluie [79].

Cependant, il faut noter également, l'action purement mécanique de l'eau sur les matériaux polymères [82]. Ceux-ci sont soumis à la contrainte, gonflement -contraction due au taux fluctuant d'eau absorbée par les matériaux.

II.3.5.2 Action des agents mécaniques

Dans l'environnement d'utilisation pratique, le polymère subit plusieurs contraintes mécaniques, les déformations imposées par les dilatations thermiques, l'énergie cinétique reçue par le vent, la grêle, les cailloux, ... Ces agents opèrent au sein du matériau des déformations irréversibles, microfissurations, fractures, craquelures ; la chaleur dégagée par ces ruptures et la présence éventuelle d'oxygène atmosphérique peuvent amorcer des réactions de dégradations [89].

D'autres phénomènes influencent le vieillissement naturel du matériau ; il s'agit :

- De l'alternance de l'obscurité et de la lumière qui joue un rôle important dans la diffusion de l'oxygène au sein du polymère.
- Du caractère fluctuant des intensités radiatives en particulier des rayons ultraviolets
- Des variations continues de la température, ...

II.4 Classification des réactions de dégradation

Les réactions de dégradation sont subdivisées d'une manière générale en deux grands types [90] : les réactions de chaîne principale et les réactions de structure.

Les réactions de chaîne principale sont elles mêmes caractérisées par deux grands mécanismes généraux: les réactions de coupure de chaîne conduisant à une diminution du poids moléculaire et les réactions de réticulation conduisant à une augmentation du poids moléculaire.

En ce qui concerne les réactions de structure, celles-ci résultent essentiellement de l'élimination de petites molécules le long de la chaîne laissant une nouvelle chaîne (résidu), chimiquement différente de celle du départ.

II.4.1 Réactions de chaîne principale

Ces réactions ont lieu principalement selon un mécanisme radicalaire.

II.4.1.1 Réactions de coupure de chaîne

Les coupures de chaînes sont les réactions prédominantes observées durant la décomposition à l'abri de l'oxygène du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du polypropylène (PP) et du polyéthylène (PE).

Il a été remarqué que la décomposition du PMMA [91] conduit à une dépolymérisation totale (formation quantitative du monomère), celles du PP et PE conduisent par contre à très peu de monomère.

II.4.1.2 Réactions de réticulation

Ces réactions sont souvent observées en photodégradation et en dégradation oxydante. Et si les processus y conduisant sont multiples [71, 84] le résultat observé est le même : la formation de produits insolubles ou gels.

II.4.2 Réactions de structure

Les réactions de structure peuvent être classifiées en trois grandes catégories [90]

- Réactions d'élimination .
- Réaction de cyclisation.
- Réactions de décomposition d'ester

La figure n° II. 1 récapitule la classification des réactions de dégradation des polymères.

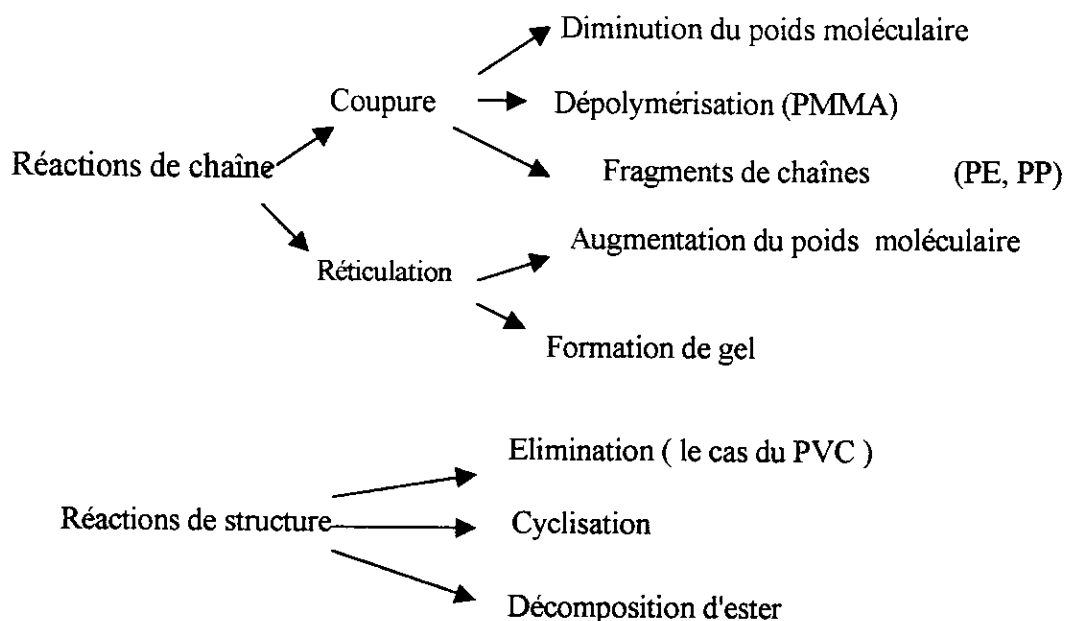


Fig.n°IL1 Schéma récapitulatif de la classification des réactions de dégradation des polymères [90]

11.5 Prévision du vieillissement

L'étude du vieillissement et par conséquent de la durabilité du matériau dans les conditions de service est indispensable. Il est en effet très important de pouvoir connaître les caractéristiques d'un matériau après un temps fixé dans les conditions d'emploi données, pour pouvoir définir et garantir les conditions de meilleure utilisation lors d'une application déterminée.

II.5.1 Choix des matériaux

Une connaissance approfondie de leurs caractéristiques et de leur évolution éventuelle dans le temps est primordiale. Suivant les applications envisagées, ces connaissances visent les domaines suivants :

- Radiations
- Thermique
- Chimique
- Mécanique
- Electrique.

II.5.2 Essais prévisionnels

Ces essais ont pour objectif l'acquisition de renseignements permettant de prévoir le vieillissement du matériau dans les conditions de service. Ils sont de deux types :

- Vieillessement accéléré
- Vieillessement naturel.

II.5.2.1 Vieillessement accéléré

La méthode consiste à tester un matériau dans des conditions beaucoup plus sévères que celles d'emploi afin d'en déduire des conséquences extrapolables dans les conditions réelles d'utilisation.

Le vieillissement artificiel constitue une étape essentielle dans l'étude de la prévision de la durabilité : Ce type d'essais est nécessaire car il n'est pas possible dans la mise au point de nouveaux matériaux ou de nouvelles techniques de fabrication d'attendre les résultats du vieillissement naturel. La première difficulté qu'il faut souligner concerne l'impossibilité technique de reproduire artificiellement en laboratoire l'environnement climatique exact des matériaux qui correspond à un vieillissement naturel. C'est l'action des facteurs de dégradation les plus agressifs pour le matériau étudié qui est reproduite artificiellement [92].

Ces essais sont effectués dans des enceintes thermostatées, avec lampes UV fluorescentes, lampes au Xénon, lampes à vapeur de mercure ou enceintes d'ionisation [58,75,93] selon des normes internationales et il existe plusieurs façons d'opérer [69] :

a) Méthode à contrainte unique

- Intensité du spectre UV
- Contrainte thermique
- Contrainte chimique
- Contrainte mécanique

b) Méthode à contraintes associées

Les associations de plusieurs différentes contraintes citées plus haut peuvent conduire à la connaissance des phénomènes de synergie.

II.5.2.2 Vieillessement naturel

Les échantillons sont exposés, selon des normes internationales et testés dans les conditions normales d'utilisation. De tels essais ont l'inconvénient d'être longs. Par contre ce sont les seuls qui tiennent réellement compte de tous les facteurs effectifs du vieillissement.

Par ailleurs, il existe plusieurs stations d'essais de vieillissement naturel dans le monde comme la station de BANDOL en France [93] ou les stations de MIAMI en FLORIDE et de WITTMANN en ARIZONA [75].

Les paramètres d'exposition sont régulièrement mesurés et enregistrés, il s'agit notamment de [75] :

- La température, l'humidité relative de l'air et la pluviosité
- La période de pluie
- La durée d'humidification
- L'énergie solaire reçue et la durée d'ensoleillement
- Des mesures additionnelles peuvent être effectuées, à la demande, en plus des mesures standards décrites ci-dessus. Il peut s'agir, par exemple, du pH de la pluie ou de la rosée ou des teneurs en polluants atmosphériques dans l'air tels que l'ozone, le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote.

Des rapports complets sur les paramètres d'exposition sont essentiels pour l'interprétation des résultats du vieillissement naturel et pour la comparaison éventuelle avec ceux du vieillissement accéléré afin de pouvoir établir des corrélations relatives à la durée de vie du matériau.

Quelque soit le mode de vieillissement retenu naturel ou artificiel, le suivi des échantillons exposés concernera [28, 41,44, 93-97] :

- Les propriétés d'aspect
- Les propriétés mécaniques
- La dégradation chimique subie par le matériau.

CHAPITRE III

La Photodégradation du PVC

III.1 Introduction

Au cours du vieillissement naturel, le PVC subit des changements lents et continus, à travers des réactions chimiques très complexes, qui provoquent des détériorations générales de ses propriétés.

Le principal agent de dégradation atmosphérique est le rayonnement solaire et les radiations les plus énergétiques susceptibles d'atteindre le matériau se situent dans l'U.V. ($\lambda \cong 300\text{nm}$), et transportent une énergie d'environ $E = 397\text{kJ / mole}$.

Néanmoins, le PVC contient uniquement des liaisons chimiques saturées (C - C, C - H, C - Cl) qui absorbent dans l'U.V. lointain $\lambda \leq 200\text{nm}$. On admet donc, généralement, que la photosensibilité de ce polymère est due à la présence de groupements chromophores formés lors de la polymérisation et des transformations ultérieures.

III.2 Absorption de la lumière :

Après filtration par la haute atmosphère et en particulier par la couche d'ozone des radiations de forte énergie, le spectre moyen reçu à la surface terrestre, est compris entre 290 et 5000 nm. Mais la composante la plus énergétique correspond aux radiations UV ($290\text{ nm} < \lambda < 450\text{nm}$).

Lorsqu'une radiation traverse une substance, il ne peut se produire une absorption du rayonnement par la matière que s'il y a égalité entre la quantité d'énergie ΔE correspondant à une transition possible dans la molécule et la valeur du quantum pour le rayonnement en question.

$$\Delta E = h.v$$

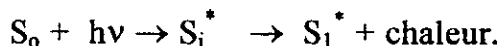
h : constante de Planck = $6,624.10^{-34}$ j.s

v : fréquence de la lumière = c/λ

c : vitesse de la lumière = 3.10^8 m/s

λ : longueur d'onde en (m)

Le premier résultat important de l'absorption d'un photon par une substance est le passage des électrons de leur état normal stable à un état excité d'énergie plus élevée.



Les principales absorptions électroniques consistent en une transition de l'état singulet fondamental (S_0) à des états excités singulets instables. Ces états excités singulets sont des espèces de courtes durées de vie de l'ordre de $10^{-9} - 10^{-6}$ s.

Leur désactivation peut se faire par des transferts non radiatifs comme l'illustre la figure n°III.1.

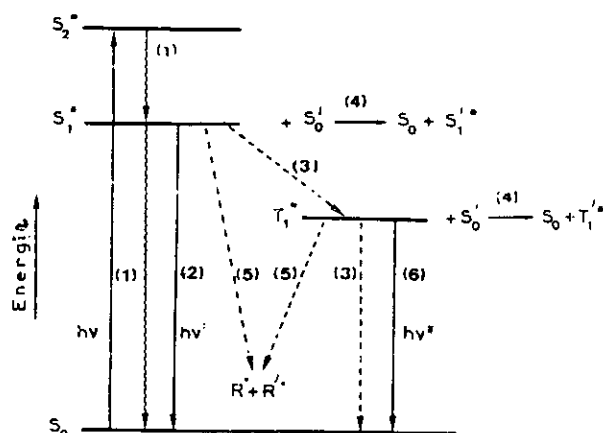
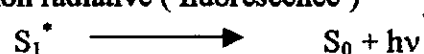


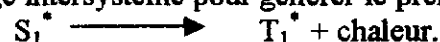
Fig n° III.1 Différentes voies de désactivation des états électroniques excités d'une molécule [39].

(1) : Conversion interne régénérant l'état initial de la molécule avec dissipation de l'énergie absorbée. $S_1^* \longrightarrow S_0 + \text{chaleur}$.

(2) : Emission radiative (fluorescence)



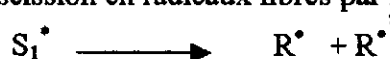
(3) : Passage intersystème pour générer le premier état triplet excité.



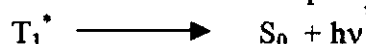
(4) : Transfert d'énergie.



(5) : Photoscission en radicaux libres par rupture intramoléculaire de liaison.



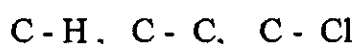
(6) : Emission radiative de l'état triplet (Phosphorescence)



L'importance relative de ces différentes voies va dépendre de la nature du chromophore excité. Le processus (2) est favorisé dans le cas des composés aromatiques alors que le processus (3) a lieu dans le cas des composés contenant des groupes carbonyles.

La réaction (5) est responsable de la photodégradation des polymères puisqu'elle provoque des scissions de chaînes avec formation de radicaux qui peuvent propager la dégradation .

Dans le cas du PVC, trois types de liaisons sont impliquées :



avec comme énergies de dissociation respectives : 410, 340 et 325 KJ mol⁻¹. D'un point de vue énergétique, c'est la liaison C - Cl qui se rompt générant un radical polymérique et un radical chlore [39].

III-3- Photodégradation non oxydante du PVC

Bien que l'oxygène possède une grande influence sur le mécanisme de dégradation des polymères exposés au vieillissement naturel, dans ce paragraphe, seuls les processus photochimiques primaires résultant de l'interaction du PVC avec la lumière U.V. en absence d'oxygène sont présentés.

Les phénomènes observés au cours de la photodégradation du PVC sont la photodeshydrochloruration, les ruptures de chaînes et les réticulations.

III-3-1 Photoinitiation

L'un des principaux sujets de controverse, concerne l'étape d'amorçage, puisque le motif structural régulier du PVC (- CH₂ - CHCl -) n'absorbe pas la lumière dont la longueur d'onde est supérieure à 220nm et donc le rayonnement solaire terrestre ($\lambda > 290\text{nm}$).

Il est généralement admis que le vieillissement photochimique du PVC résulte de la présence de structures photosensibles formées lors de la polymérisation et / ou des transformations ultérieures, essentiellement les groupements carbonyles et peroxydes, les polyènes et les défauts de structure [24]. Plusieurs auteurs [1, 2, 15, 98, 99] se sont intéressés à étudier l'influence des défauts de structure sur le vieillissement du PVC. Les contributions de tous ces photosensibilisateurs potentiels vont être présentées dans ce qui suit.

III.3.1.1 Insaturations

Le PVC commercial contient des insaturations dont le nombre et la disposition varient suivant les conditions de polymérisation.

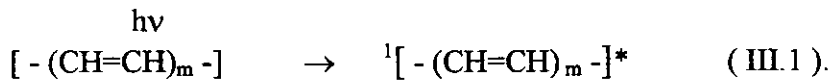
Il faut rappeler qu'une double liaison isolée absorbe uniquement les radiations U.V., dont la longueur d'onde est inférieure à 220 nm [39], et par conséquent, ne peut être considérée responsable de la dégradation observée quand le PVC est exposé à des longueurs d'ondes supérieures.

Cependant, si les doubles liaisons sont conjuguées, l'absorption se déplace continuellement vers les longueurs d'ondes supérieures au fur et à mesure que la longueur de la séquence conjuguée croît [100].

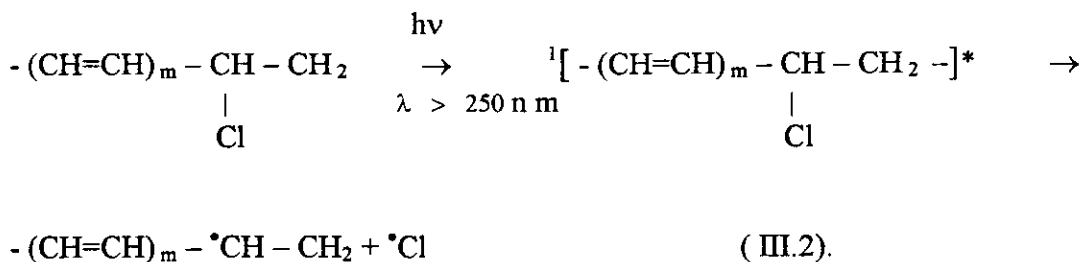
L'effet photosensibilisateur des insaturations présentes au sein du PVC a suscité plusieurs investigations [12, 29, 101]. Ainsi les diènes, les triènes et les polyènes supérieurs sont considérés comme étant les principales structures chromophores qui peuvent être formés lors de la transformation du polymère ou de son stockage. Même si leur teneur dans le polymère est faible, ces chromophores absorbent fortement la lumière incidente à cause de leurs coefficients d'extinction molaire (ϵ) élevés et qui augmentent encore avec l'accroissement de la longueur de la séquence polyénique.

Ainsi ϵ varie de 34600 l.mol⁻¹.cm⁻¹ pour l'absorption des triènes à 268 nm jusqu'à 203500 l.mol⁻¹.cm⁻¹ pour l'absorption des octaènes à 410 nm [39].

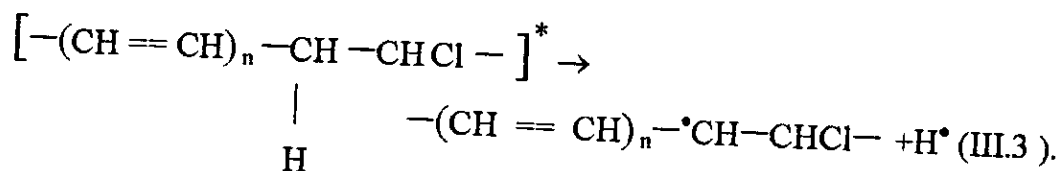
Après absorption d'un photon, les polyènes passent de l'état fondamental à l'état excité singulet de courte durée de vie, de l'ordre de la nanoseconde [102].



Ces polyènes excités disparaissent essentiellement par des processus non radiatifs [103]. L'excès d'énergie est transféré vers la liaison la plus fragile, c'est à dire la liaison allylique -C - Cl qui se casse [39].



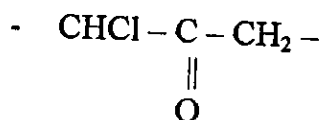
La rupture de quelques liaisons C-H peut aussi avoir lieu pour les radiations $\lambda > 250$ nm comme l'a montré la production de faibles quantités d'hydrogène gazeux lors de la photolyse du PVC [3].



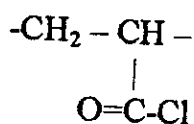
III.3.1.2 Groupes carbonyles

Puisqu'il est très difficile d'éliminer complètement l'oxygène atmosphérique durant la polymérisation industrielle du chlorure de vinyle, des structures peroxydes sont formées par copolymérisation du monomère avec l'oxygène

($-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{CHCl}$). Des recherches ont montré que ces peroxydes instables se décomposent en générant, entre autres produits, du monoxyde de carbone CO, qui se polymérise facilement avec le chlorure de vinyle [104, 105] pour donner soit [106]

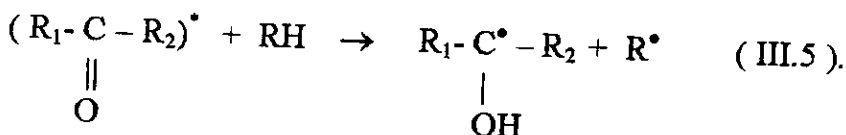
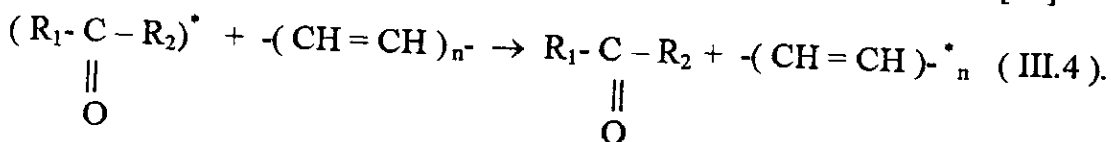


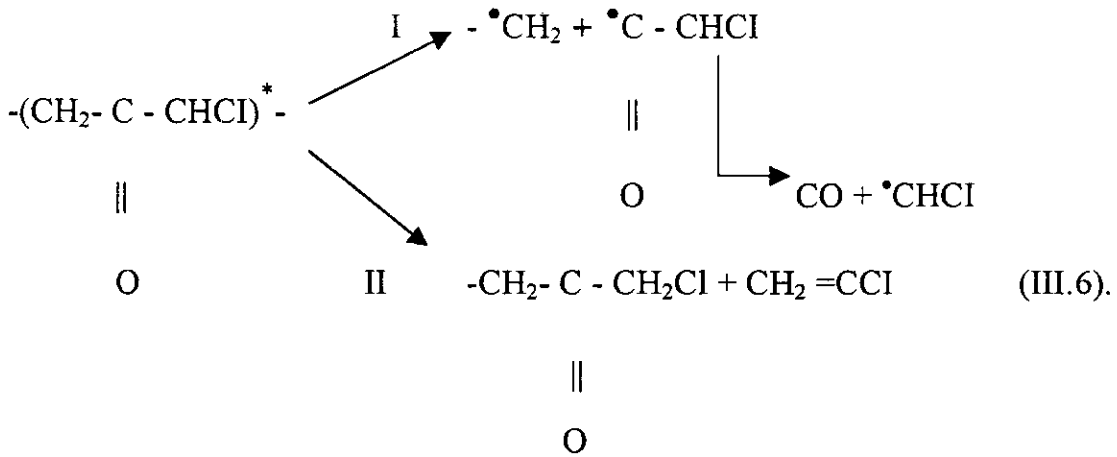
Soit [107]



Ces fonctions carbonyles, sont connues pour être des groupements photosensibilisateurs. Ainsi plusieurs auteurs [108-110] ont observé une accélération de la photodégradation du PVC lorsque celui-ci contient des concentrations en carbonyles de l'ordre de 0,05-0,2 % molaire.

Une fois à l'état excité, ces carbonyles subissent plusieurs réactions qui sont susceptibles d'initier la dégradation du PVC : transfert d'énergie au polymère, arrachement d'un atome d'hydrogène, fragmentation radicalaire (réaction de NORRISH type I) ou non radicalaire (réaction de NORRISH type II) comme illustré ci-dessous [39] :





Les cétones α et β insaturées (-CH=CH-C-) peuvent également jouer le rôle de chromophores éventuels.



A cause de leurs coefficients d'extinction molaires élevés dans le domaine 250 - 300 nm, elles entrent en compétition avec les polyènes conjugués dans l'absorption de la lumière incidente [39].

III. 3.1.3 Groupes peroxydes

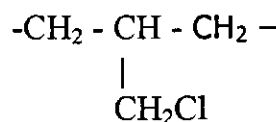
En plus des groupes carbonyles, les hydroperoxydes (-OOH) et les peroxydes (-O-O-) qui apparaissent durant le processus de transformation du PVC et son stockage, sont des structures chromophores potentielles qui subissent facilement sous l'action des radiations UV une scission homolytique au niveau de la liaison -O-O-. Il s'ensuit une formation de radicaux alkoxy qui peuvent initier la dégradation [39].

Plusieurs travaux qui se sont penchés, sur l'étude de l'influence des groupes peroxydes ont démontré leur effet photosensibilisateur [111-114].

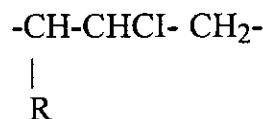
III. 3.1.4 Défauts de structure

Le PVC commercial contient des irrégularités structurales qui peuvent influencer sa photodégradabilité.

Les principaux défauts identifiés [115, 116] sont pour la plupart des structures branchées du type :



Et



où R représente une branche latérale de longueur variable. Puisque ces groupements absorbent dans l'U.V. lointain, ils ne peuvent être considérés comme des sites initiateurs de la photodégradation.

Il a été montré que plusieurs chaînes de PVC sont terminées par des chlores allyliques ($-\text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$). Ces insaturations sont responsables de la formation de polyènes conjugués qui absorbent la lumière U.V. et initient la photodégradation des polymères [39].

II.3.1.5 Conclusion sur la photoinitiation du PVC:

Les chromophores les plus incriminés dans l'initiation de la photodégradation du PVC sont les insaturations, les fonctions carbonyles et les groupements peroxydes [39].

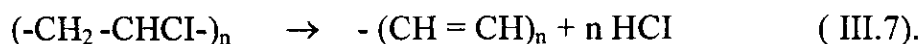
La part prise par ces différents chromophores dans l'amorçage de la photodégradation dépend de leur capacité d'absorber le rayonnement incident et de produire par la suite des espèces photoréactives. Leur importance est placée dans l'ordre suivant [39].

Alcènes > Carbonyles > Peroxydes.

III.3.2 Photodeshydrochloration

La Photodeshydrochloration est le comportement typique du PVC. Elle conduit en plus de la libération de l'acide chlorhydrique, à la formation de séquences polyèniques comme illustré ci-dessous

$h\nu$



La principale conséquence de cette réaction est le déplacement progressif des spectres U. V- visible du PVC photovieilli dans le domaine du visible au fur et à mesure que la longueur de la séquence polyènique croît; ainsi le maximum d'absorption se déplace de 230 nm pour les diènes jusqu'à 400 nm pour les octaènes [100].

Lorsque la séquence polyènique dépasse huit unités, le polymère absorbe dans la région du visible. Des séquences contenant jusqu'à 20 doubles liaisons conjuguées peuvent être formées ce qui explique la forte coloration du polymère.

La cinétique de photodégradation a fait l'objet de plusieurs investigations [28, 117, 118].

La plupart des auteurs attribuent le processus autoaccélééré à l'effet catalytique de HCl.

Gibbs et MacCallum [16] ont cependant, dans leur étude sur l'effet de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique sur la déshydrochloration, démontré l'effet inhibiteur de l'acide chlorhydrique sur la décomposition photochimique du PVC.

Pour élucider clairement cette question C. DECKER [24] a suivi la variation de l'acide chlorhydrique libéré non plus en fonction du temps, mais en fonction du nombre, N, de photons absorbés par le polymère. La relation linéaire obtenue (fig. III.2) montre que l'efficacité du processus de déshydrochloration reste constante au cours de la photolyse du PVC. La cinétique autoaccéléérée observée, résulte donc uniquement d'une absorption croissante de la lumière incidente, par le polymère dégradé, et non pas d'un effet catalytique de l'acide chlorhydrique libéré.

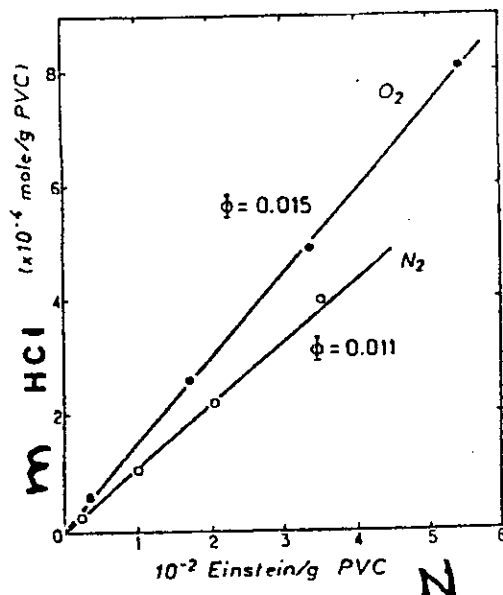


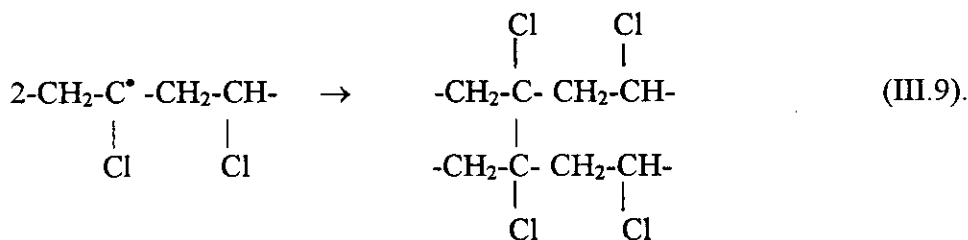
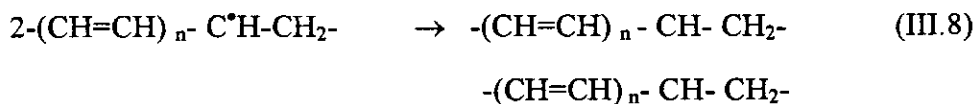
Fig. n°III.2 HCl libéré en fonction du nombre de photons absorbés [24].

La pente de la droite $m = f(N)$ représente le rendement quantique de la déshydrochloruration Φ_{cl} , c'est à dire le nombre de molécules de Cl libéré par photon absorbé.

III.3.3 Réticulations et ruptures de chaînes :

Les radiations U.V. sont connues pour affecter le poids moléculaire du PVC, en induisant aussi bien des ruptures de chaînes que des réticulations, qui sont en partie responsables de la modification des propriétés mécaniques et de l'aspect de surface du polymère photo vieilli [24, 39].

Plusieurs voies possibles ont été proposées pour les réactions de réticulation :



Quant aux scissions de chaînes principales, elles résultent souvent de ruptures selon les réactions de NORRISH type I ou type II.

III.4 Photooxydation du PVC

Puisque les matières plastiques utilisées dans des applications extérieures sont généralement entourées d'air lors de leur exposition à la lumière, il est important de savoir comment la présence d'oxygène va interférer avec les différents processus photochimiques impliqués et ainsi affecter la durabilité du matériau.

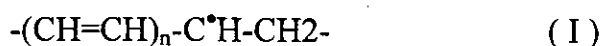
Les phénomènes observés en atmosphère inerte notamment, les coupures de chaîne, la formation de doubles liaisons et les reticulations sont généralement catalysés par la présence d'oxygène qui, de plus, se fixe sur certains produits de dégradation. Il en résulte des peroxydes, des hydroperoxydes, des aldéhydes et des cétones.

III.4.1 Deshydrochloruration en chaîne

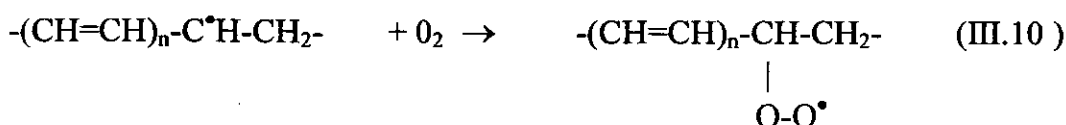
La plupart des auteurs ayant étudié la photooxydation du PVC ont mis en évidence la réaction de deshydrochloruration en chaîne dont l'étendue dépend fortement de l'intensité et de la longueur d'onde de la lumière incidente ainsi que de la température.

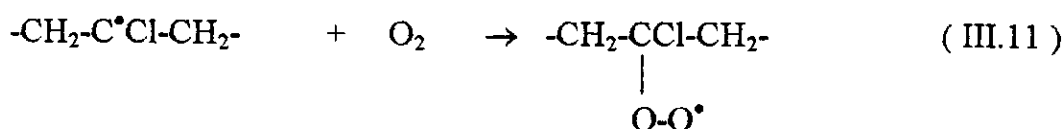
III.4.2 Mécanisme de la Photooxydation

Tous les schémas réactionnels proposés pour la dégradation du PVC lors de son exposition à la lumière en présence d'oxygène impliquent la réaction des radicaux alkyles avec l'oxygène pour donner les radicaux peroxy sur la chaîne du polymère [24, 39]. Les radicaux les plus réactifs avec l'oxygène sont

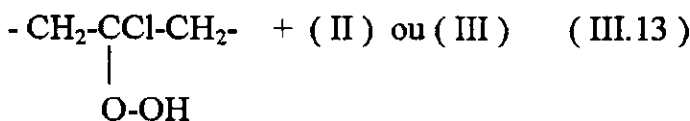
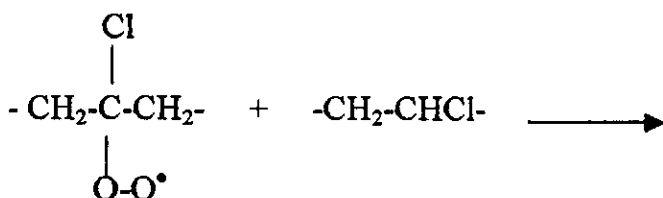
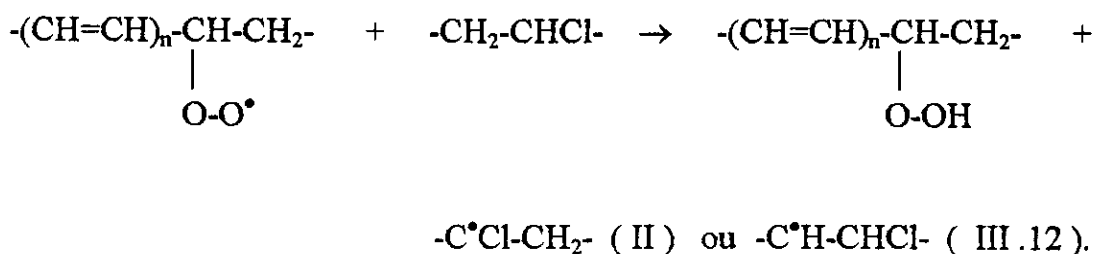


Il génèrent des radicaux peroxy secondaires et tertiaires sur la chaîne de PVC



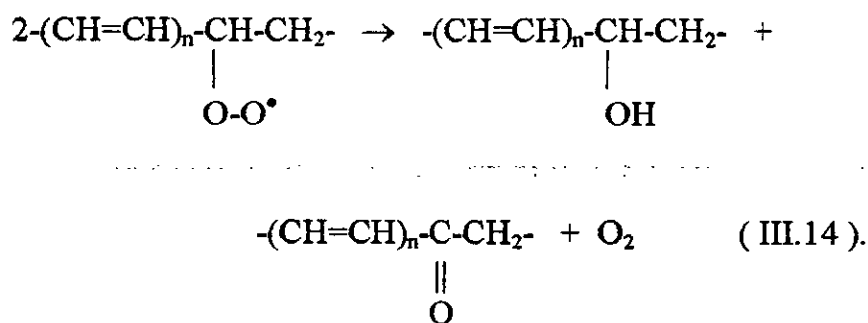


Les radicaux peroxy sont considérés comme les précurseurs directs des structures oxygénées détectées (carbonyles et hydroperoxydes) dans le polymère dégradé et des modifications de structure observées (scissions de chaîne et réticulations). Ils peuvent arracher facilement des atomes d'hydrogène aux groupes $-\text{CHCl}-$ ou $-\text{CH}_2-$ du polymère pour donner des hydroperoxydes et générer les radicaux (II) et (III) comme le montrent les réactions suivantes :

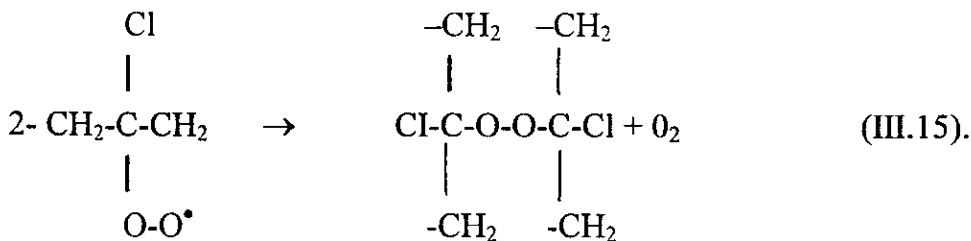


Comme l'hydroperoxydation est une réaction en chaîne, elle se développe d'une façon considérable.

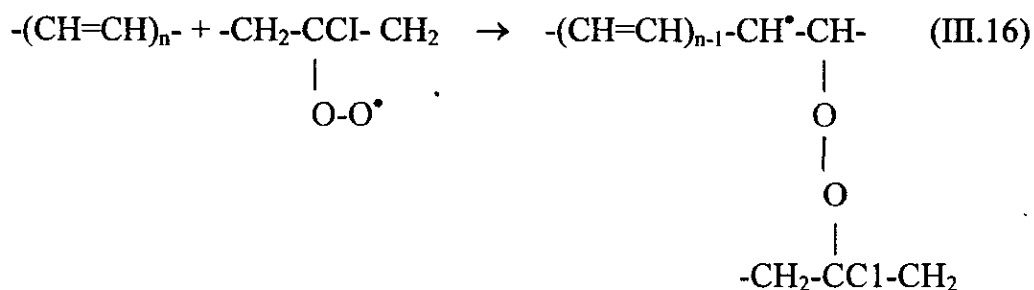
Quand deux radicaux alkyles peroxy sont formés l'un à proximité de l'autre, ils peuvent réagir pour donner un alcool et une cétone :



ou bien un peroxyde de dialkyle :



La formation de tels pontages est responsable de la reticulation détectée dès les premières étapes de la photooxydation du polymère. Après, une fois que les polyènes s'accumulent, l'addition des radicaux PO_2^\bullet sur les doubles liaisons peut contribuer à l'insolubilisation partielle du polymère photooxydé



Ce radical réticulé peut également être oxydé et réagir comme le radical (I).

C'est finalement le radical α chloro- peroxyde $-\text{CH}_2-\text{CCl}-\text{CH}_2-$ qui apparaît comme

$$\begin{array}{c} | \\ \text{O}-\text{O}^\bullet \end{array}$$

devant jouer le rôle essentiel dans les processus de Photooxydation du PVC. Le schéma réactionnel suivant indique les principales réactions de ce radical [24].

Il convient de remarquer que la décomposition des radicaux alcoxydes tertiaires s'accompagne d'une production supplémentaire de radicaux chlore qui vont propager la dégradation en chaîne du PVC. Ceci permet d'expliquer pourquoi le rendement quantique de déshydrochloruration est plus élevé, d'environ 40%, en présence d'oxygène qu'en atmosphère inerte [24].

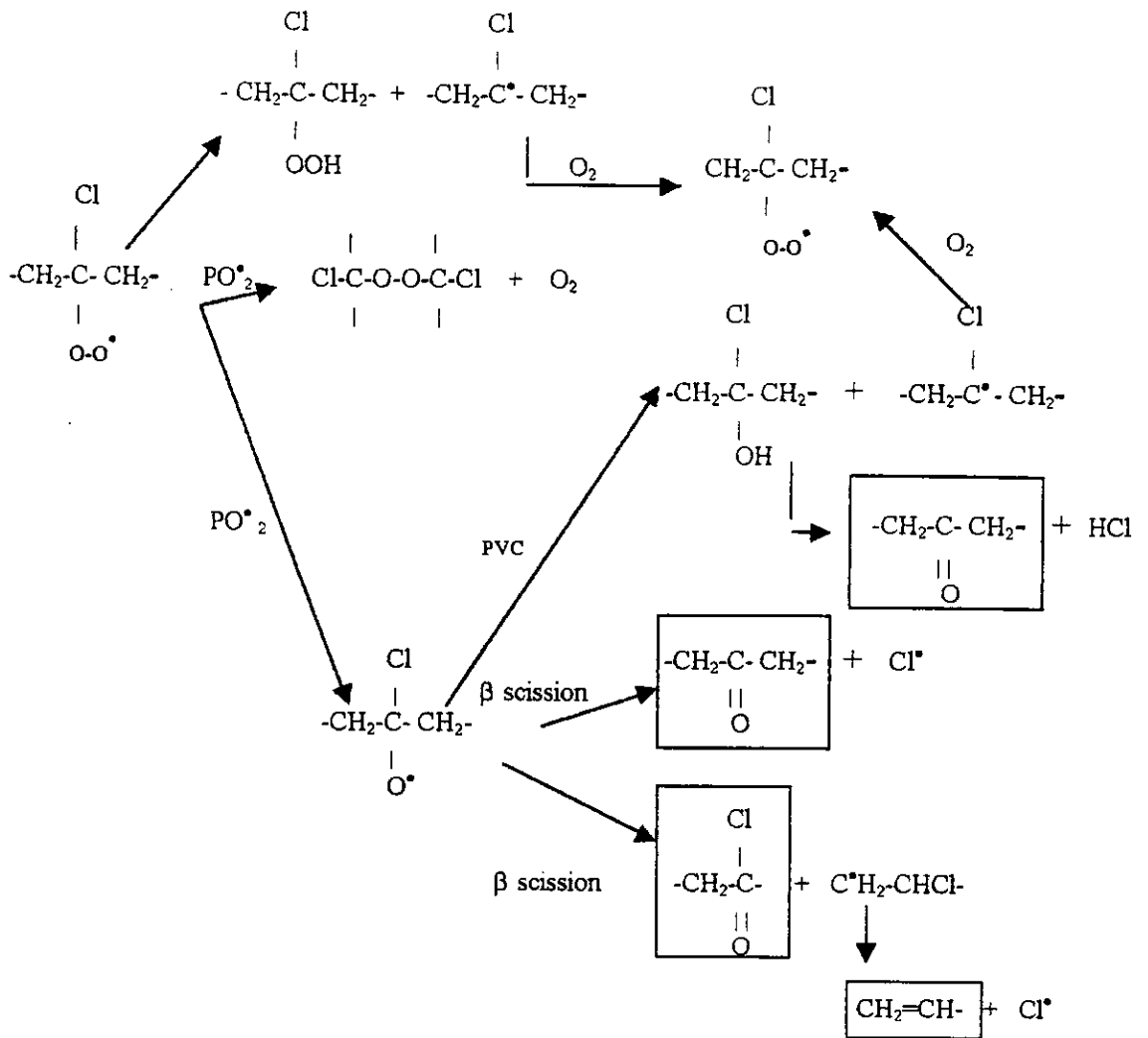


Fig. n° III.3 Réactions du radical α - chloroperoxy [24].

III.4.3 Effet de la température :

Le processus de dégradation des matériaux organiques s'accélère généralement, lorsque s'élève la température [75].

Ainsi dans le cas du PVC, la vitesse de la deshydrochloruration augmente en fonction de la température [36, 39].

A température ambiante, la distribution des polyènes demeure constante, durant les premières étapes de l'irradiation, avec une longueur moyenne, \bar{n} , entre 4 et 5. Lorsque s'élève la température aux environs de 80°C, la longueur \bar{n} , des polyènes augmente rapidement vers $\bar{n} = 20$ [39].

L'augmentation considérable de la longueur des polyènes autour de 80°C est attribuée à la libre mobilité de la chaîne polymérique, ce qui favorise la propagation de la réaction de dégradation [39].

III.4.4 Effet des additifs :

La présence d'ions métalliques au sein du PVC, contribue à diminuer sa stabilité photochimique. Ainsi une concentration en ions Fe^{3+} et Fe^{2+} au dessous de 0,001% peut être suffisante pour accélérer les réactions d'oxydation, de scission et de reticulation durant le vieillissement naturel et artificiel du PVC [39].

Par ailleurs, il a été constaté que l'élimination des impuretés externes telles que les résidus de catalyseurs et les sels métalliques, par purification réduit la vitesse de photodégradation du PVC [28, 39].

Il faut aussi rappeler que certains composés phénoliques, employés souvent comme anti - oxydants peuvent photosensibiliser la deshydrochloruration du PVC [39].

Il a été également constaté que certains stabilisants thermiques accélèrent la photooxydation du PVC sous certaines conditions [21, 39].

III. 5 Conséquences de la photodégradation du PVC :

Sous l'action de la contrainte photochimique, et des autres agents de vieillissement, le PVC subit des altérations lentes et irréversibles qui entraînent progressivement sa dégradation.

III. 5. 1 Changent de la structure chimique :

L'une des caractéristiques principales du PVC est de subir le phénomène de deshydrochloruration sous l'action d'une contrainte photochimique ou thermique. Ce phénomène se manifeste par une libération importante d'acide chlorhydrique qui conduit à la formation de séquences polyéniques conjuguées.

L'étude de l'évolution de la photodégradation du PVC en présence d'oxygène par spectroscopie infrarouge a révélé l'apparition de différents types de structures oxygénées [carbonyles ($>C=O$), hydroxyles ($-OH$), et hydroperoxydes ($-OOH$)].

III-5-2 Evolution de la masse moléculaire :

L'évolution de la masse moléculaire est la conséquence de l'instabilité chimique du polymère. Ainsi le polychlorure de vinyle exposé aux radiations UV ($\lambda > 254\text{nm}$) en présence d'oxygène subit un processus de scission de chaînes et de réticulations dont la conséquence est une modification de la distribution des masses moléculaires [37,63].

Plusieurs auteurs [20, 38, 39] ont suivi l'évolution de la masse moléculaire par chromatographie sur gel perméable durant la photooxydation du PVC. Ils ont constaté l'élargissement de la courbe de répartition des masses moléculaires du côté des hauts et bas poids moléculaires.

III-5-3 Perte des adjuvants :

L'incorporation des adjuvants au polychlorure de vinyle est dictée par la nécessité d'obtenir un matériau conforme aux normes de l'utilisation pratique.

Néanmoins, il a été constaté durant certaines études [41, 119] que les concentrations de ces adjuvants diminuent au cours de la mise en œuvre ou durant l'exposition aux agents agressifs extérieurs.

III-5-4 Evolution de la couche superficielle :

Le changement de la surface des polymères, au cours de la mise en œuvre et du vieillissement a suscité l'intérêt de plusieurs auteurs [40, 41, 120].

En effet le début de la dégradation des polymères se manifeste au départ au niveau de la couche superficielle où l'effet des agents agressifs est maximum. Il en résulte qu'un grand nombre de comportements des matériaux polymères (exsudation, lubrification, photooxydation, variation de coloration, ...) soient liés à des modifications de surface.

L'étude de l'évolution de la composition superficielle de profilés industriels de PVC sur une épaisseur inférieure à 50 Å a permis de constater que l'extrusion entraîne une très forte migration superficielle de stabilisants et de lubrifiants [41].

Par ailleurs, l'analyse au microscope électronique a permis de mettre en évidence le développement de micro- craquelures à la surface du PVC rigide exposé au vieillissement naturel [120].

III-5-5 Chute des performances mécaniques :

Pour caractériser les changements intervenus au cours du vieillissement, le comportement mécanique est généralement étudié [20, 43, 44, 121]

Une chute des propriétés mécaniques, notamment la contrainte et l'allongement à la rupture ainsi que la dureté a été constatée au cours du vieillissement naturel et artificiel [20, 23, 44].

CHAPITRE IV

Méthodes de caractérisation du vieillissement du PVC

Quelque soit le mode de vieillissement étudié, naturel ou artificiel, l'analyse des échantillons de PVC vieilli concernera :

- Les propriétés d'aspect.
- Les propriétés mécaniques.
- La dégradation chimique.

IV.1 Les propriétés d'aspect :

D'une façon générale toute modification d'aspect du PVC rigide exposé au vieillissement doit être notée, notamment :

- Changement de coloration.
- Farinage ou révélation de grains de pigments lié à la destruction superficielle de la matrice organique .
- Formation de dépôts de polluants atmosphériques, développement de colonies de micro-organismes.
- Développement de microcraquelures ou fissurations,...

IV.2 Les propriétés mécaniques :

IV.2.1 Test de traction :

Des machines d'essai à vitesse de traction contrôlée, comprenant essentiellement, un dispositif d'attache, un mécanisme d'entraînement et un indicateur d'effort sont utilisées pour mesurer les propriétés mécaniques à la rupture . Les extrémités de l'éprouvette sont fixées, entre les deux dispositifs d'attache, de façon que l'axe de l'éprouvette se confonde avec celui de la force exercée par le mécanisme d'entraînement qui communique à l'éprouvette un mouvement uniforme de vitesse contrôlée.

L'effort (F) supporté par l'éprouvette étirée est indiqué par un dynamomètre.

L'allongement à la rupture est obtenu en mesurant la distance séparant les repères tracés au départ sur l'éprouvette. La contrainte σ_r et l'allongement à la rupture ε_r sont définis à l'aide des relations suivantes :

- La contrainte à la rupture $\sigma_r = F / S$ (Mpa) où :

F : Force de traction (N).

S : Section transversale de l'éprouvette (mm²).

- L'allongement à la rupture $\varepsilon_r = [(l - l_0) / l_0] \times 100$ où :

l : Longueur finale de la partie calibrée de l'éprouvette.

l₀ : Longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

Les propriétés mécaniques à la rupture sont souvent très utilisées pour juger de l'état de détérioration d'un matériau au cours du vieillissement, plus particulièrement l'allongement à la rupture qui est très sensible même à des changements infimes [35, 122]. Une baisse de l'allongement à la rupture de 50% par rapport au matériau non vieilli est prise comme critère de fin de vie [122].

IV.2.2 Test de dureté

La dureté est définie comme étant la résistance à la pénétration. L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétreur de forme définie dans le matériau à essayer. La profondeur de pénétration varie en sens inverse de la dureté.

Le déplacement du pénétreur est lu sur une échelle de mesure graduée de 0 à 100, de telle façon que le repère 100 corresponde à une pénétration nulle et le repère 0 à la pénétration maximale autorisée par l'appareil.

Le pénétreur est constitué d'une barre d'acier trempé de forme et de dimensions indiquées dans la figure et le tableau ci-après

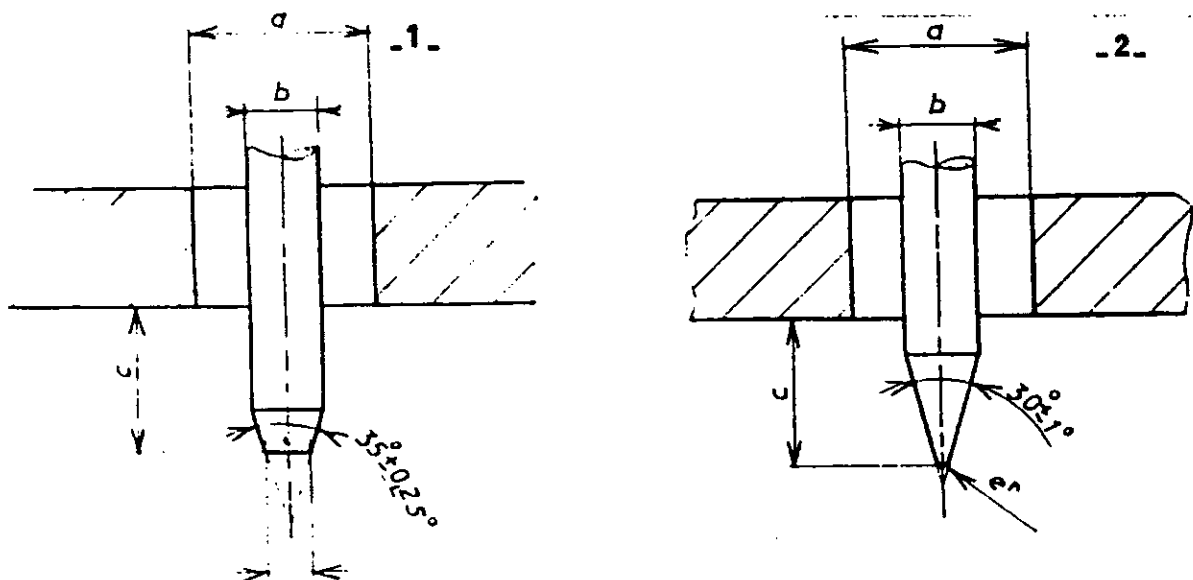


Fig. n° IV. 1 Pénétreurs pour le duromètre du type A (1) et D (2)

a	3,0 ± 0,5
b	1,25 ± 0,15
c	2,50 ± 0,04
d	0,79 ± 0,03
e ^r	0,100 ± 0,012

Tableau n° IV.1 dimensions du pénétreur (mm)

IV.3 La dégradation chimique

IV.3.1 Spectroscopie infrarouge

Cette méthode spectrale, très souvent utilisée dans l'étude du vieillissement des polymères, offre un très grand intérêt dans l'identification des groupements chimiques, formés lors de la dégradation.

La fréquence du rayonnement absorbé en infrarouge est reliée aux fréquences de vibration et de rotation des groupements fonctionnels.

L'absorption du rayonnement IR suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = \varepsilon . c . l \quad \text{dans laquelle.}$$

A : Absorbance.

I_0 et I : intensité des radiations, incidente et émergente ;

ε : coefficient spécifique d'absorption molaire ($l \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$)

c : concentration de l'espèce absorbante (mol / l)

l : trajet optique (cm).

Finalement la spectroscopie IR est un moyen qui permet de connaître les fréquences absorbées par un échantillon et de mesurer quantitativement cette absorption.

a- Analyse qualitative

Plusieurs auteurs ont exploité cette technique, dans la caractérisation des produits de dégradation du PVC [20, 21, 35, 39, 123, 124]. Les différents groupements qu'ils ont caractérisés par IR sont regroupés dans le tableau n° IV.2.

Tab n° IV.2 Les principaux produits d'oxydation du PVC [21,35,39].

Structure	Nom	Fréquence d'absorption (cm ⁻¹)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R} - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Aldéhyde	1720-1740
R-OOH	Hydroperoxyde	3200-3600
R-OH	Hydroxyle	3200-3600
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Acide carboxylique	1715-1718
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	α et β Chlorocétone	1725-1740
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}-\text{OR} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Ester	1735
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Dichlorocétone	1744-1750
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{OOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Peracides	1770-1780
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{OOR}' \\ \\ \text{O} \end{array}$	Perester	1770-1780
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Chlorure d'acide	1785

b- Analyse quantitative

Le dosage semi-quantitatif d'une bande d'absorption est effectué par rapport à une bande d'absorption étalon. C'est la méthode dite d'étalon interne. Ainsi certains auteurs [20, 22] ont dosé les bandes d'oxydation au cours du vieillissement du PVC, en prenant comme étalon les bandes d'absorption qui restent constantes au cours du temps, à savoir, la bande d'absorption des -CH₂ à 1434 cm⁻¹ et la bande d'absorption des C - Cl à 600 cm⁻¹.

IV.3.2 Spectroscopie UV- visible

La spectroscopie UV est basée sur l'absorption des radiations UV, qui a pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ et π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule.

Puisque les électrons π sont plus facilement excités que les électrons σ [125], la conjugaison des liaisons déplace l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et la rend plus intense [126].

Comme en spectroscopie IR, l'absorption dans l'UV, suit la loi de Beer-Lambert. Cependant la spectroscopie UV présente une meilleure sensibilité que la spectroscopie IR et des absorptions aux interférences (bruit de fond) limitées [127].

a- Analyse qualitative :

Cette technique spectrale a été utilisée pour suivre les modifications de structure du PVC vieilli [30, 35] .

Comme la déshydrochloruration du polymère s'accompagne de la formation de polyènes de différentes longueurs et que le maximum d'absorption se déplace en fonction du nombre de doubles liaisons conjuguées, l'analyse UV-visible permet de connaître la distribution des séquences polyéniques formées et leur évolution en fonction du temps de vieillissement.

b- Analyse quantitative :

L'examen quantitatif des spectres UV-visible peut s'effectuer selon deux méthodes différentes :

Le mode de calcul à une bande [128, 129] basé sur la loi de Beer-Lambert d'où l'expression suivante est tirée ;

$$N = (A_n \times 62,5) / (\epsilon_n \times C \times l); \text{ dans laquelle :}$$

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

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

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

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

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

Les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont celles données dans la littérature [128] et elles correspondent au maximum principal d'absorption de chaque séquence polyénique de rang n .

En fait il a été montré [130] que chaque séquence de rang donné produit un spectre contenant quatre bandes d'absorption de différentes intensités et donc, le spectre entier d'un PVC dégradé va résulter de la superposition des quatre bandes de toutes les séquences polyéniques présentes.

Ainsi l'Absorbance à la longueur d'onde du maximum principal d'un polyène donné va dépendre non seulement de la concentration de ce dernier mais également de celles des polyènes de rang $n \pm 1$, $n \pm 2$ et probablement $n \pm 3$. Cependant le calcul à une bande adopté ne tient compte que du maximum principal de chaque séquence de rang n , ce qui revient à négliger les concentrations en Absorbance des autres séquences et donc à surévaluer les concentrations calculées.

En ce qui concerne le mode de calcul à quatre bandes [100], il s'agit grâce à un programme d'optimisation d'obtenir le meilleur accord possible entre le spectre expérimental et la courbe calculée comme la somme des spectres élémentaires de tous les polyènes présents.

La comparaison des résultats des deux modes de calcul [131,132] a montré que les concentrations calculées par le deuxième mode sont très inférieures à celles calculées par le premier et l'écart est le plus grand pour les polyènes de rang faible.

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

Tableau n° IV.3 Longueurs d'onde d'absorption des maximums (λ) et coefficients d'absorption molaire (ϵ_n) pour les polyènes conjugués de rang n de type $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$ [128].

V. 1 Description des profilés

Cette étude de vieillissement, a porté sur les profilés fabriqués par l'unité «Hidhab PVC» de ENPC de Sétif.

Ces profilés fournis sous forme de barres blanches de dimensions (100 x6 x4 cm) servent à la fabrication de produits divers tels que portes, fenêtres , faux plafonds, cloisons, volets, ...

Les additifs entrant dans la fabrication de ces profilés à base de PVC ainsi que leur nature chimique sont donnés dans le tableau n° V.1.

Tableau n° V.1 Nature des additifs constituant les profilés étudiés

Additif	Nature chimique
Stabilisant chaleur et lumière	Phosphite dibasique de plomb
Lubrifiant externe	Stéarate neutre de plomb
Modifiant choc	Acrylique
Pigment	Dioxyde de titane
Charge	Carbonate de calcium

V.2 Essais de vieillissement naturel

Les profilés ont été exposés selon la norme ISO 4607 (1985) durant 24 mois dans des conditions naturelles.

La présente étude a démarré par la mise en place des profilés au niveau des trois stations de vieillissement choisies, le 15-05-96. Les prélèvements ont été faits tous les trois mois, dans le but d'analyser toute éventuelle variation des propriétés mécaniques ainsi que toute modification de structure du polymère par spectroscopie infra rouge et U.V.- visible.

Parallèlement, des profilés témoins ont été conservés dans une ambiance intérieure. Le même protocole expérimental leur a été appliqué à titre de comparaison.

Comme stations de vieillissement des sites représentatifs d'un environnement urbain ont été choisis, l'étude bibliographique, ayant mis en évidence le rôle des polluants atmosphériques tels que NOx, O₃, et hydrocarbures en tant que photosensibilisateurs des matières plastiques dont ils accélèrent la dégradation. Ces stations ont déjà servi de sites d'observation et de mesure de l'évolution de la pollution atmosphérique, due essentiellement au trafic routier, dans le cadre d'autres thèses de magister effectuées au sein du département de génie de l'environnement de l'école Nationale Polytechnique [133,134].

CHAPITRE V

Techniques expérimentales utilisées

1. Site I :

Situé au niveau du siège de l'administration de l'ORLAC à la rue Tripoli. Une étude de magister est actuellement en cours afin d'évaluer les teneurs en hydrocarbures dans l'environnement [133].

2. Site II :

Situé au niveau du siège de l'UNEA sur le Boulevard Amirouche en plein cœur de la capitale. Il est caractérisé par une grande circulation automobile (1400/1700 véhicules/j) et il est très peu ventilé ce qui permet l'accumulation des polluants. Il se caractérise par des teneurs élevées en NO_x [134].

3. Site III :

Situé au niveau du siège de l'O.N. Météo de Dar El BEIDA à quelques 20 km à l'est du centre d'Alger. Ce site est caractérisé par rapport au site n° II par un trafic routier peu intense et des teneurs élevées en ozone [134].

V.3 Essais de vieillissement artificiel :

V.3.1 Vieillissement à l'ozone :

Cet essai de vieillissement a été réalisé suivant la norme CEI 811-2-1 1986. L'ozone est une variété allotropique de l'oxygène de l'air. Il s'obtient par action d'une effluve électrique à haute tension (1000 V) sur l'oxygène.

Etant donnée l'instabilité de l'ozone, et les différents éléments susceptibles d'absorber celui-ci, depuis l'humidité de l'air jusqu'aux micro-organismes, il est indispensable de mettre en contact de la lampe un air absolument anhydre et pur.

V.3.1.1 Description générale de l'appareillage d'essai :

L'appareillage d'essai comprend ;

- Un générateur assurant une production d'ozone contrôlée
- Un dispositif pour faire circuler l'air ozonisé dans des conditions contrôlées d'humidité et de pression à travers une chambre contenant les échantillons à analyser.
- Un dispositif de dosage de la concentration en ozone.

L'ozone est obtenu en soumettant un courant d'air à l'action d'une effluve électrique à l'aide d'un ozoniseur « OZONAIR » n° 19104.

Le fonctionnement du générateur d'ozone est fortement influencé par l'état hygrométrique de l'air soumis à l'action de l'effluve électrique, ce qui suppose une dessiccation très poussée du courant d'air avant son passage dans l'ozoniseur.

L'air comprimé pénètre dans le système sous une pression constante de 4 bars puis passe successivement à travers le dessiccateur et le détendeur qui permet de fixer la pression d'arrivée de l'air dans la cellule génératrice d'ozone à 1 bar.

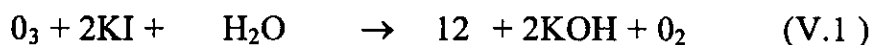
Le courant d'air ozonisé est alors dirigé vers le réacteur contenant les éprouvettes à tester.

Une vanne de prise d'échantillons permet de contrôler la constance de la production d'ozone au cours du temps.

La concentration en ozone dans l'air ozonisé à la sortie de la cellule génératrice d'ozone dépend essentiellement de deux paramètres : le débit d'air et la puissance électrique. La détermination de la concentration en ozone se fait par titrage iodométrique.

L'ozone est décomposé par barbotage dans une solution d'iodure de potassium.

L'iode libéré par acidification de cette solution est titré par le thiosulfate de sodium selon les réactions suivantes.



V.3.1.2 Conditions d'ozonisation du polychlorure de vinyle

Les éprouvettes à tester sont découpées sous forme d'haltères. Elles sont essuyées avec un chiffon sec afin d'enlever toute éventuelle trace de poussière et d'humidité avant d'être exposées dans la chambre d'essai.

Des prélèvements à intervalles réguliers sont effectués afin de caractériser l'évolution du matériau exposé. Pour cet essai deux concentrations ont été retenues:

- La première avec un débit d'air $Q = 2 \text{ l / mn}$ et une puissance électrique $W = 0,25 \text{ watt}$ ce qui correspond à une concentration en ozone $C = 1,8 \text{ mg } O_3 / \text{l air}$.
- La deuxième représentant le maximum que peut atteindre l'appareillage avec un débit d'air $Q = 0,5 \text{ l / mn}$ et une puissance électrique $W = 0,25 \text{ watt}$ ce qui correspond à une concentration en ozone $C = 3,5 \text{ mg } O_3 / \text{l d'air}$.

V.3.2 Vieillissement au brouillard salin

Cet essai de vieillissement a été effectué selon la norme ISO 3768 (1987)

V.3.2.1 Description générale de l'appareillage d'essai

L'installation est essentiellement composée d'une chambre d'essais transparente en verre organique avec une rampe de chauffage intérieure, d'un appareil AÉROSOL et d'une table, avec tableau de commande.

La chambre d'essais est posée sur la table contenant le tableau de commande.

La production d'un brouillard homogène se fait en plusieurs étapes: le liquide d'essai introduit dans le réservoir de liquides est conduit par une prise d'aspiration sur les disques centrifuges rotatifs. Sous l'action de la vitesse de rotation, un film de fluide très mince se forme. Il se déchire sur le bord des disques centrifuges et est projeté contre les chicanes de l'atomiseur.

Les aérosols ainsi obtenus sont centrifugés par un tourbillon d'air dans la partie supérieure de l'appareil où les grosses particules par l'influence du tourbillon retournent au réservoir de liquide tandis que les particules fines sont projetées à l'extérieur et conduites à la chambre d'essais. l'air nécessaire à la centrifugation ainsi qu'au transport des aérosols est aspiré et filtré de l'air entourant l'installation.

Tableau n°V.2 Données physiques de la chambre d'essais

ϕ des particules	à 90% entre 2 et 4 μ
Densité de l'aérosol	~ 4m g/l
Vitesse de sédimentation	100 cm/h
Quantité de liquide pulvérisé	50 a 250 g / h
Volume intérieur	1251
Débit d'air	0,06m ³ /min
Dimensions	1600x730x610mm

V.3.2.2 Conditions de vieillissement au brouillard salin

15 éprouvettes de traction ont été exposées à une ambiance continue de brouillard salin à la concentration de 4 mg / l . Des prélèvements ont été effectués toutes les deux heures en vue de mesurer la traction et l'allongement à la rupture.

V.4 Caractérisation des échantillons vieillis :

L'évolution des paramètres mécaniques au cours du temps a été suivie par des essais de traction et de dureté, alors que les changements de structure chimique dus au vieillissement ont été suivis par spectroscopie UV visible et Infra - rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

V.4.1 Propriétés mécaniques :

V 4.1.1 Essai de traction :

Des éprouvettes sous forme d'haltères de dimensions normalisées ont été testées à l'aide de la machine de traction du type ADAMEL LHOMARGY selon la norme AFNOR NF T51-034 (Décembre 1981).

La vitesse de déformation est maintenue constante et égale à 300 mm / mn. La contrainte à la rupture σ_r ainsi que l'allongement à la rupture ϵ_r sont suivis en fonction du temps de vieillissement. Les résultats représentent une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes.

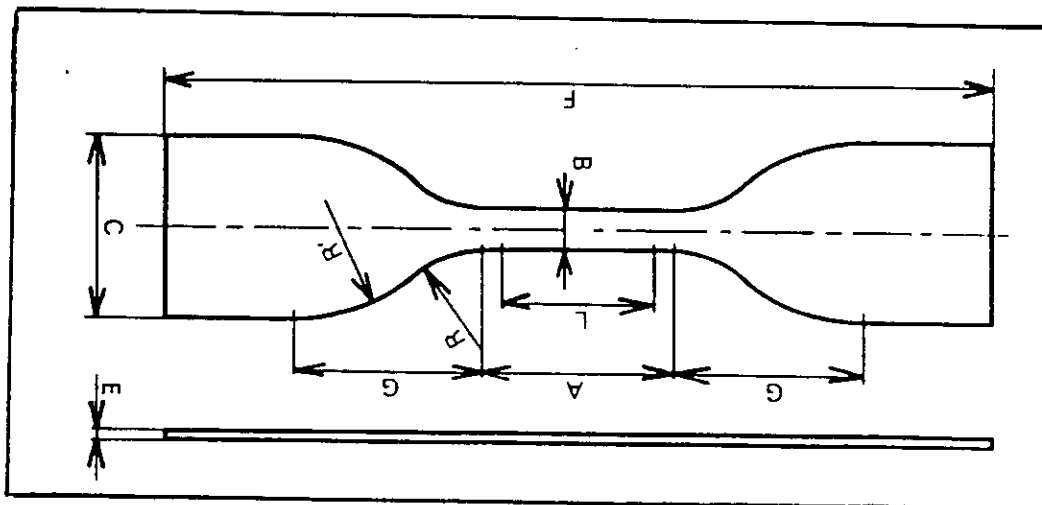


Fig n° V.1 Schéma de l'éprouvette haltère .

F	C	L	B	R	R'	E
110	25 ± 1	25	6,5 ± 0,3	14,1 ± 0,5	25 ± 1	2

Tableau n° V.3 Dimensions (mm) de l'éprouvette haltère utilisée.

V.4.1.2 Essai de dureté :

Des éprouvettes rectangulaires (100x40) mm sont découpées sur le PVC rigide. Ces éprouvettes sont testées, selon la norme AFNOR NF T51-109 (Juillet 1981) à l'aide d'un duromètre type SHORE D. la valeur de la dureté est une moyenne obtenue en cinq points différents sur la même éprouvette.

V.4.2 Dégradation chimique :

V.4.2.1 Purification des échantillons vieillis :

Pour effectuer les analyses spectrales, le PVC vieilli doit être débarrassé de tous les additifs qu'il contient.

La dissolution dans le tétrahydrofurane suivie d'une filtration n'ayant pas permis une purification suffisante, il a été nécessaire de procéder à la centrifugation. Ce n'est qu'au bout de deux centrifugations consécutives qu'un polymère pur est obtenu.

Le polymère recueilli ensuite après précipitation à l'éthanol est filtré et séché durant 24 h à l'étuve à 50 °C.

V.4.2.2 Etude par spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier :

Les poudres obtenues après purification ont été caractérisées qualitativement et quantitativement par spectroscopie IR à transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque PHILIPS type PU 98000 piloté par un micro-ordinateur IBM P3202, avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les poudres polymères ainsi que les additifs ont été analysées sous forme de pastille de KBr obtenues à la pression de 14 tonnes/cm².

Il est à noter que le compartiment du porte-échantillons est constamment parcouru par de l'air comprimé sec et que le spectre n'est enregistré qu'après disparition des bandes d'absorption du CO₂ et de la vapeur d'eau.

V.4.2.3 Etude par spectroscopie UV-visible :

L'analyse par UV-visible a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque ULTROSPEC.

Les poudres de PVC purifié ont été analysées en solution dans le tétrahydrofurane fraîchement distillé à la concentration de 2g/l.

CHAPITRE VI

Résultats et discussion

VI.1 Vieillissement naturel:

VI.1.1 Propriétés d'aspect :

Pendant les deux années d'exposition aucun des phénomènes suivants n'a pu être décelé à l'œil nu et cela pour les trois sites retenus :

- Changement de coloration des profilés.
- Farinage ou révélation de grains de pigments lié à la destruction superficielle de la matrice organique.
- Développement de colonies de micro – organismes .
- Formation de microcraquelures ou fissurations visibles.

Le seul phénomène remarquable a été la présence permanente de dépôts de particules solides ou poussières au niveau du site n° II.

VI.1.2 Propriétés mécaniques

VI.1.2.1 Test de traction:

Les figures n°VI.1 et VI.2 représentent, respectivement, l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture obtenus en fonction du temps de vieillissement au niveau des trois sites retenus.

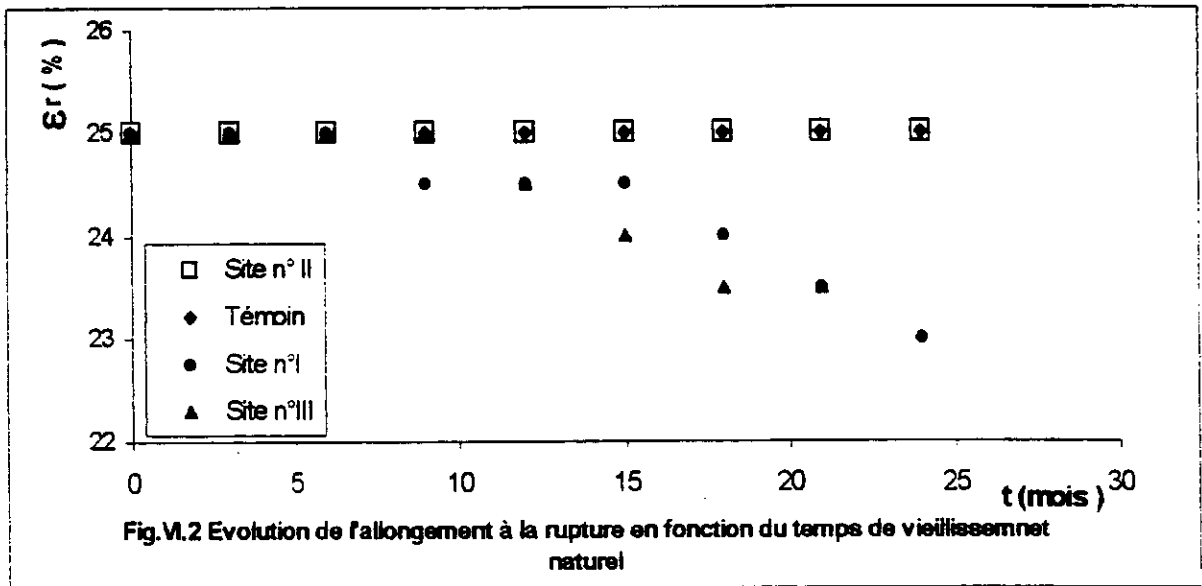
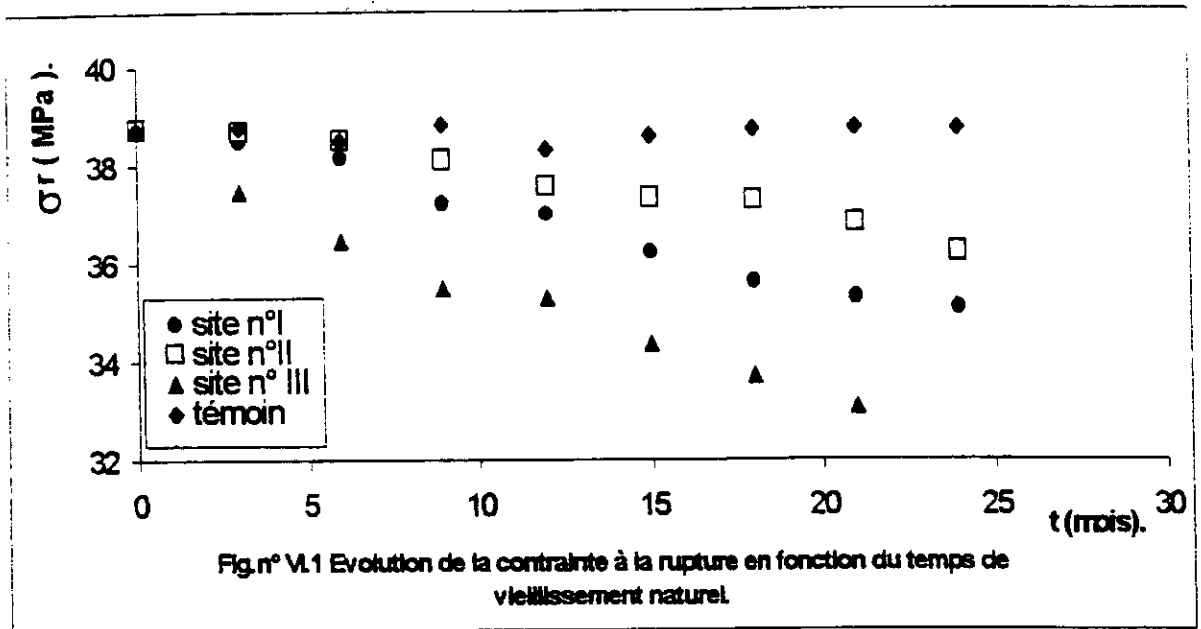
A titre de comparaison, les résultats obtenus avec les échantillons témoins sont reportés sur ces mêmes figures.

Alors que les propriétés des éprouvettes témoins sont restées pratiquement constantes tout au long de l'étude, celles des échantillons vieillis ont légèrement baissé et cela pour les trois sites retenus. Cette chute des propriétés traduit des scissions des chaînes principales dues à la photooxydation du polymère [39]. Il est à noter que la chute relative la plus importante a été observée au niveau du site n° III qui est le plus riche en ozone.

Une variation modérée de la contrainte à la rupture a été observée au niveau du site n° II tandis que l'allongement à la rupture est demeuré pratiquement constant. La variation de ces deux propriétés au niveau du site n° I qui se caractérise par des teneurs élevées en NO_x est intermédiaire.

Cette baisse des performances peut ainsi être aisément attribuée aux agressions et contraintes du milieu extérieur. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs. En effet il a été montré au cours d'autres études de vieillissement naturel que les caractéristiques mécaniques en traction du PVC chutent en fonction du temps [44, 53] ; ces caractéristiques étant très sensibles aux changements qui ont lieu pendant la dégradation des polymères [95].

Cependant, ces études ont été effectuées au niveau d'un seul site de vieillissement. Une étude comparée au niveau de différents sites situés dans une même ville et caractérisés par des teneurs variables en polluants atmosphériques n'a pas été abordée jusqu'à présent dans la littérature. L'influence des polluants a été surtout considérée par des approches de vieillissement en laboratoire.



Dans le cas du PVC, bien qu'une littérature abondante existe sur la dégradation, l'influence des polluants atmosphériques a été très peu considérée [138].

Pour relativiser l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture par rapport aux valeurs initiales, la chute de ces caractéristiques en pourcentage a été calculée suivant les relations :

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

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

où :

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

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

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

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

les tableaux n° VI.1 et VI.2 illustrent l'évolution en pourcentage, respectivement, de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

Tableau n° VI.1 Evolution de la contrainte à la rupture $\Delta\sigma_r$ (%) en fonction du temps de vieillissement naturel.

t (mois)	0	03	06	09	12	15	18	21	24
Site I	0	0,70	1,50	3,95	4,60	6,53	8,11	8,98	9,5
Site II	0	0,15	0,59	1,63	3,05	3,72	3,82	5,00	6,56
Site III	0	3,33	5,93	8,45	8,99	11,62	13,06	14,70	-

Tableau n° VI.2 Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon_r$ (%) en fonction du temps de vieillissement naturel.

t (mois)	0	03	06	09	12	15	18	21	24
Site I	0	0	0	2	2	2	4	6	8
Site II	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Site III	0	0	0	0	0	4	6	6	-

Sur les trois sites choisis pour l'exposition, les échantillons du site n° II présentent une meilleure tenue au vieillissement, alors que ceux du site n° III offrent le vieillissement relatif le plus rapide. Cependant, il faut noter que le site n° II présente des teneurs élevées en poussières qui se sont traduites par des dépôts sur les profilés vieillis. Ces dernières en fonction de leur grosseur peuvent jouer un rôle protecteur en atténuant l'intensité des processus photochimiques par absorption et diffusion des radiations solaires nuisibles [83].

Ainsi, puisque ces trois stations sont très proches les unes des autres, elles sont soumises aux mêmes conditions climatologiques, la seule différence qui les caractérise est la composition et la teneur en polluants atmosphériques.

Il apparaît que le PVC étudié est plus sensible à l'ozone et aux hydrocarbures qu'aux NO_x

VI.1.2.2 Test de dureté:

Le tableau n°VI.3 regroupe les valeurs mesurées de la dureté en fonction du temps de vieillissement pour les échantillons des trois sites.

Tableau n° VI.3: Evolution de la dureté en fonction du temps de vieillissement naturel.

t(mois)	0	03	06	09	12	15	18	21	24
Site n° I	75	75	75	75	74	75	75	75	75
Site n° II	75	75	74	74	75	75	75	75	75
Site n°III	75	75	75	75	74	75	74	75	-
témoin	75	74	75	75	75	75	75	75	75

D'après les données du tableau ci dessus, la dureté est restée pratiquement constante pendant toute la durée de l'étude de vieillissement et cela pour les trois stations.

VI.1.3 Dégradation chimique :**VI.1.3.1Analyse spectroscopique Infrarouge:**

Les spectres des échantillons de PVC vieillis ont montré des différences par rapport au spectre de PVC témoin, notamment dans la zone de vibration des carbonyles (1700 – 1800) et celle des hydroperoxydes et des hydroxyles (3200 – 3600). L'absence des bandes caractéristiques des additifs utilisés lors de la fabrication des profilés montre que le processus de purification adopté est satisfaisant.

Sur les figures n°VI.3, VI.4 et VI.5 représentant l'évolution des spectres IR des échantillons vieillis, respectivement, au niveau des sites n° I, II et III, on note essentiellement l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la zone des carbonyles (> C = O) dont le maximum se situe à 1733 cm⁻¹, tandis que la large bande dont le maximum se situe à 3430 cm⁻¹ dûe à l'absorption des groupements hydroxyles et /ou hydroperoxydes [-OH et -OOH] semble évoluer en fonction du temps.

Ces mêmes bandes d'absorption ont déjà été citées dans la littérature relative au vieillissement du PVC [1, 22, 27, 39, 96, 113].

La bande d'absorption vers 1625 cm⁻¹, généralement attribuée aux liaisons doubles conjuguées [135, 136], apparaît nettement sur les spectres du PVC témoin et des échantillons vieillis.

La réaction du PVC avec le NO₂ se traduirait par la formation d'une liaison -C-N=O qui absorberait dans la région 1600-1800 cm⁻¹ [SOCRATES] et viendrait se superposer à l'absorption des polyènes.

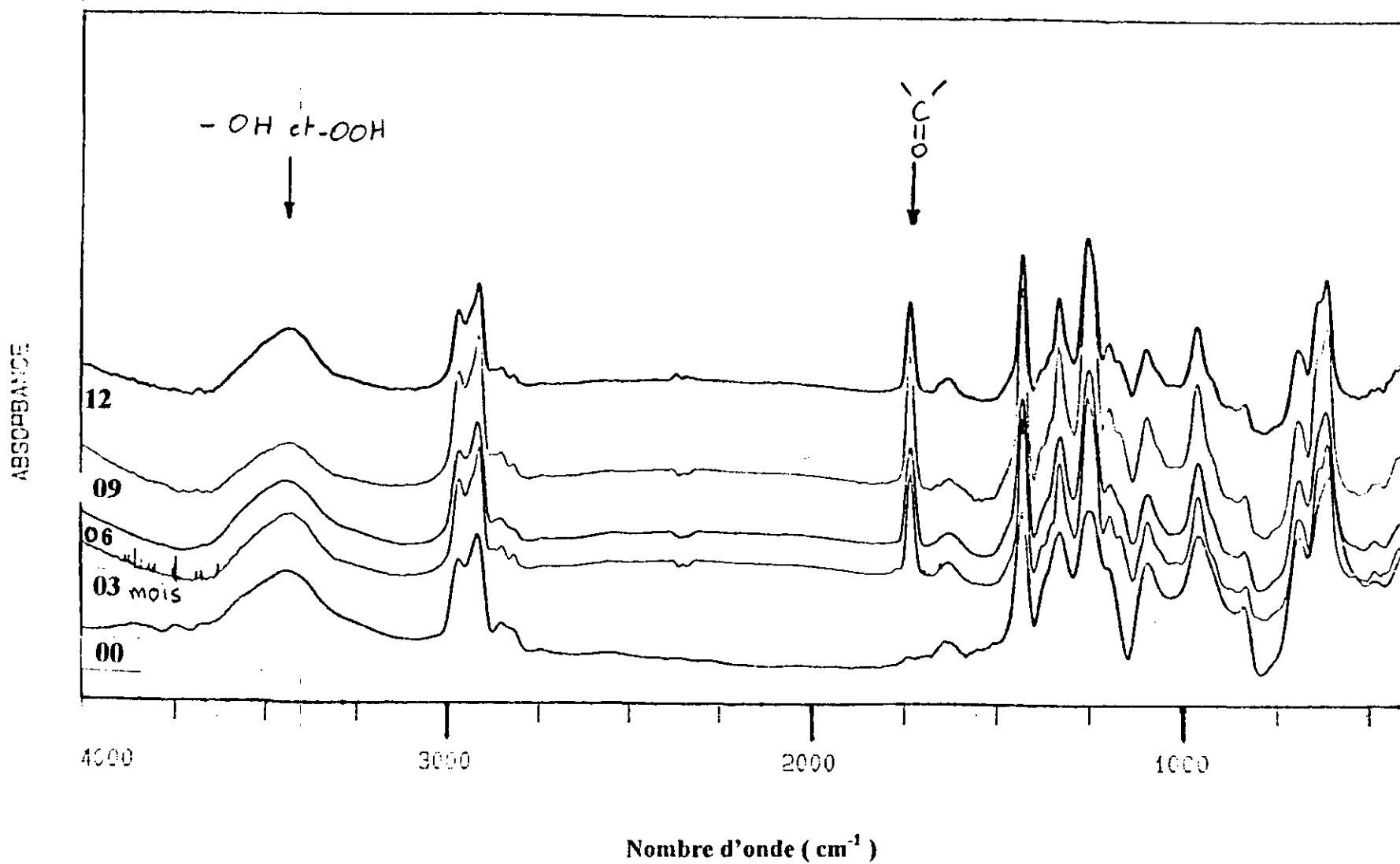


Fig. n° VI.3 Evolution des spectres IR en fonction du temps de vieillissement naturel, en mois, des échantillons prélevés au niveau du site n° I.

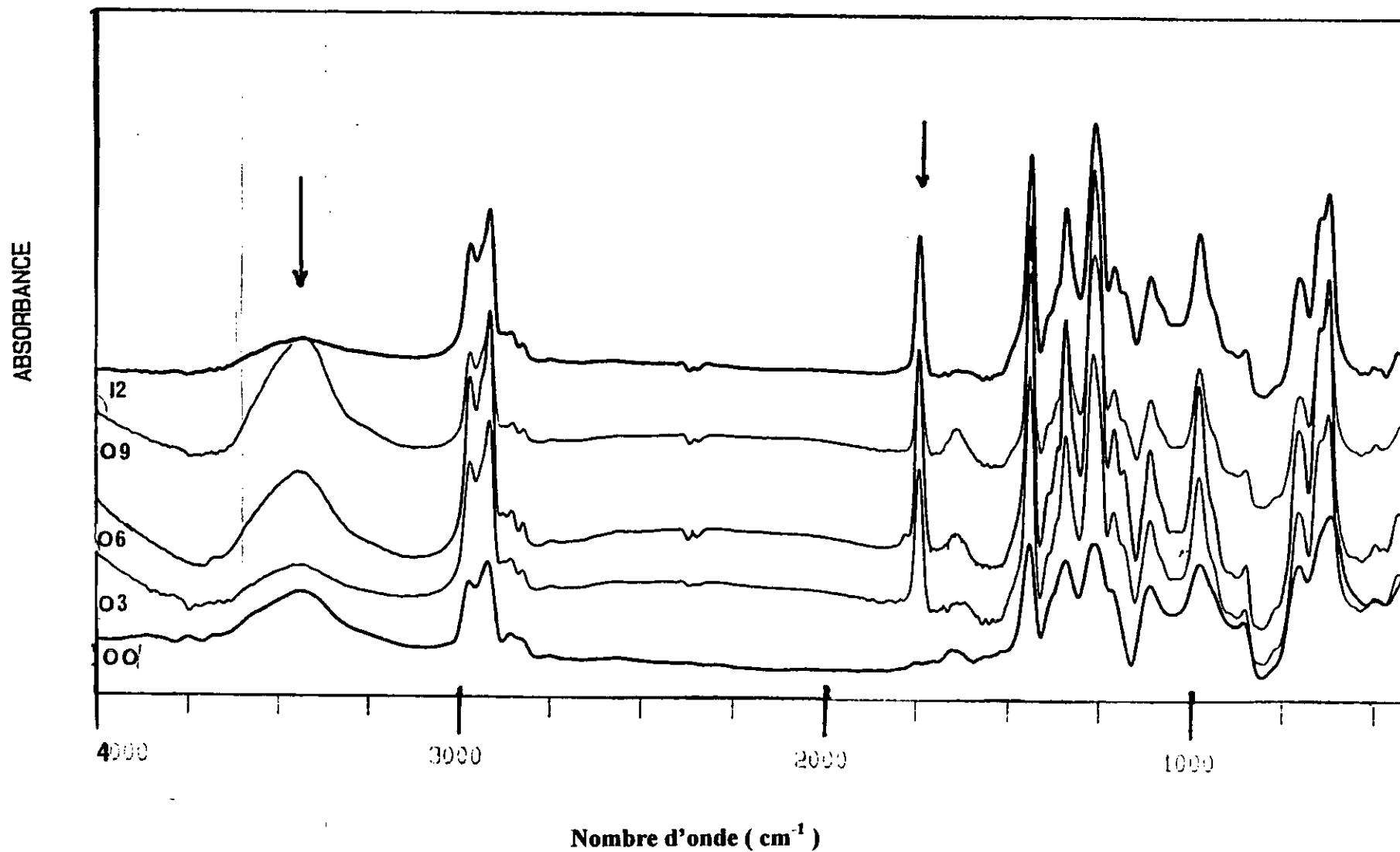


Fig. n° VI.4 Evolution des spectres IR en fonction du temps de vieillissement naturel, en mois, des échantillons prélevés au niveau du site n° II.

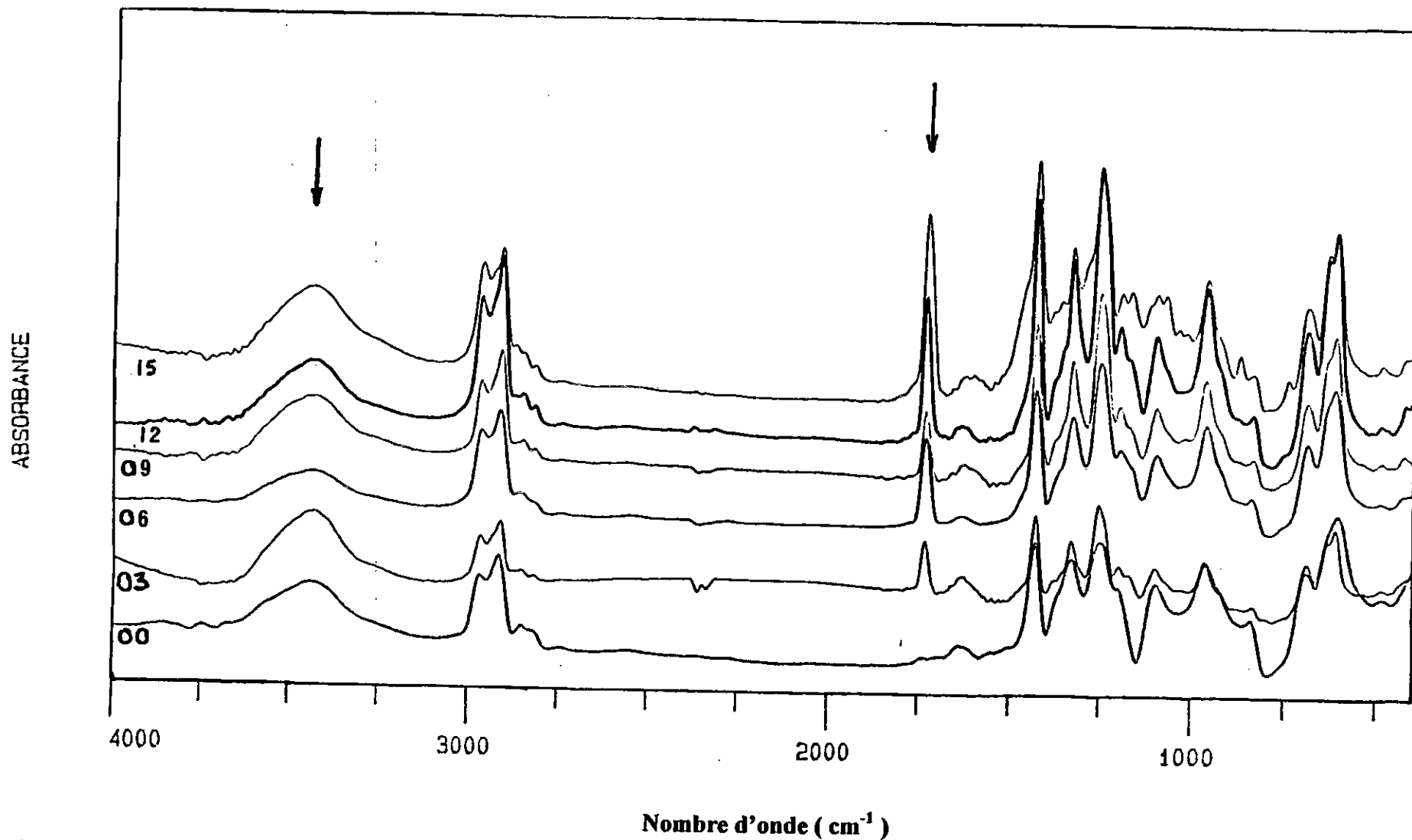
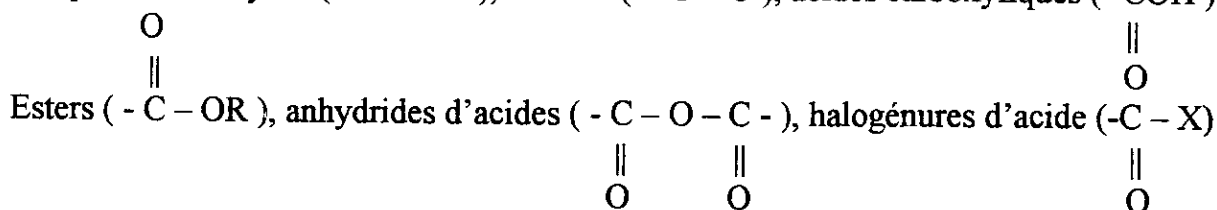


Fig. n° VI.5 Evolution des spectres IR en fonction du temps de vieillissement naturel, en mois, des échantillons prélevés au niveau du site n° III.

Le groupement carbonyle ($>C=O$) est contenu dans un grand nombre de composés : aldéhydes ($-CH=O$), cétones ($>C=O$), acides carboxyliques ($-COH$)



Pour lesquels une forte bande d'absorption due à la vibration d'élongation du ($C=O$) est observée dans la région $1850 - 1550 \text{ cm}^{-1}$. A cause de sa forte intensité et de l'absence d'interférences dans la région où elle a lieu, cette bande peut facilement être identifiée. Sa fréquence d'absorption dépend de l'environnement du groupe $C=O$, ainsi : [SOCRATES] :

- Plus l'atome ou le groupe d'atomes directement attaché au groupe carbonyle est électronégatif, plus grande est la fréquence d'absorption.
- L'insaturation en position α, β ($>C=C-C=O$) tend à diminuer la fréquence par rapport à celle attendue en l'absence d'insaturation. Une conjugaison supplémentaire a un effet faible sur le déplacement de la fréquence.
- La liaison hydrogène avec le $>C=O$ résulte en une décroissance de la fréquence d'absorption de 40 à 60 cm^{-1} indépendamment du fait que la liaison hydrogène soit inter ou intramoléculaire.

Tableau n° VI.4 Influence de l'environnement chimique sur le déplacement de la bande ($C=O$) [139].

Environnement chimique	Déplacement (cm^{-1})
Insaturation α, β	-30
Halogène en α	+20
Halogène en α, α'	+40
Phase solide	-20

La figure n° VI.6 illustre l'évolution de la bande carbonyle de 1600 à 1800 cm^{-1} en fonction du temps de vieillissement au niveau des trois sites. L'allure générale de la bande dont le maximum est centré à 1733 cm^{-1} laisse supposer qu'elle résulte de la superposition de plusieurs bandes carbonyles. En effet, la décomposition d'une bande similaire a montré qu'un minimum de 10 bandes était nécessaire pour la simuler comme l'illustre la figure n° VI. 7 [140].

Ainsi vu la complexité des phénomènes qui interviennent lors de la photo oxydation du PVC et la multitude d'espèces carbonylées qui peuvent en résulter (acide carboxylique, chlorure d'acide, α et β chlorocétone, aldéhyde, ester,...) comme indiqué dans le tableau n° IV.2 , une attribution précise du maximum d'absorption obtenu à 1733 cm^{-1} serait délicate à faire. Dans d'autres travaux , la bande centrée à 1733 cm^{-1} avait été attribuée principalement aux groupements α et β chlorocétone [35, 39].

Néanmoins, il est clair que la présence ainsi que la contribution d'autres espèces carbonylées ne peut être éliminée.

Ainsi, l'examen qualitatif des spectres IR des différents échantillons vieillis au niveau des trois sites retenus a permis de mettre en évidence la formation de structures oxygénées du type carbonyles, hydroxyles et / ou hydroperoxydes dûe à la photooxydation du polymère et cela dès les premiers mois d'exposition.

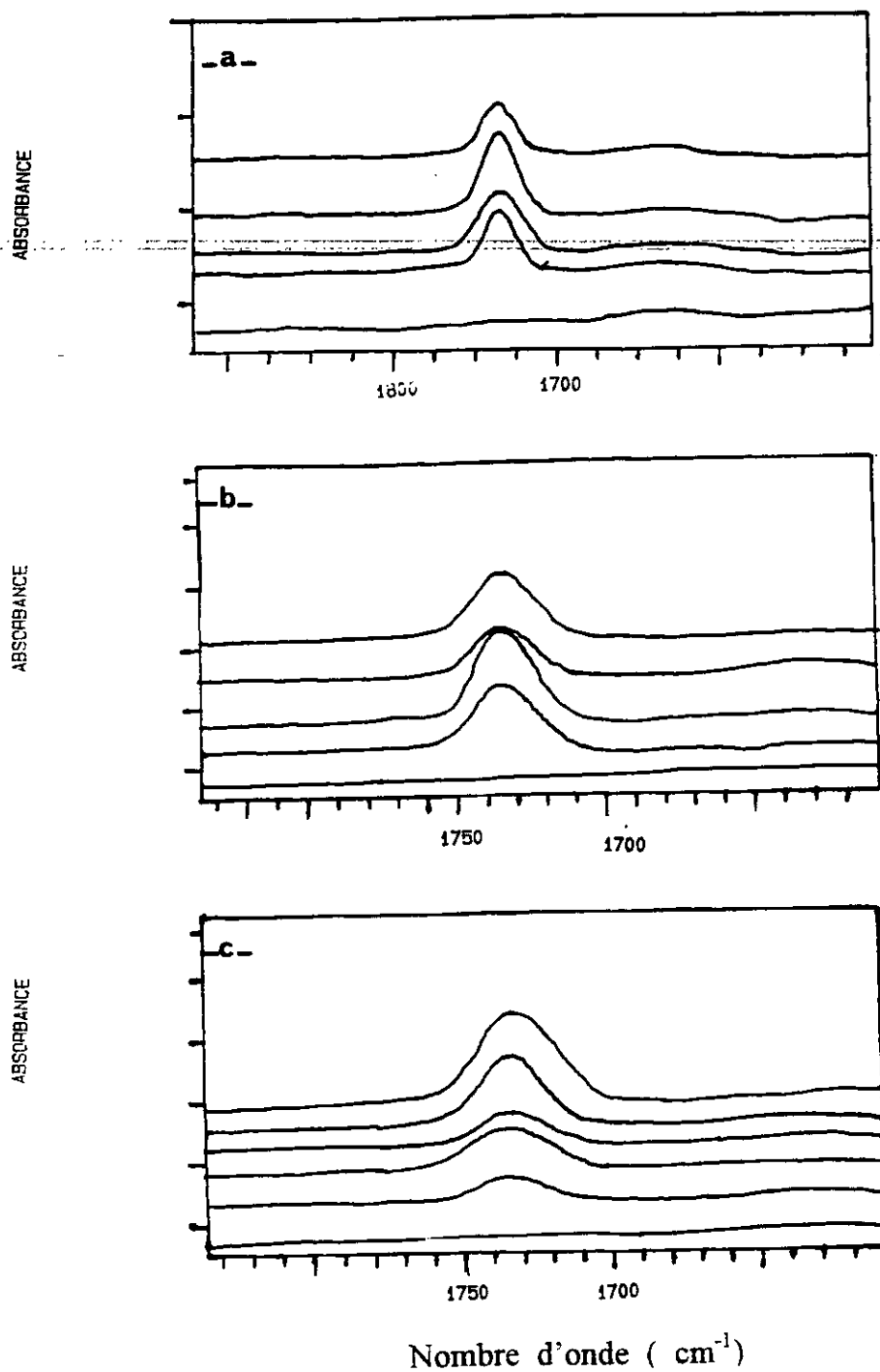


Fig.VI.6 Evolution des spectres Infra rouge en fonction du temps de vieillissement naturel, en mois, au niveau des trois sites :

- a – site n° I
- b – site n° II
- c – site n° III.

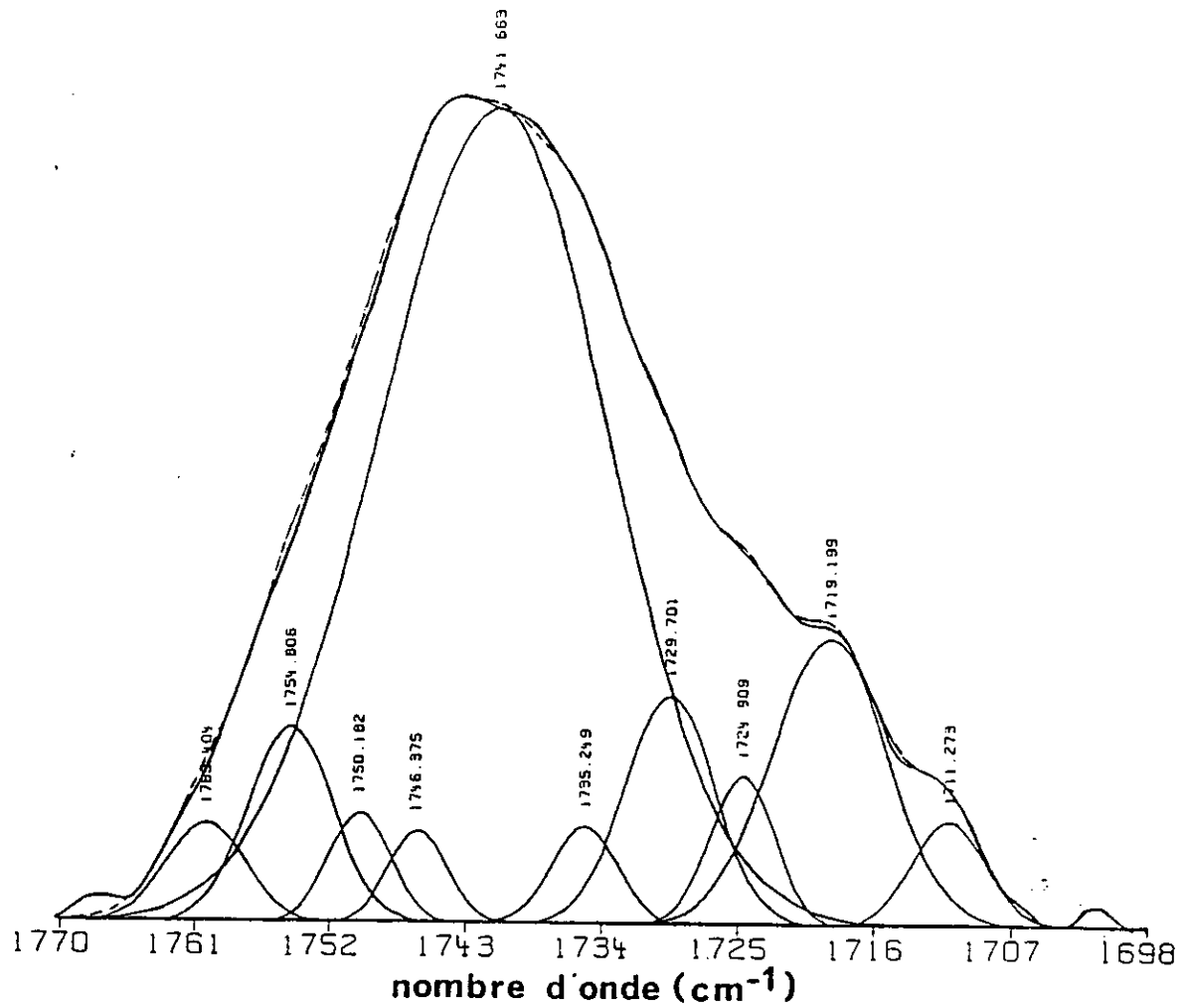
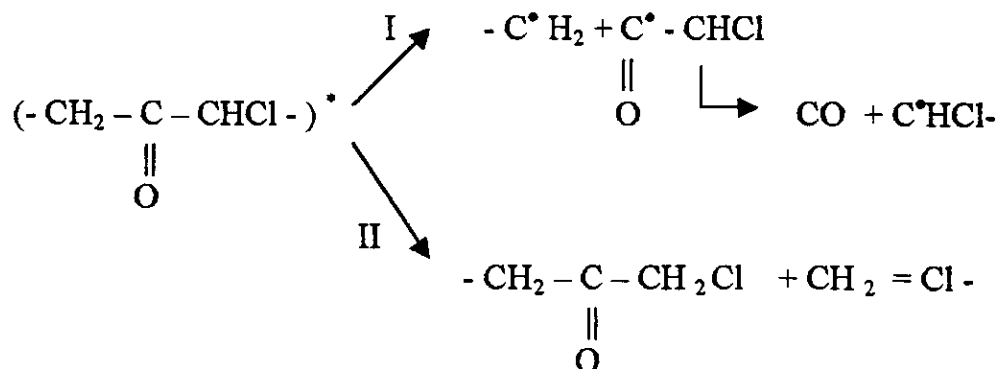


Fig. n° VI.7 Déconvolution des bandes carbonyles du PVC [140].

— Bande initiale.
 - - - Somme des bandes simulées.

Par ailleurs, les groupements carbonyles sont représentatifs des coupures de chaînes du polymère qui ont pour effet l'affaiblissement des propriétés mécaniques telles que la contrainte et l'allongement à la rupture [39].

En effet, la présence du groupement carbonyle provoque l'absorption d'une quantité d'énergie suivie d'une excitation de la molécule et comme conséquence les réactions photochimiques appelées réactions de NORRISH type I et II. Ces dernières sont très importantes dans l'étude de la photodégradation car elles sont suivies par des ruptures de chaînes principales [27, 39, 79]:



Une estimation semi quantitative du niveau de dégradation en fonction du temps de vieillissement a été effectuée en calculant les rapports d'absorbance suivants:

$$A_{1733} / A_{1434} \quad \text{et} \quad A_{3430} / A_{1434} .$$

Le choix de la bande à 1434cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation des $-\text{CH}_2$, comme référence est justifié par le fait que l'absorption de cette bande ne varie pas au cours de la dégradation [22,96].

L'évolution des rapports d'absorbance A_{1733}/A_{1434} et A_{3430}/A_{1434} en fonction du temps est donnée sur les tableaux n° VI.5 et VI.6.

t (mois)	00	03	06	09	12	15
Site I	00	0, 61	0, 67	0, 70	0, 69	-
Site II	00	0, 59	0, 60	0, 60	0, 64	-
Site III	00	0, 59	0, 63	0, 65	0, 66	0, 74

Tableau n° VI.5 Evolution des rapports d'absorbance A_{1733}/A_{1434} des échantillons en fonction du temps.

t (mois)	00	03	06	09	12	15
Site I	0, 08	0, 32	0, 32	0, 35	0, 41	-
Site II	0, 08	0, 10	0, 20	0, 61	0, 10	-
Site III	0, 08	0, 94	0, 23	0, 21	0, 24	0, 34

Tableau n°VI.6 Evolution des rapports d'absorbance A_{3430}/A_{1434} des échantillons vieilliss en fonction du temps.

L'examen des tableaux n° VI.5 et VI.6 permet de faire les observations suivantes :

- L'évolution la plus rapide des rapports A_{1733}/A_{1434} et A_{3430}/A_{1434} a lieu au cours des trois premiers mois d'exposition, ce qui traduit une cinétique de production accélérée de ces espèces oxygénées. La valeur 0, 94 obtenue au niveau du site n° III pour le rapport A_{3430}/A_{1434} pourrait être attribuée à l'effet de la forte insolation reçue pendant les trois mois d'été (Juin, Juillet, Août) qui ont suivi la mise en vieillissement des profilés vu que le site présente la particularité d'être complètement découvert, d'une part et à l'action de l'ozone dont les teneurs sont élevées, d'autre part.
- Au delà de trois mois de vieillissement, un net ralentissement de l'évolution de ces deux rapports a lieu. Ceci serait dû à la formation d'une couche de produits oxydés en surface qui absorbent fortement le rayonnement UV et protègent de ce fait le matériau contre une attaque en profondeur [20, 22, 24, 39]. Le terme de photopassivation a été utilisé pour décrire le phénomène [137]. Il a été montré que la concentration des espèces oxygénées est plus importante au niveau de la couche superficielle qui est directement exposée [13, 39]. Ainsi, on se trouve en présence d'un écran protecteur imperméable à l'oxygène. En effet, la diminution de la perméabilité du PVC à l'oxygène au cours de son vieillissement a été signalée [5]. Cette couche superficielle dégradée constitue une zone d'amorçage de la rupture qui aurait le même effet qu'une entaille [70].

Par ailleurs l'interprétation des fluctuations observées dans le cas du rapport A_{3430}/A_{1434} reste délicate car les deux groupements (hydroxyles et hydroperoxydes) absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde et leur coefficients d'extinction molaires, respectifs, ne sont pas connus.

Il est à noter que les mêmes produits d'oxydation sont formés au niveau des trois sites, puisque les mêmes bandes de dégradation sont observées. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que les stations choisies sont proches les unes des autres. De plus les produits d'oxydation se sont formés suivant la même cinétique au niveau des trois sites. Donc la dégradation du matériau suit strictement les mêmes mécanismes .

VI.1.3.2 Analyse spectroscopique U.V.- visible:

La photolyse du PVC entraîne l'élimination en chaire d'acide chlorhydrique et conduit à la formation de séquence polyinsaturées (polyènes) du type $(- CH = CH -)_n$ avec $n = 2, 3, 4, \dots$ qui sont facilement mises en évidence par spectroscopie U.V. - Visible. Ainsi l'absorption en U.V. varie de 230 nm pour les diènes jusqu'à environ 400 nm pour les octaènes. Au delà de 8 liaisons doubles conjuguées, l'absorption se déplace dans le domaine du visible et la coloration du polymère apparaît [39].

Sur les figures n° VI.8 , VI.9 et VI.10 sont représentées, respectivement, de 300 à 500 nm les évolutions des spectres U.V. - visible des échantillons vieillis au niveau des sites n° I , II et III en fonction du temps.

Les spectres obtenus sont typiques de PVC photovieillis [22, 25, 39, 96, 112].

Contrairement au PVC non vieilli qui ne présente aucun maximum d'absorption, globalement les échantillons vieillis au niveau des trois sites présentent des bandes d'absorption caractéristiques de la formation des polyènes dont les absorbances augmentent en fonction du temps ce qui traduit l'augmentation de la concentration de ces espèces. Par ailleurs, ce qui est remarquable également, c'est que tous les polyènes formés même après 21 mois d'exposition au niveau du site n° III (Fig. VI.10) n'absorbent qu'en dessous de 360 nm. D'après le tableau n° IV. 3, ces polyènes comportent un nombre de doubles liaisons conjuguées inférieur ou égal à 6.

Une attribution précise des maximums d'absorption ne peut être faite à cause du recouvrement des bandes des polyènes purs $[- (CH = CH)_n -]$ avec celles des polyènes oxydés $[O = C - (CH = CH)_{n-1} -]$ [36, 96].

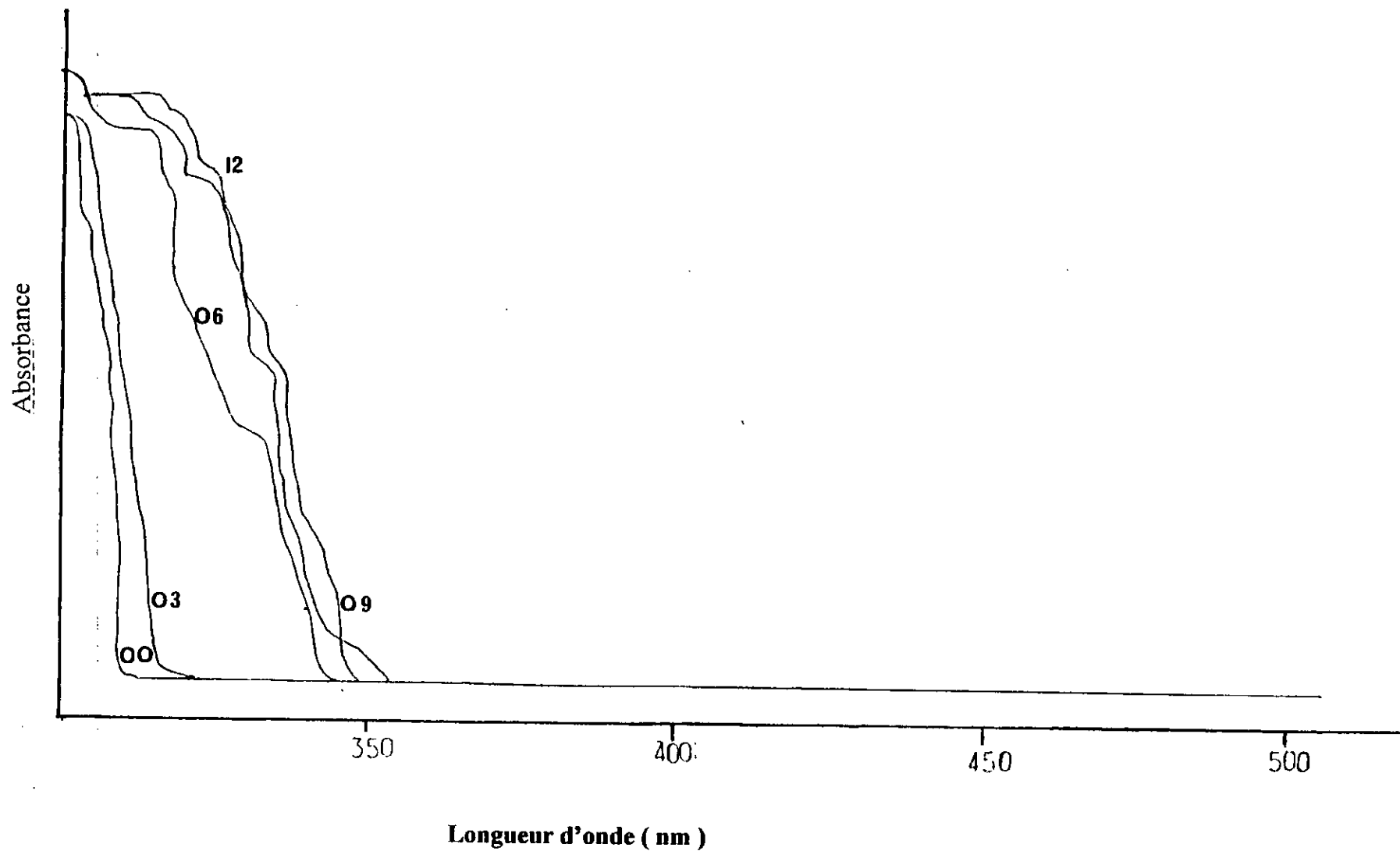


Fig. n° VI.8 Evolution des spectres UV – visible en fonction du temps de vieillissement naturel, en mois, des échantillons prélevés au niveau du site n° I.

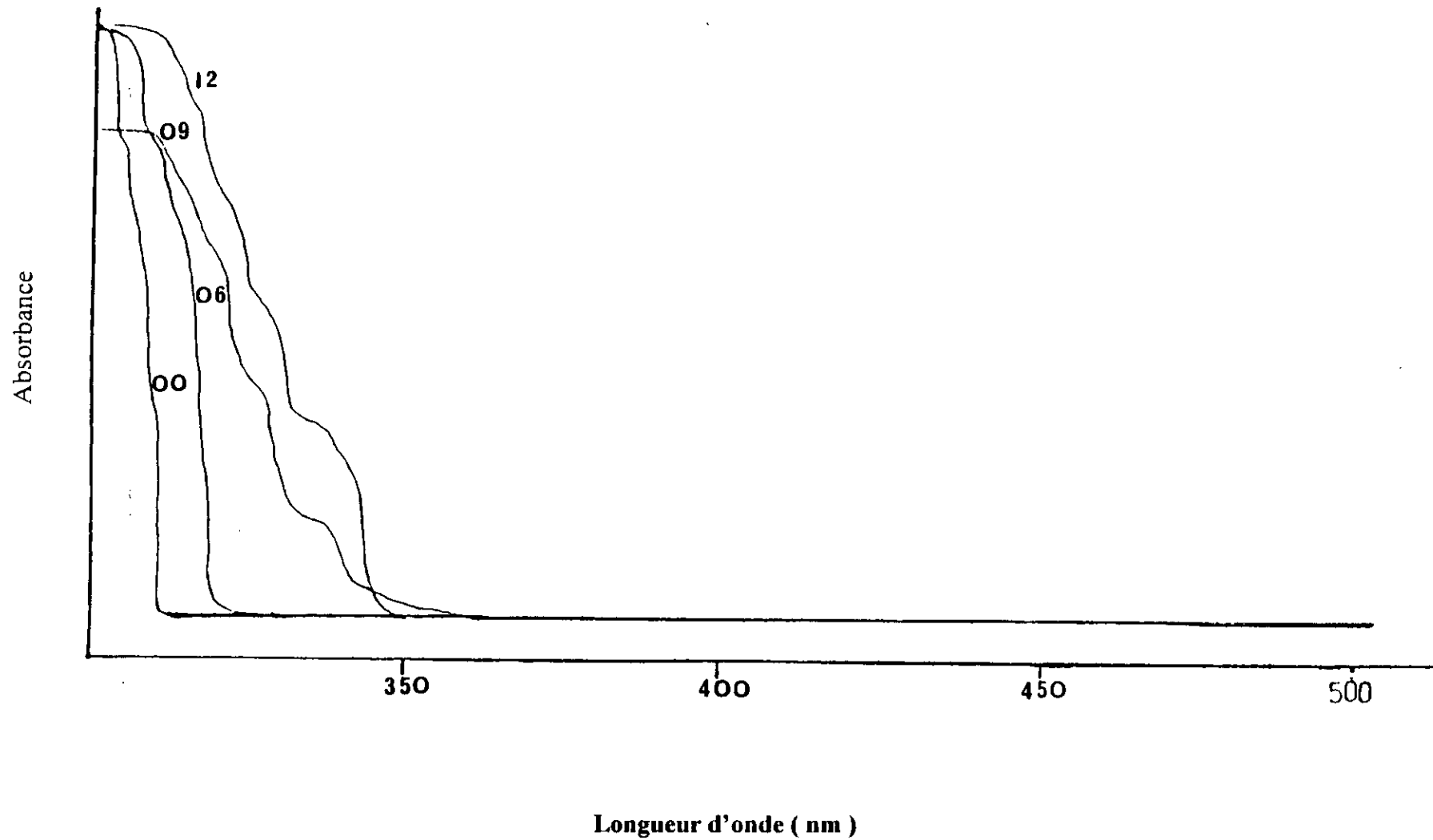


Fig. n° VI.9 Evolution des spectres UV – visible en fonction du temps de vieillissement naturel, en mois, des échantillons prélevés au niveau du site n° II.

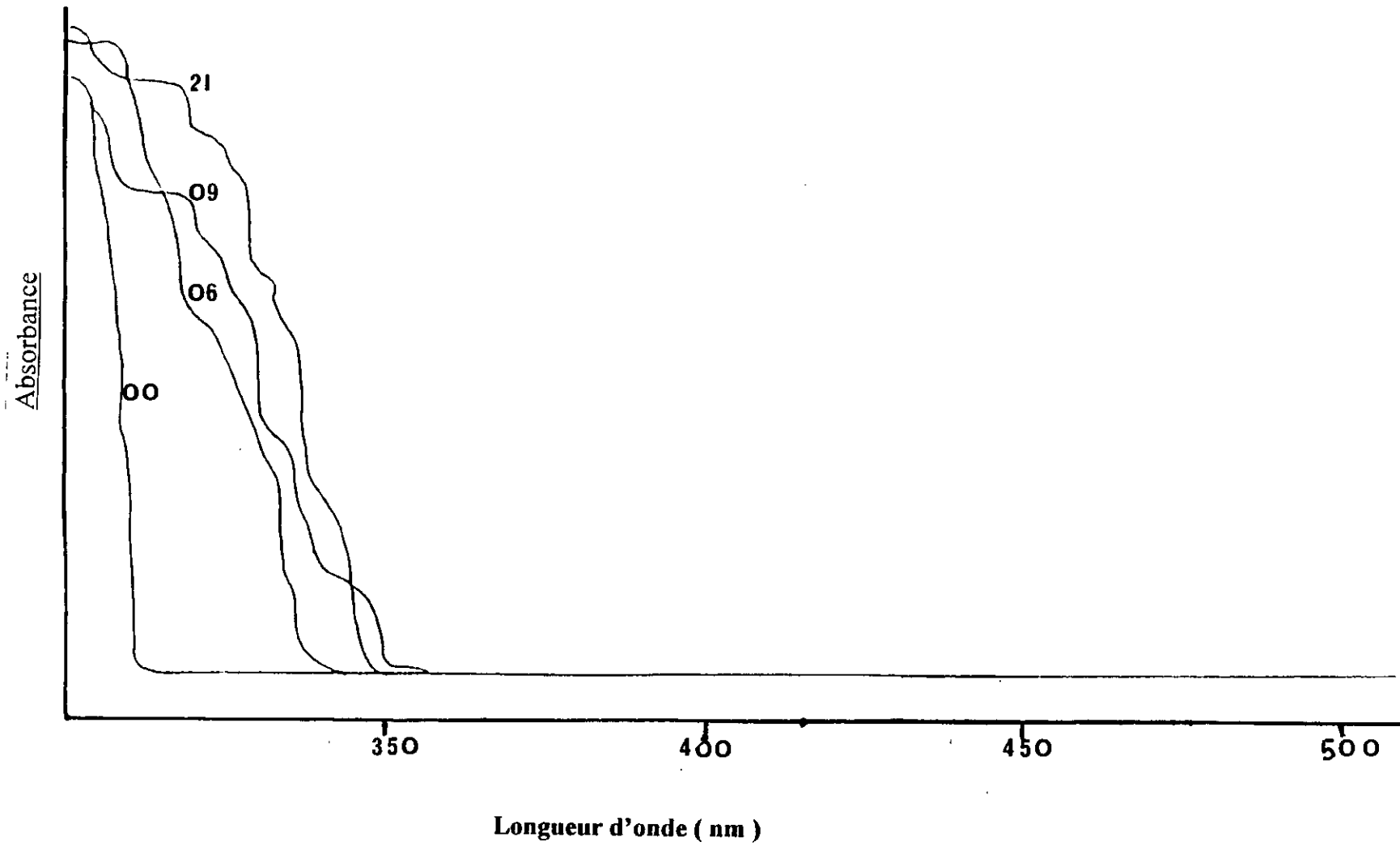


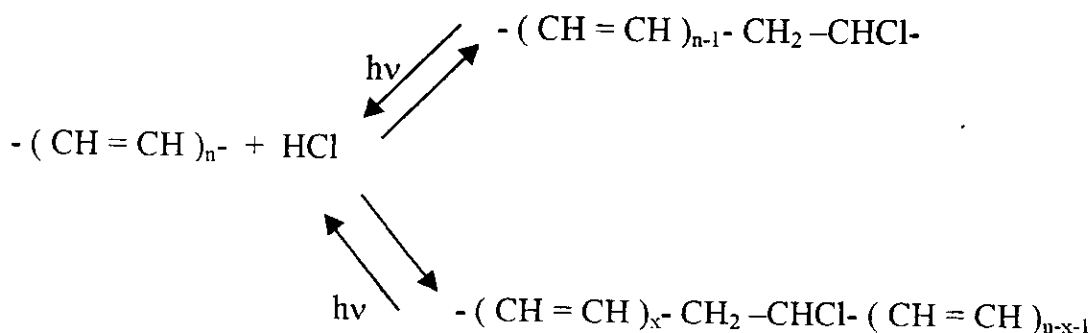
Fig. n° VI.10 Evolution des spectres UV – visible en fonction du temps de vieillissement naturel, en mois, des échantillons prélevés au niveau du site n° III.

Ainsi, le problème d'analyse quantitative des polyènes s'avère très complexe. Néanmoins, vu leurs coefficients d'extinction molaires élevés qui varient de $\epsilon_{\text{max.}} = 34600 \text{ l / mole. cm}$ pour $n = 3$ jusqu'à $261000 \text{ l / mole. cm}$ pour $n = 10$, la spectroscopie UV – Visible constitue une méthode très sensible pour l'étude de l'évolution chimique du PVC dégradé. La contribution des groupes $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ à

l'absorption UV est négligeable puisque leur coefficient d'extinction molaire est inférieur à 50 l / mole. cm dans le domaine $250 - 500 \text{ nm}$ [36].

Aussi, la contribution des polyènes purs et oxydés à l'absorption des échantillons vieilliss est largement prédominante. L'absence des polyènes de rang $n > 6$ pourrait s'expliquer par les faits suivants :

1. Les polyènes longs sont attaqués par l'oxygène, ce qui a pour effet de réduire la longueur de la séquence conjuguée [16, 92, 102].
2. L'oxyde de titane, pigment blanc utilisé lors de la fabrication des profilés, est un absorbeur d'U.V. efficace qui a la propriété d'induire l'oxydation des milieux dans lesquels il est dispersé [59].
3. L'HCl libéré par le polymère qui resterait piégé dans le matériau, peut se réadditionner aux doubles liaisons conjuguées selon un processus photochimique lors de l'irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm réduisant ainsi la longueur de ces séquences [16, 28].



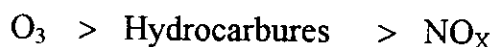
En ce qui concerne l'influence de la nature du polluant, l'analyse approfondie des spectres des figures n° VI.8 , VI.9, VI.10 montre que les échantillons prélevés au niveau du site n° II présentent une meilleure tenue au vieillissement par rapport aux échantillons des sites n° I et III. En effet après 6 mois d'exposition le spectre de l'échantillon prélevé au niveau du site n° II présente une seule bande dont le maximum d'absorption se situe à 320 nm , alors que le spectre de l'échantillon prélevé au niveau du site n° I présente deux bandes dont les maximums d'absorption se situent à 333 nm et à 340 nm , et celui du site n° III présente trois bandes dont les maximums d'absorption se situent à 313 nm , 320 nm , et 330 nm .

Au bout de 09 mois d'exposition, le spectre prélevé au niveau du site n° II présente trois bandes dont les maximums d'absorption se situent à 320 nm, 330 nm et 340 nm. Alors que le spectre de l'échantillon prélevé au niveau du site n°I présente les mêmes qu'à 06 mois mais avec des absorbances supérieures. Le spectre de l'échantillon prélevé au niveau du site n°III présente également trois bandes dont les maximums d'absorption se situent à 320 nm et 348 nm.

Au bout de 12 mois d'exposition les mêmes bandes que celles observées après 09 mois d'exposition sont notées sur le spectre de l'échantillon prélevé au niveau du site n°II, mais avec des absorbances supérieures, cependant on remarque sur le spectre de l'échantillon prélevé au niveau du site n° I l'apparition d'une nouvelle bande à 325 nm et le déplacement des bandes existantes vers des longueurs d'ondes supérieures (335 nm et 348 nm).

Ainsi, il apparaît clairement que ce sont les échantillons du site n° III qui ont vieillis de la façon la plus rapide. Il a été signalé que l'ozone accélère l'élimination d'HCl [138].

Les polluants considérés peuvent être classés comme suit par ordre décroissant vis à vis de l'accélération de la photo dégradation du polymère :



Le même classement a été déduit lors du test de traction.

Par ailleurs, de même que les produits oxydés en surface absorbent le rayonnement et protègent le matériau en profondeur [20, 22, 24, 39], les polyènes formés absorbent également les radiations de longueur d'onde inférieure à environ 300 nm et les empêchent de ce fait d'attaquer de nouveaux sites d'initiation de la déshydrochloruration [28]. Néanmoins, à un stade avancé de la dégradation, cette couche superficielle devient fragile et adhère faiblement au reste du substrat, ce qui peut entraîner son élimination par un processus quelconque (lavage, pluie, vent, grêle,...) provoquant ainsi la poursuite de la dégradation en profondeur et la détérioration graduelle des propriétés du matériau [28].

VI.1.4 Discussion générale sur le vieillissement naturel des profilés :

Les résultats précédents montrent que le vieillissement naturel des profilés étudiés implique des modifications chimiques complexes qui peuvent être regroupées en deux processus simultanés :

1. Elimination en chaîne d' HCl accompagnée de la formation de polyènes.
2. Photo oxydation qui résulte en la formation d'hydroperoxydes et de carbonyles qui induisent à leur tour des réactions de réticulations et de coupures de chaînes d'où la détérioration graduelle des propriétés mécaniques du matériau.

Les polyènes et les produits oxydés résultant de ces deux processus chimiques sont plus absorbants que le polymère de départ, d'où un certain effet d'auto-protection par la formation d'une couche superficielle opaque remplissant le rôle d'écran protecteur et une cinétique de vieillissement auto - ralentie. L'ampleur de la couche dégradée est contrôlée, d'une part, par l'épaisseur de pénétration du rayonnement lumineux et, d'autre part, par la diffusion de l'oxygène.

Les résultats obtenus ont également montré l'influence des polluants atmosphériques sur le vieillissement des profilés. C'est l'ozone qui semble avoir l'effet le plus nocif car il accélère l'élimination d'HCl. Il a été montré que l'ozone peut provoquer l'élimination d'HCl même à des températures aussi basses que -20°C [123]. Cette propriété peut constituer un facteur important dans l'accélération des processus de vieillissement du PVC. Par ailleurs, l'auto - oxydation par l'ozone entraîne la formation de peroxydes dont la décomposition provoque la rupture des chaînes macromoléculaires. Il peut aussi attaquer les insaturations avec formation d'ozonides instables dont la décomposition entraîne également la rupture des chaînes. Tous ces effets combinés se traduisent par une accélération de la détérioration des propriétés mécaniques du matériau.

Ainsi, il est évident que le choix d'une formulation destinée à un usage extérieur nécessite de prendre en considération la rigueur des conditions d'utilisation (exposition au soleil pour des durées prolongées, fragilisation aux basses températures, attaque chimique dans les environnements pollués, humidité et attaque des micro - organismes,...). Par ailleurs, la nature des additifs et la dose incorporée peuvent jouer un rôle déterminant dans la résistance du matériau.

Dans le cas des profilés destinés à un usage extérieur, il faut assurer à la fois la stabilité thermique et la stabilité vis à vis des phénomènes de dégradation extérieurs.

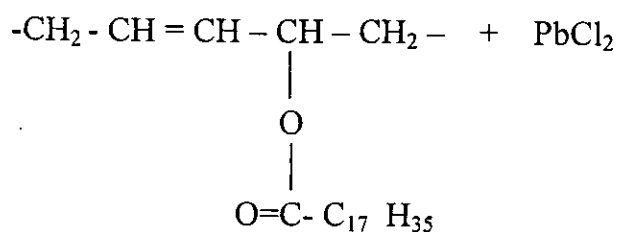
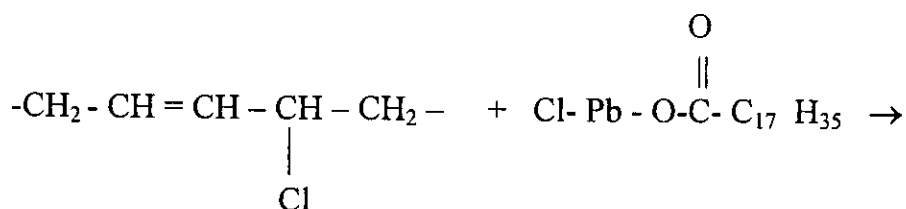
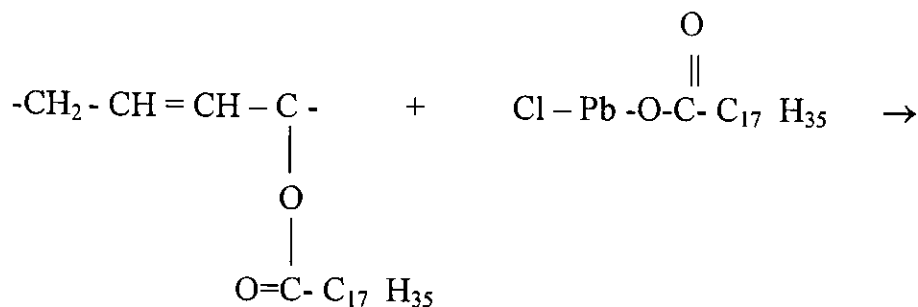
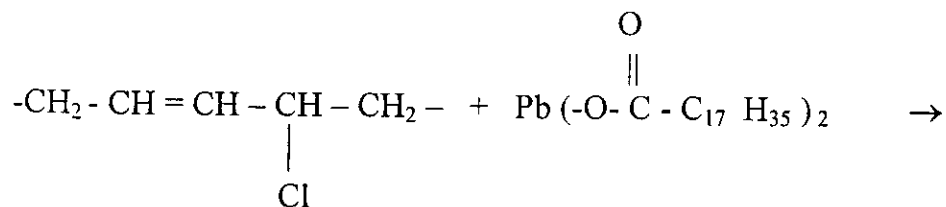
Les profilés fabriqués par l'unité « Hidhab PVC » contiennent les additifs suivants :

- Phosphite dibasique de plomb.
- Stéarate neutre de plomb.
- Dioxyde de titane.
- Carbonate de Calcium.
- Mélanges de lubrifiants polymères.
- Modifiants chocs acryliques.

Les deux premiers jouent le rôle de stabilisants thermiques ayant pour effet primaire de protéger le polymère contre la thermodégradation induite par sa mise en œuvre à haute température. Il a été montré que le stabilisant thermique peut induire également une période d'induction à la photooxydation due à la quantité résiduelle dans le matériau fini [141]. La fonction chimique du stabilisant est d'empêcher ou de ralentir la formation des polyènes et des peroxydes durant la mise en œuvre ainsi que de capter l'HCl libéré par le polymère. Cette fonction peut persister lors de la photooxydation [141].

Ainsi, les échantillons qui en comportent une quantité résiduelle présentent une période d'induction avant la photooxydation alors que ceux qui n'en comportent pas sont rapidement photooxydés [141].

Le rôle du stéarate de plomb comme stabilisant thermique est de réagir avec les chlores allyliques instables, ce qui a pour effet de ralentir la déshydrochloruration en chaîne du polymère ; la nouvelle liaison - C - R formée étant plus stable que la liaison - C - Cl qu'elle remplace.



Mécanisme d'action du stéarate neutre de Plomb sur le PVC [59].

Il est évident que n'importe quel système stabilisant thermique efficace qui prévient ou retarde la formation des polyènes et des peroxydes pendant la mise en œuvre fournit un matériau avec photostabilité lors des applications extérieures. Les premiers stabilisants à être utilisés furent les sels de plomb [47]. Cependant, bien que la stabilisation au plomb soit efficace, elle pose des problèmes de [59] :

- Toxicité aiguë ou à long terme lors de la manipulation en atelier.
- Nuisances éventuelles pour l'environnement que peuvent causer les déchets et les rejets des matériaux hors d'usage.

En ce qui concerne le dioxyde de titane, pigment blanc utilisé dans les profilés, en plus de son fort pouvoir couvrant, il joue le rôle d'absorbeur UV [59]. Sa teneur est généralement élevée pour augmenter l'effet de résistance du PVC contre les radiations solaires. La teneur optimale est de 10 % environ [77]. Cependant l'optimum varie en fonction de la formulation spécifique considérée (type de stabilisant et sa teneur, présence ou absence d'un absorbeur UV organique, type de modificateur choc et teneur, ...).

Il a été montré que dans les PVC contenant du TiO_2 l'absorption de la lumière est limitée aux premières couches du matériau à des profondeurs inférieures à 20 μ [5].

Par son pouvoir absorbant important, le pigment joue le rôle de filtre interne. Il protège donc photochimiquement [73]

- Les impuretés ou défauts chromophores contenus dans le polymère.
- Les autres additifs photosensibles (anti - oxydants, plastifiants, chélates,...).
- Les photoproduits qui seraient décomposés par la lumière comme les hydroperoxydes ou les cétones.

Il a également été trouvé que le TiO_2 utilisé en combinaison avec le ZnO présente un effet synergique vis à vis de l'amélioration de la résistance à la dégradation UV [142].

Quant aux charges telles que les carbonates de calcium, non absorbantes et non couvrantes, elles sont à priori sans influence sur le photovieillessement. Elles ne peuvent modifier le cours de celui-ci qu'indirectement en augmentant, par exemple, la perméabilité du matériau à la diffusion de l'oxygène ou en provoquant des changements de morphologie [73].

En définitive le PVC demeure un matériau au rapport qualité - prix imbattable dans de nombreuses applications, en particulier dans le bâtiment où sa croissance est la plus forte car la tendance aussi bien aux USA qu'en Europe est vers le remplacement du bois par des matériaux qui ne nécessitent pas d'entretien ou de maintenance, mais la garantie décennale est exigée [143]. Dans l'immédiat, le taux de croissance annuel européen devrait rester de l'ordre de 1,5 % alors qu'il est près du double aux USA et atteint 6 % à l'échelle mondiale [143].

La préoccupation actuelle des producteurs est d'améliorer l'image de marque du PVC et de répondre aux attaques des « verts » portant sur la production, les additifs et le devenir des produits en fin de vie[143].

Les additifs sont très étudiés en étroite collaboration entre les fabricants de stabilisants et de plastifiants, les transformateurs et les producteurs de PVC (remplacement de métaux lourds, études portant sur les phtalates accusés d'effet œstrogène,...); la question des déchets ultimes est également prise en considération avec des objectifs définis d'incinération et de recyclage [143].

VI.2 Vieillissement accéléré:

VI.2.1 Vieillissement à l'ozone:

Deux essais de vieillissement accéléré à l'ozone ont été réalisés, selon les conditions expérimentales suivantes :

1. La durée retenue pour l'exposition à l'ozone est de 6 heures, la concentration est fixée à $C_1 = 1,80 \pm 0,04$ mg d'ozone/l d'air et les prélèvements ont été effectués à intervalles réguliers de une heure.
2. La durée retenue pour l'exposition à l'ozone est de 672 heures (4 semaines), la concentration est fixée à $C_2 = 3,50 \pm 0,04$ mg d'ozone/l d'air et les prélèvements ont été effectués deux fois par semaine .

Durant cet essai la concentration de l'air ozonisé dans l'enceinte est vérifiée trois fois par jour.

VI.2.1.1 Test de traction

Sur le tableau n° VI. 7 représentant l'évolution de l'allongement et de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement artificiel à la concentration $C_1 = 1,80 \pm 0,04$ mg d'ozone / l d'air, aucune modification notable des propriétés mécaniques du matériau étudié n'est constatée.

t(heures)	00	01	02	03	04	05	06
σ_r (Mpa)	38,73	38,75	38,72	38,70	38,73	38,72	38 ,75
ε_r (%)	25	25	25	25	25	25	25

Tableau n° VI.7 Evolution de σ_r (Mpa) et ε_r (%) en fonction du temps de vieillissement artificiel ($C_1 = 1,80 \pm 0,04$ mg d'ozone / l d'air).

Les figures n°VI.11 et VI.12 représentent, respectivement, l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement artificiel à la concentration $C_2 = 3,50 \pm 0,04$ mg d'ozone / l d'air.

Une allure décroissante de ces deux propriétés analogue à celle obtenue en vieillissement naturel au niveau du site III le plus riche en ozone est obtenue.

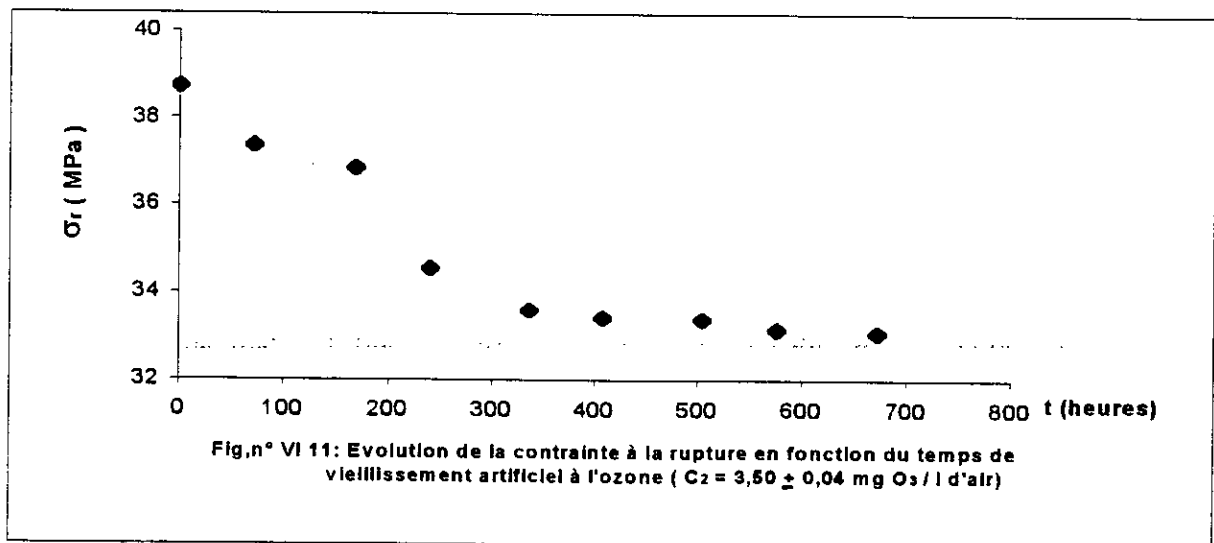
La figure n° VI.11 permet de constater que la chute de la contrainte à la rupture prend d'abord une allure accélérée pour ralentir après 300 heures d'exposition tandis que la figure n° VI.12 permet de constater que l'allongement à la rupture ne commence à chuter qu'à partir de 300 heures d'exposition à l'ozone.

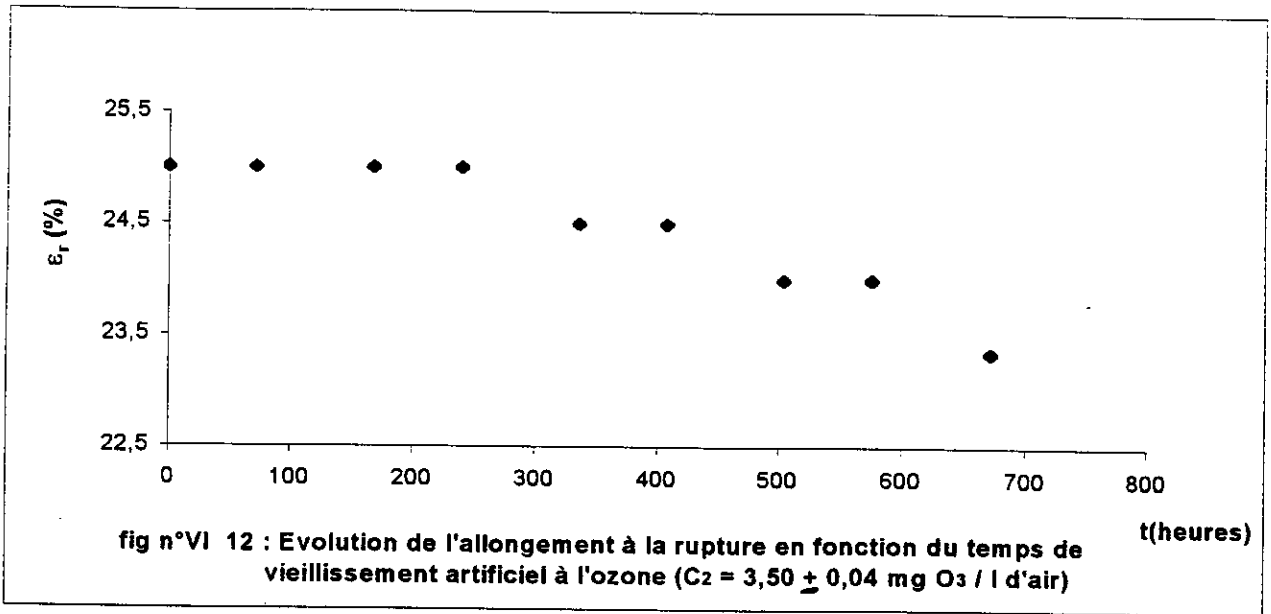
A titre de comparaison avec le vieillissement naturel le tableau n° VI.8 illustre l'évolution de $\Delta\sigma_r(\%)$ et $\Delta\varepsilon_r(\%)$ en fonction du temps de vieillissement artificiel à l'ozone.

t (heures)	0	76	168	240	336	408	504	576	672
$\Delta\varepsilon_r(\%)$	-	0	0	0	2,00	2,00	4,00	4,00	6,60
$\Delta\sigma_r(\%)$	-	3,54	4,85	10,81	13,27	13,71	13,81	14,41	14,59

Tableau n°VI.8 Evolution de $\Delta\sigma_r(\%)$ et $\Delta\varepsilon_r(\%)$ en fonction du temps de vieillissement artificiel à l'ozone ($C_2 = 3,50 \pm 0,04$ mg d'ozone / l d'air).

La comparaison des résultats du tableau n°VI.8 avec ceux des tableaux n°VI.1 et n°VI.2 permet de remarquer que les deux propriétés contrainte et allongement à la rupture des échantillons vieillis artificiellement à l'ozone pendant 4 semaines évoluent dans les mêmes proportions que celles des échantillons vieillis naturellement au niveau du site n° III pendant 84 semaines. Ainsi il apparaît qu'un vieillissement accéléré à la concentration de 3,5mg d'ozone/l d'air de 4 semaines serait équivalent à un vieillissement naturel de 84 semaines au niveau du site n° III.





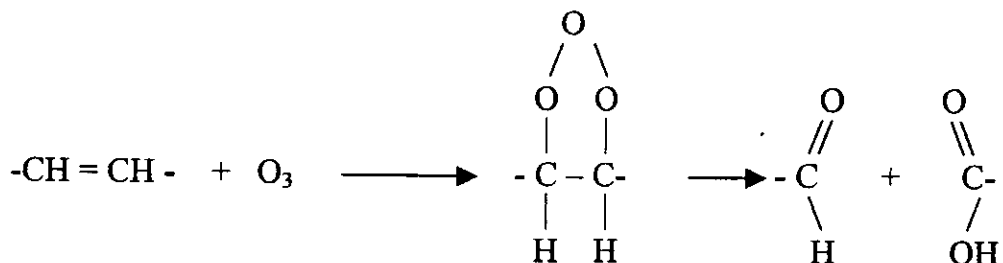
VI.2.1.2 Analyse spectroscopique infra rouge :

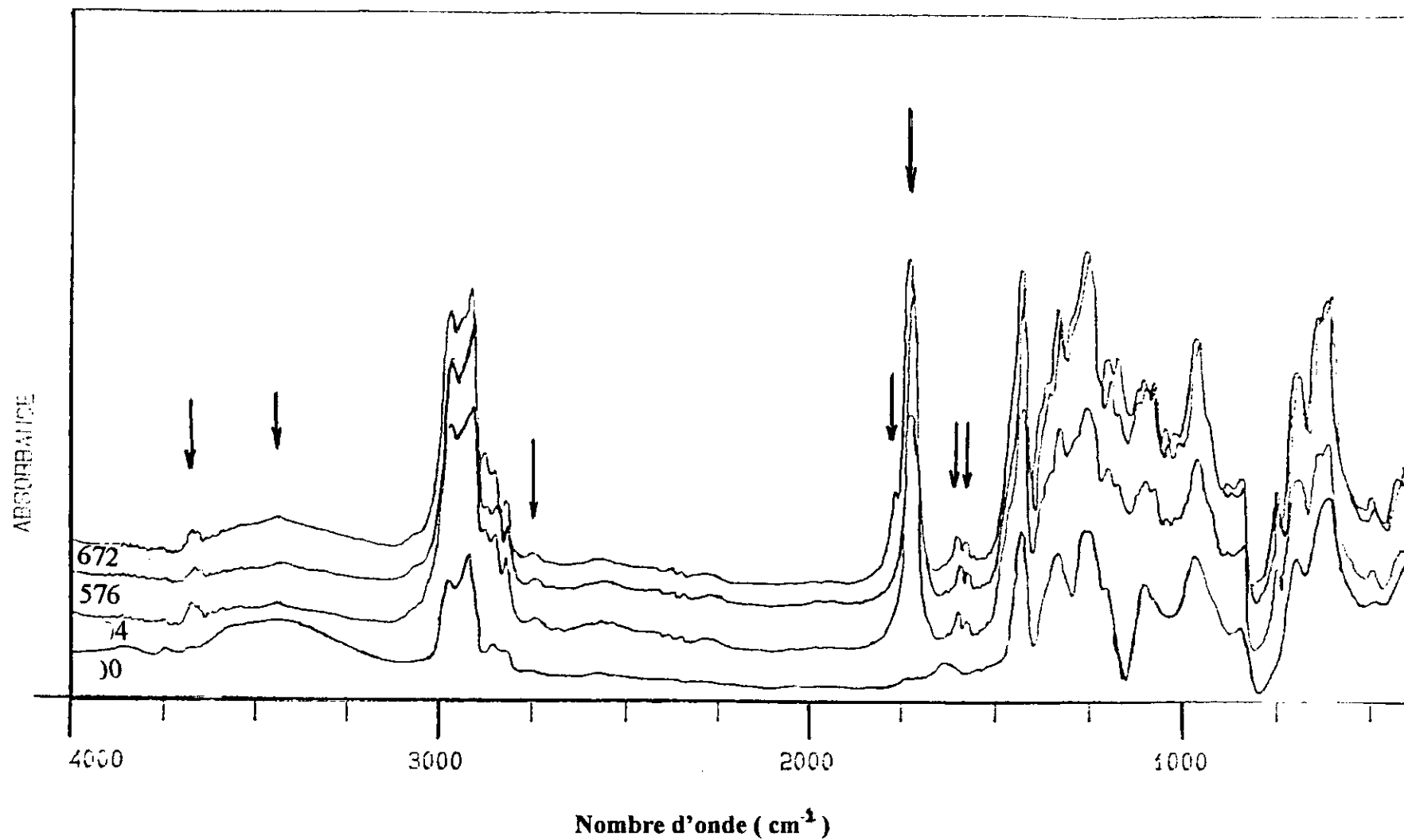
La figure n° VI.13 illustre l'évolution des spectres IR des PVC vieillis artificiellement à la concentration $C_2 = 3,50 \pm 0,04$ mg d'ozone / l d'air.

Par rapport au PVC non vieilli, les spectres des PVC vieillis présentent de nouvelles bandes d'absorption dont les maximums se situent à 1583, 1616, 1733, 2730 et 3665 cm^{-1} .

En plus de ces bandes, le spectre du PVC vieilli pendant 672 heures présente un épaulement à 1783 cm^{-1} .

Il est connu que l'ozone attaque les liaisons doubles par un processus rapide avec formation d'un ozonide instable dont la décomposition résulte en la formation de groupes aldéhydes et acides carboxyliques [123].





**Fig. n° VI.13 Evolution des spectres IR en fonction du temps de vieillissement
Artificiel, en heures, à la concentration $C_2 = 3,50 \pm 0,04$ mg O_3 / l d'air.**

La présence de ces deux groupes fonctionnels est mise en évidence dans les spectres IR des PVC vieillis artificiellement à l'ozone présentés dans la figure n° VI.13. En effet :

- La faible bande à environ 2730 cm^{-1} est associée à la vibration de la liaison -CH d'un aldéhyde [139].
- La faible bande à environ 3665 cm^{-1} est associée à la vibration de la liaison -OH d'un acide carboxylique [139].
- La bande carbonyle très intense centrée à 1733 cm^{-1} résulterait de la superposition des bandes d'absorption carbonyles de l'aldéhyde et de l'acide carboxylique en plus de celles dues au groupe chlorocetone et chlorure d'acide. En effet la présence de l'épaule à 1783 cm^{-1} dans le spectre de l'échantillon vieilli artificiellement pendant 672 heures est liée à l'absorption des groupes chlorure d'acide dont la concentration est devenue suffisamment élevée pour entraîner l'apparition distincte de la bande d'absorption correspondante.

Les deux bandes qui se chevauchent à 1583 et 1616 cm^{-1} seraient dues à l'absorption des doubles liaisons conjuguées. En effet une double liaison conjuguée avec C=C ou C=O absorbe dans la région $1660 - 1580\text{ cm}^{-1}$ [139].

Le tableau n° VI.9 illustre l'évolution des rapports d'absorbances A_{1733}/A_{1434} et A_{3430}/A_{1434} des échantillons vieillis à l'ozone. Dans le cas du premier, lié aux groupes carbonyles, une croissance rapide jusqu'à environ 504 heures est observée suivie d'un ralentissement. Dans le cas du deuxième rapport, lié aux groupes hydroxyles et hydroperoxydes, l'évolution est pratiquement nulle jusqu'à 576 heures puis augmente faiblement.

temps (heures)	A_{1733}/A_{1434}	A_{3430}/A_{1434}
00	00	0,08
504	0,89	0,07
576	0,92	0,07
672	1,10	0,12

Tableau n° VI.9 Evolution des rapports A_{1733}/A_{1434} et A_{3430}/A_{1434} des échantillons vieillis artificiellement à l'ozone.

La comparaison des spectres IR des échantillons vieillis naturellement au niveau du site n° III qui est le plus riche en ozone (Fig. VI.5) avec ceux des échantillons vieillis artificiellement à l'ozone (Fig.VI.13) permet de noter essentiellement :

- L'inexistence pratiquement de la large bande centrée vers 3430 cm^{-1} , cela s'explique par le fait que la photooxydation du PVC conduit à la formation de produits hydroxylés (- OH et -OOH) alors que l'oxydation par l'ozone ne les produit que faiblement.
- L'intensité plus forte de la bande carbonyle centrée vers 1733 cm^{-1} en vieillissement artificiel par rapport au vieillissement naturel. Cela s'explique par le fait que l'addition de l'ozone aux liaisons doubles conduit à la formation de groupes carbonyles (aldéhydes et acides) en plus forte concentration entraînant l'apparition supplémentaire des faibles bandes à 2730 cm^{-1} (-CH de l'aldéhyde) et 3665 cm^{-1} (OH de l'acide).

Ainsi, la chute des propriétés mécaniques observée en vieillissement artificiel à l'ozone est liée essentiellement aux ruptures des chaînes macromoléculaires provoquées par l'addition de l'ozone sur les doubles liaisons conjuguées.

VI.2.1.3 Analyse spectroscopique UV – visible :

Sur la figure n°VI.14 sont représentés les spectres UV – visible des échantillons vieillis artificiellement à la concentration $C_2 = 3,50 \pm 0,04\text{ mg}$ d'ozone ℓ d'air. A titre de comparaison le PVC témoin a été reporté sur la même figure .

L'analyse de ces spectres met clairement en évidence la formation de polyènes conjugués lors du vieillissement artificiel à l'ozone. Ainsi, la déshydrochloruration du polymère a bien lieu. Cependant, comme cela a déjà été observé en vieillissement naturel, bien que la concentration en polyènes augmente, leur absorption se situe dans le domaine UV inférieur à 350 nm ce qui correspond à des polyènes courts de rang $n \leq 5$. Les mêmes explications que celles données en vieillissement naturel restent valables, à savoir :

- Attaque des polyènes par l'oxygène.
- Oxydation des polyènes par TiO_2 .
- Réaddition d'HCl sur les insaturations.

..... A cela peut s'ajouter l'attaque directe de l'ozone aux polyènes longs ce qui provoque la rupture de la chaîne macromoléculaire avec formation d'espèces carbonylées.

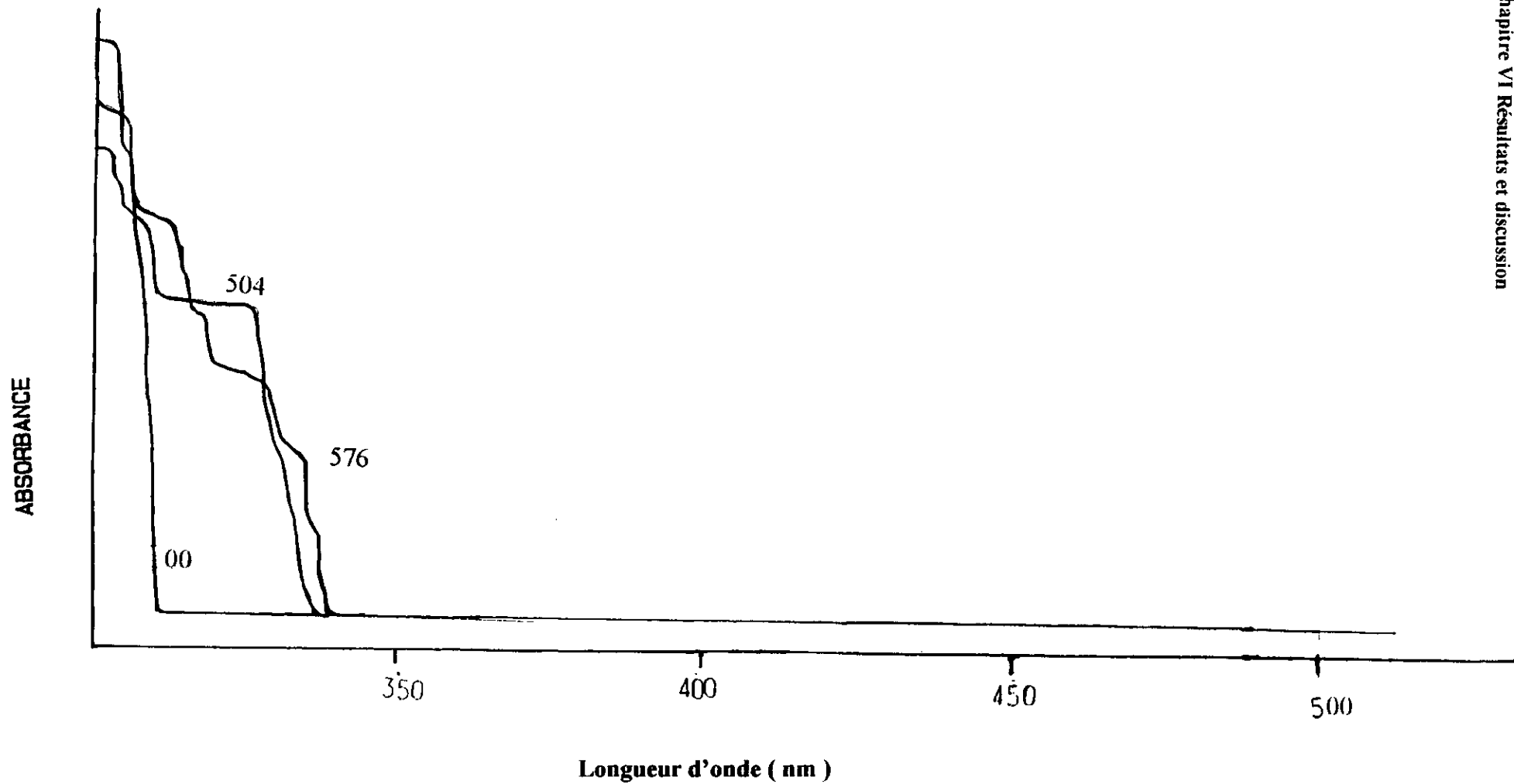


Fig. n° VI.14 Evolution des spectres UV - visible en fonction du temps de vieillissement Artificiel, en heures, à la concentration $C_2 = 3,50 \pm 0,04$ mg O_3 / l d'air

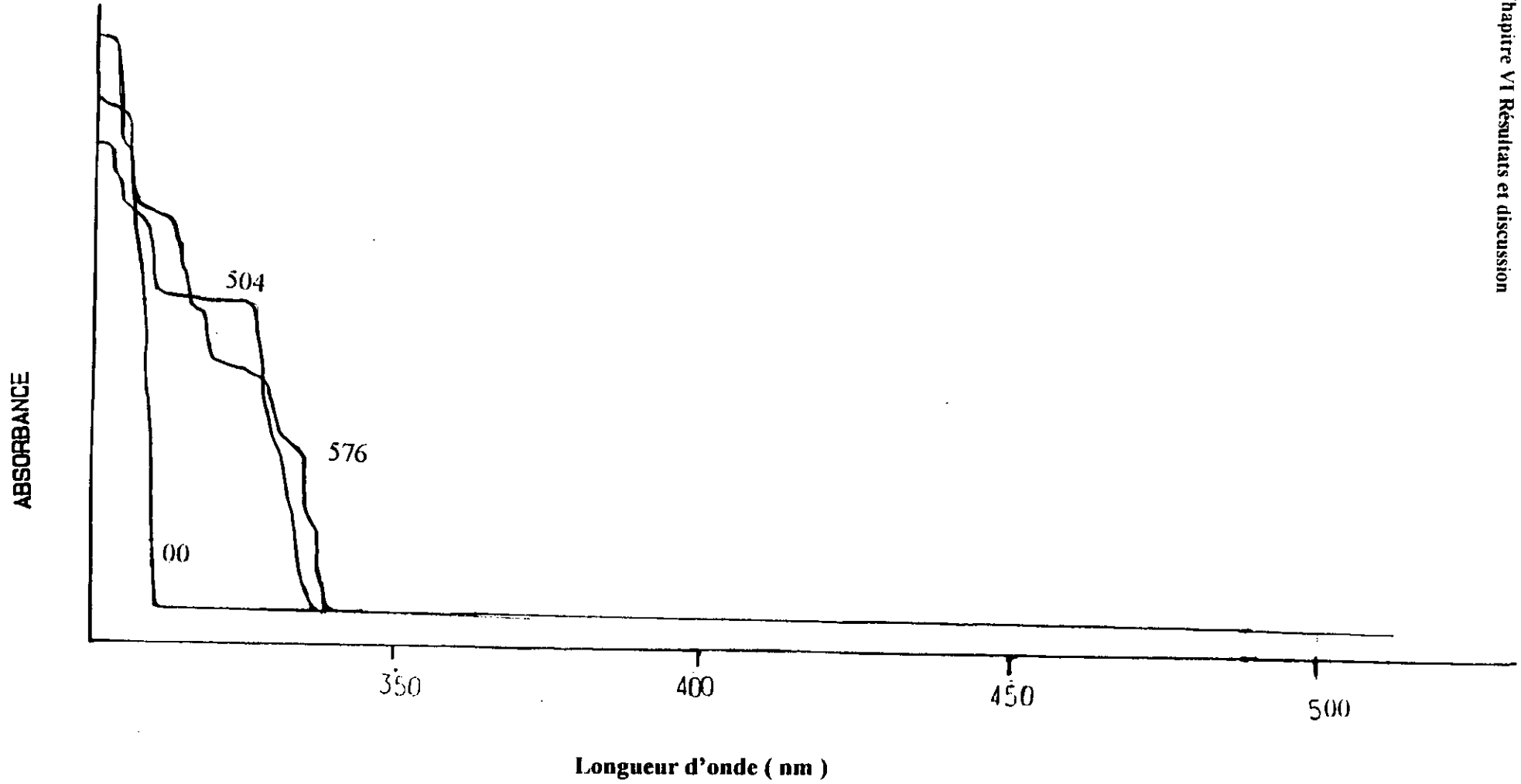


Fig. n° VI.14 Evolution des spectres UV - visible en fonction du temps de vieillissement Artificiel, en heures, à la concentration $C_2 = 3,50 \pm 0,04 \text{ mg O}_3 / \text{l d'air}$

VI.2.1.4 Comparaison du vieillissement artificiel à l'ozone au vieillissement naturel :

la comparaison globale des résultats obtenus lors de ces deux types d'essais permet de déceler des analogies dans le comportement des profilés, notamment :

- Même comportement lors de l'essai de traction.
- Même maximum d'absorption en Infra-rouge des bandes carbonyles à 1733 cm^{-1}
- Même tendance à la formation des polyènes courts.

Ainsi, les mécanismes d'évolution chimique des profilés à l'échelle moléculaire se révélant être similaires dans les cas des vieillissements naturel et accéléré considérés dans l'étude. Leur conséquence directe est la détérioration des propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction.

Il a été trouvé qu'un vieillissement artificiel de 4 semaines à la concentration de $3,50 \pm 0,04$ mg d'ozone / l d'air est équivalent à un vieillissement naturel de 84 semaines.

VI.2.2 Vieillissement au brouillard salin :

La durée retenue pour l'exposition au brouillard salin est de six heures, la concentration est fixée à 4mg/l.

Le tableau ci dessous regroupe les résultats des tests mécaniques effectués sur les éprouvettes vieilles.

Tableau n° VI Résultats des tests mécaniques des échantillons vieillis au brouillard salin.

T(heures)	$\epsilon_r(\%)$	$\sigma_r(\text{Mpa})$	$\Delta\epsilon(\%)$	$\Delta\sigma(\%)$
0	25	38,3	-	-
2	25	38,0	0	0,08
4	25	38,70	0	0,08
5	25	38,65	0	0,21
6	25	38,66	0	0,18

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que les propriétés mécaniques étudiées restent constantes. Cela peut être attribué à la durée retenue pour cet essai qui est trop courte pour qu'une évolution notable soit décelée.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

A travers cette étude, le comportement du PVC rigide fabriqué par l'unité "Hidhab PVC" de Sétif au cours de son vieillissement naturel et artificiel a été considéré.

Durant son exposition aux contraintes du milieu extérieur, la photodégradation du matériau s'est traduite par une chute de l'allongement et de la contrainte à la rupture, ce qui montre que des scissions de la chaîne principale ont eu lieu tandis que la dureté est restée pratiquement constante.

Quant à la dégradation chimique, suivie par les analyses spectroscopiques U.V. - visible et infrarouge, elle est caractérisée par deux mécanismes chimiques simultanés:

- L'élimination en chaîne de l'acide chlorhydrique conduisant à l'apparition de séquences polyinsaturées courtes (polyènes) de rang $n \leq 6$ qui n'absorbent pas dans le domaine du visible.
- La photooxydation provoquant des coupures de chaînes qui entraînent la formation de groupements carbonyles, hydroxyles et hydroperoxydes et cela dès les premiers mois de l'exposition.

Par ailleurs, il a été trouvé que les échantillons exposés au niveau du site n° III ont présenté le vieillissement le plus précoce et le plus rapide. Ce sont ceux exposés au niveau du site n° II qui ont présenté la meilleure tenue au vieillissement. Quant aux échantillons exposés au niveau du site n° I leur comportement a été intermédiaire.

Comme les sites ne sont pas très éloignés et ont subi pratiquement les mêmes conditions de vieillissement naturel (durée d'ensoleillement, énergie solaire totale reçue, température, pluie,...), les différences de comportement décelées peuvent être attribuées à la nature des polluants atmosphériques présents. Ainsi, c'est l'ozone qui semble avoir l'effet le plus nocif par rapport aux NO_x et aux hydrocarbures.

Le vieillissement artificiel à l'ozone a également montré une chute de l'allongement et de la contrainte à la rupture. Il a été trouvé qu'un vieillissement artificiel de 4 semaines à la concentration de 3,5 mg d'ozone / l d'air correspond à un vieillissement naturel de 84 semaines au niveau du site n° III.

Les résultats obtenus par les analyses spectroscopiques IR et U.V. - visible ont permis de confirmer les effets attribués dans la littérature à l'ozone, à savoir addition aux insaturations accompagnées de rupture de chaînes macromoléculaires avec formation de groupements aldéhydes et acides carboxyliques d'une part, et accélération de la déshydrochloruration du polymère avec formation de polyènes, d'autre part.

Ces effets combinés à ceux provoqués par la photooxydation expliquent le vieillissement précoce et rapide des profilés au niveau du site le plus riche en ozone.

Des analyses supplémentaires seraient utiles pour mieux élucider et comprendre le comportement du PVC exposé aux contraintes du milieu d'utilisation.

Ainsi, la variation de la masse moléculaire en fonction du temps de vieillissement permettrait de suivre, à la fois, les processus de coupure de chaînes et de réticulation.

Des découpes de couches latérales selon l'épaisseur du matériau et leur analyse spectroscopique permettraient de connaître la profondeur de la couche dégradée.

L'observation au microscope électronique à balayage de la couche superficielle permettrait de déceler le développement éventuel de fissurations ou microcraquelures à la surface.

Le domaine du bâtiment exige la garantie décennale. Une prévision de la durée de vie des profilés s'avère difficile dans le cadre de ce travail, mais il est clair qu'une formulation standard n'existe pas et que tous les effets de corrosion possibles doivent être pris en considération en vue d'améliorer les systèmes stabilisants actuels.

Jusqu'à présent les études de vieillissement des polymères ont surtout considéré les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement solaire. Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet nocif de l'ozone sur le comportement du PVC utilisé dans des applications extérieures.

Comme la pollution de l'air est devenue un fléau mondial, il est évident que d'un point de vue industriel, il est important de mettre sur le marché des produits plus résistants aux effets de l'environnement avec une durée de vie optimale dans les conditions d'utilisation ou de service.

Références bibliographiques

- [01] - F. CASTILLO & coll., Polym. Degrad. & Stab. , 13, 211 (1985)
- [02] - N. BENSEMRA & coll. , Polym. Degrad. & Stab. , 28 ,173 (1990)
- [03] - E. SIMON & coll. , J.M.S - Pure Appl – chem. . A29 (10) , 893 (1992)
- [04] - B.J. KIP & coll. , Macromolécules , 25, 4290 (1992)
- [05] – J.L. GARDETTE & coll. , Caoutchoucs et plastiques , 672, 133 (1987).
- [06] – M. BENSLAMA , thèse de magister, USTHB (1994).
- [07] – Z. VYMAZAL , Eur .Polym .J., vol 21, 8 , 747 (1985).
- [08] – T. HJERTBERG & coll., Macromolécules., vol 21, 3 , 603 (1988).
- [09] – R. LUKAS & coll., Makromol. Chem. 187 , 2111 (1986).
- [10] – R. LUKAS & coll., J. of Polym. Sci, vol 23, 85 (1985).
- [11] – J. SVETLY & coll., Makromol. Chem. , 185 , 2183 (1984).
- [12] – L. DEAN & coll., Polym .Degrad. and Stab., 22 , 31 (1988).
- [13] – W. H. GIBB & coll. , Eur. Polym. J. vol 7, 685 (1971).
- [14] – T. HJERTBERG & coll., Polymer , vol 24, 673 (1983).
- [15] - F. CASTILLO & coll., Makromol. Chem., 190, 477 (1989).
- [16] – W. H. GIBB & coll. , Eur . Polym .J., vol 10, 533 (1974).
- [17] – P. XU & coll. , Eur . Polym . J. , vol 25, 6 , 575 (1989).
- [18] – M. A. ZHURAVLEV & coll. , Eur. Polym . J., vol 25 , 4 , 391 (1989).
- [19] – P. KOHN & coll., Analytical. Chem. , vol 51, 7 , 1000 (1979).
- [20] – K. SARMOUK , thèse de magister, USTHB (1983).
- [21] – S. F. CHABIRA , thèse de magister, IAP (1993).
- [22] - F. GENOVA,& coll., 18 th Colloquim of Danubian Country for Natural and artificial ageing of plastics in villah (Australie) (1987).

- [23] - J. VERDU, Conférences à l'université Claude Bernard Lyon I- France (1982).
- [24] -C. DECKER, Conférences à l'université Claude Bernard Lyon I- France (1982).
- [25] – J.L. GARDETTE & coll., Polym. Degrad. & Stab., 16 , 147 (1986).
- [26] –B. D. GUPTA & coll. , Eur .Polym .J., vol 24, 10 , 947 (1988).
- [27] - G.SCOTT & coll. , Eur. Polym. J. ,vol 11 , 535 (1975).
- [28] - C. DECKER & coll. , Eur. Polym. J. , vol , 18 , 12 , 1085 (1982).
- [29] – M. K. NAQVI, J. M. S - REV , Makromol. Chem. Phys., 119 (1985).
- [30] – W. H. GIBB & coll. , Eur . Polym .J. , vol 8, 1223 (1972).
- [31] – K. MATSUSAKA & coll., Polymer, vol 25, 1337 (1984).
- [32] - M. BALANDIER & coll., Eur. Polym. J., vol 14 , 995 (1984).
- [33] - G.SCOTT & coll., Eur. Polym. J., vol 15, 51 (1985).
- [34] - G.SCOTT & coll., Eur. Polym. J., vol 14, 1021 (1978).
- [35] – J.L. GARDETTE & coll., Polym. Degrad. & Stab., 25 ,293 (1989).
- [36] - J. VERDU, J. Macromol. SCI.– CHEM. , A 12(4), 551 (1978).
- [37] - J. VERDU & coll., Eur. Polym. J., vol 16, 689 (1979).
- [38] - F. MORI & coll., Die. Angew. Makromol. Chem. vol 75 , 113 (1979).
- [39] - C. DECKER & coll., Degradation and Stabilisation of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, LONDON Ltd (1989).
- [40] – R. JACOB , Conférences à l'université Claude Bernard Lyon I - France (1982).
- [41] – D. BRION & coll., Eur. Polym. J., vol 16, 159 (1980).
- [42] – R. CHAMBERLIN & coll., I C I petrochemical , division, vol3, 398 (1972).
- [43] – G. ROUX & coll., J. Macromol. SCI – PHYS. , B 14 (4), 545 (1977).
- [44] - H. P. SCHUMPF & coll., Kunststoffe German Plastico, 82 , 30 (1992).

- [45] – Données fournies par l'unité « HIDHAB PVC » de SETIF (Janvier 1999)
- [46] – **J. BOTREL**, les polymères chimie et réglementation des emballages, Edition MASSON, PARIS (1982).
- [47] – Nouveau dictionnaire des matières plastiques – Metalméccanica Plast- S.P.A MILAN (1979).
- [48] – **J. BOST**, Les matières plastiques, tome I Chimie et Applications, Technique et Documentation, (L'AVOISIER), PARIS (1985).
- [49] – **D. AUSSER**, Techniques de l'ingénieur A3225 (1990).
- [50] – **J. P. ARLIE**, Les thermoplastiques de grand tonnage, Edition Technip, PARIS (1977).
- [51] – **D. BRULET**, Techniques de l'ingénieur J 6020 (1987).
- [52] – **G. PALMA & Coll.**, J. Appl. Polym. SCI., 14, 715 (1970).
- [53] – **L. NASS**, Encyclopedia of PVC, Vol 1, NEW YORK (1976).
- [54] – **W. I. BENGHOUGH & Coll.**, Makromol. Chem., 66, 31 (1963).
- [55] – **T. T. NAGY & Coll.**, J. Polym. SCI : Polym. Chem. Ed., 15, 853 (1977).
- [56] – **K. B. ABBAS & Coll.**, J. Appl. Polym : SCI., 17, 593 (1973).
- [57] – **N. S. ALLEN & Coll.**, Polym Degrad & Stab., 13 302 (1985).
- [58] – **A. DOBRACZYNSKI & Coll.**, les matières plastiques ; Edition de l'usine nouvelle, PARIS (1982).
- [59] – **L. CARETTE**, Techniques de l'ingénieur A 3232 (1992).
- [60] – **L. CARETTE**, Techniques de l'ingénieur A 3236 (1993).
- [61] – **C. A. NAUDIN & Coll.**, Techniques de l'ingénieur A 3220 (1987).
- [62] – **M. REYNE**, L'utilisation industrielle des Plastiques – Edition de l'usine nouvelle, PARIS (1982).
- [63] – **P. VERRIER**, Techniques de l'ingénieur A 3221 (1992).
- [64] – **R. DEFOSSE**, Techniques de l'ingénieur A 3233 (1991).

- [65] – P. SIGWALT , Chimie macromoléculaire , macromolécules synthétiques, Editions Technip, PARIS (1967).
- [66] – M. REYNE , Les Plastiques – Polymères, Transformation et Applications Editions Hermès, PARIS (1991).
- [67] – J. GOSSOT , Les matières Plastiques, Editions Bordas , Paris (1977).
- [68] – P. DUBOIS , Techniques de l'ingénieur A 2348 (1969).
- [69] – P. DUBOIS , Les Plastiques Modernes, Masson et Cie Editeurs , Paris , (1963).
- [70] – J. VERDU , « Vieillissement des Plastiques » , AFNOR , PARIS (1984).
- [71] – L. W. HAWKINS , Polymer stabilisation , J. Wiley ,Edition , NEW YORK (1972).
- [72] – D.L. ALLARA & coll., stabilisation & degradation of polymers, Advances in chemistry series 169, American chemical society, Washington (1978)
- [73] – J. LEMAIRE & coll., L'officiel des Plastiques et du Caoutchouc, 295 , 107 (1982).
- [74] – B. BAUM & coll., Elastomériques , 98, 31 (1977).
- [75] – D. KOCKOTT , Polym. Degrad. & Stab . , 25 , 181 (1989).
- [76] – B. YAVOSKY & coll., aide – mémoire de Physique, Editions MIR, MOSCOU (1975).
- [77] – J.T. LUTZ, J.R, Polymer – Plastics , Technologie and Engineering vol 11, 1, 55 (1978).
- [78] – J. DELORME , L'officiel des Plastiques et du Caoutchouc, 290 , 443 (1981).
- [79] – J. VERDU, Techniques de l'ingénieur A 3151 (1995).
- [80] – Z. OSAWA , Polym. Degrad. & Stab . , 25 ,172 (1988).
- [81] - F. GUGUMUS, Die. Angew. Makromol. Chem. , 81 , 21 (1990).
- [82] - N. S. ALLEN , New Trends in Photochemistry of Polymer, Elsevier Edition, London (1985).

- [83] – S. GARNER & coll., The effects of hostile Environment on Coatings and Plastics, American chemical society (1983).
- [84] – H.H.G. JELLINEK, Aspects of degradation of polymers, Edition Elsevier, Amsterdam (1978).
- [85] – G. CHAMPETIER, Chimie macromoléculaire Tome II, Edition Hermann, Paris (1972).
- [86] – C. ELICHEGARY , Pollution Atmosphérique, 128 , 35 (1988).
- [87] – R. DE BROUDELLES , Conférences à l'université Claude Bernard Lyon I-France (1982).
- [88] – J. DELORME , Revue Générale des Plastiques et Caoutchoucs, vol 52, 1 - 2 , 60 (1975).
- [89] – P. DUBOIS , Les Plastiques Modernes, Masson et Cie Editeurs, PARIS , (1968).
- [90] – N. GRASSIE, Development in polymer degradation , vol 1 , 2 and 3 , Applied Science , Publishers , London (1977).
- [91] – J.R. McCALLUM, Makromol. Chem . , 83 , 31 (1965).
- [92] – Ph. EURIN & coll., Caoutchoucs et plastiques, 655, 77 (1985).
- [93] – E. GAILLIEZ, Plastiques Modernes et Elastomères , 79, 56 (1997).
- [94] – E. V. MINKIN & coll., International Polymer Science , and Technology vol 3 , 4 , 33 (1976).
- [95] – F. BENKHENAFOU , 4^{ème} journées Maghrébines sur la mécanique Sidi Belabes, ALGERIE (1998).
- [96] – T. GANCHEVA & coll., Die Angew. Makromol. Chem., 158 (1988).
- [97] – B. D. GUPTA & coll. , J. Ploymer . Engin , vol 8 , 1 - 2 , 73 (1988).
- [98] – F. MORI, & coll. , Die Angew. Makromol. Chem , vol 75 , 1157 , 223 (1979).
- [99] – J. B. ADENIYI & coll. , Polym. Degrad. & Stab. , 17 , 117 (1987).

- [100] – V. D. DANIELS & coll., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed, 12, 501 (1974).
- [101] – A. GUYOT. Pure and Appl. Chem., vol 57. 6, 833 (1985).
- [102] – J. RABEK & coll., J. Appl. Polymer. Sci, 24, 2407 (1979).
- [103] – N. J. TURRO, Modern Molecular Photochemistry, Benjamin Cuming, Menlo Park, California (1978).
- [104] - D. BRAUN & coll., 3 rd international symposium on PVC in Cleveland USA (1980).
- [105] – J. BAUER & coll., Die Angew. Makromol. Chem., 47, 15 (1975).
- [106] - D. BRAUN & coll., Die Angew. Makromol. Chem, 70, 71 (1980).
- [107] – L. RATTI & coll., Eur. Polym. J., vol 9, 429 (1973).
- [108] - D. BRAUN, Pure and Appl. Chem., 53, 549 (1981).
- [109] – W. KAWAI & coll., J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed, 12, 201 (1974).
- [110] – Z. OSAWA & coll., Polymer. Photochemistry., 2, 397 (1982).
- [111] - J. VERDU & coll., Eur. Polym. J., vol 16, 689 (1980).
- [112] – J. C. MARCHAL, J. Macromol. SCI. Chem., 12, 609 (1978).
- [113] - G. SCOTT & coll., Eur. Polym. J., vol 11, 535 (1975).
- [114] – B. B. COORAY & coll., Polym Degrad and Stab., 3, 127 (1983).
- [115] – W. H. Jr. STARNES & coll., Macromolécule., vol 12, 13, 556 (1979).
- [116] – W. H. Jr. STARNES, & coll., Macromolécule., vol 12, 556, 705 (1979).
- [117] - D. BRAUN, & coll., Die Angew. Makromol. Chem., vol 85, 79 (1980).
- [118] - D. BRAUN & coll., Die Angew. Makromol. Chem., vol 106, 47 (1982).
- [119] - R. CHAMBERLIN & coll., Polymer Age, 09 331 (1972).

- [120] – G. BUTTERS & coll., international symposium on the weathering of Plastics and Rubbers, The Plastics and Rubbers institute, London (1976).
- [121] – R. L. CLOUGH & coll., J. Polym. Sci., vol 19, 2041 (1981).
- [122] – S. A. BAR. KUMARAKULSINGHE, Polymer, vol 35, 5, 397 (1994).
- [123] – E. M. CASTANEDA, Thèse de Doctorat d'état, Université Claude Bernard – LYON. I – France, (1978).
- [124] – K. VOLKA & coll., Eur. Polym. J., vol 18, 433 (1982).
- [125] – R. OUAHES & coll., Chimie Générale, OPU, ALGER (1988).
- [126] – P. ARNAUD, Cours de chimie organique, Bordas, PARIS (1985).
- [127] – T.R. CROMPTON, Analysis of Polymer, Pergamon Press, Oxford (1989).
- [128] – Y. SHINDO & coll., Makromol Chem., 155, 1 (1972).
- [129] – D. BRAUN & coll., Makromol Chem., 99, 59 (1966).
- [130] – F. SONDEHEIMER & coll., J. Am. Chem. Soc., 83, 1675 (1960).
- [131] – A. PERICHAUD, Thèse de Doctorat d'état, Université d'Aix – Marseille II-France (1983).
- [132] – E. SIMON & coll., J.M.S- Pure Appl. Chem., A 29 (10), 893 (1992).
- [133] – M. KEDDAM, Thèse de Magister en cours, ENP.
- [134] – N. KOUTAI, Thèse de Magister, ENP (1995).
- [135] – Z. VYMAZAL & coll., Eur. Polym. J., vol 27, 11, 1265 (1991).
- [136] – R. LUKAS, Macromol, Chem. Macromol, Symp, 21, 29 (1989).
- [137] – C. ADAM & coll., Caoutchoucs et Plastiques, 688, 95 (1989).
- [138] – D. SCHNABEL, Polymer Degradation. principales & practical applications, Mac millan publishing Co., New york (1981).
- [139] – G. SOCRATES, Infrared characteristic group frequencies, J. Willey & Sons, New York (1980).

- [140] – **N. BENSEMRA**, thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I, France (1989).
- [141] – **G. SCOTT & coll.**, Eur. Polym. J., vol 15, 51 (1979).
- [142] – **D. S. CARR**, Elastomerics, 110, 15 February (1978) .
- [143] – **J. FAUVARQUE**, caoutchoucs et Plastiques, 766, 30 Mars (1998).

ANNEXE

t(mois)	S (mm ²)	ε_r (%)	F (dN)	σ_r (Mpa)	D	$\Delta\varepsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)
00	17,69	25,00	68,50	38,73	75	-	-
03	15,86	25,00	61,00	38,46	75	0	0,70
06	15,86	25,00	60,50	38,15	75	0	1,50
09	15,86	24,50	59,00	37,20	75	2	3,95
12	15,00	24,50	55,45	36,96	74	2	4,60
15	16,12	24,50	58,35	36,20	75	2	6,53
18	14,75	24,00	52,60	35,59	75	4	8,11
21	15,60	23,50	55,00	35,25	75	4	8,98
24	16,12	23,00	56,50	35,05	75	8	9,50

**TABLEAU n° I RESULTATS DES TESTS MECANIQUES DES ECHANTILLONS
VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE n° I**

t(mois)	S (mm ²)	ε_r (%)	F (dN)	σ_r (Mpa)	D	$\Delta\varepsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)
00	17,69	25,00	68,50	38,73	75	-	-
03	16,64	25,00	64,35	38,67	74	0	0,15
06	15,75	25,00	60,65	38,50	74	0	0,59
09	17,11	25,00	65,20	38,10	74	0	1,63
12	15,50	25,00	58,20	37,55	75	0	3,05
15	15,34	25,00	57,20	37,29	75	0	3,72
18	15,60	25,00	58,10	37,25	75	0	3,82
21	16,80	25,00	61,80	36,79	75	0	5,00
24	15,86	25,00	57,40	36,19	75	0	6,56

**TABLEAU n° II RESULTATS DES TESTS MECANIQUES DES ECHANTILLONS
VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE n° II**

t(mois)	S (mm ²)	ε_r (%)	F (dN)	σ_r (Mpa)	D	$\Delta\varepsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)
00	17,69	25,00	68,50	38,73	75	-	-
03	17,36	25,00	65,00	37,44	75	0	3,33
06	16,47	25,00	60,00	36,43	75	0	5,93
09	15,93	25,00	56,50	35,47	75	0	8,45
12	15,60	24,50	55,00	35,25	74	2	8,99
15	15,12	24,00	64,00	34,23	75	4	11,62
18	15,00	23,50	50,50	33,67	74	6	13,06
21	16,80	23,50	55,50	33,04	75	6	14,70

TABLEAU n° III RESULTATS DES TESTS MECANIQUES DES ECHANTILLONS VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE n° III

t(heures)	S (mm ²)	ε_r (%)	F (dN)	σ_r (Mpa)	$\Delta\varepsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)
00	17,69	25,00	68,50	38,73	-	-
76	17,40	25,00	65,00	37,36	0	3,54
168	17,08	25,00	63,00	36,85	0	4,85
240	15,34	25,00	53,00	34,54	0	10,81
336	15,60	24,50	52,40	33,59	2	13,27
408	15,86	24,50	53,00	33,42	2	13,71
504	15,34	24,00	51,20	33,38	4	13,81
576	14,03	24,00	46,50	33,15	4	14,41
672	15,12	23,35	50,00	33,08	6,6	14,59

TABLEAU n° IV RESULTATS DES TESTS MECANIQUES DES ECHANTILLONS VIEILLIS ARTIFICIELLEMENT A L'OZONE A LA CONCENTRATION $C = 3,5$ mg d'ozone / l d' air.

t(heures)	S (mm ²)	ε_r (%)	F (dN)	σ_r (Mpa)	$\Delta\varepsilon_r$ (%)	$\Delta\sigma_r$ (%)
00	17,69	25	68,50	38,73	-	-
02	15,34	25	59,40	38,70	0	0,08
04	15,12	25	58,50	38,70	0	0,08
05	15,86	25	61,30	38,65	0	0,21
06	16,20	25	62,63	38,66	0	0,18

**TABLEAU n° V RESULTATS DES TESTS MECANIQUES DES ECHANTILLONS VIEILLIS
ARTIFICIELLEMENT AU BROUILLARD SALIN.**

mois	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept	Oct.	Nov.	Déc.	Jan.	Fév.	Mars	Avril
T° (°C)	17,6	21,4	24,4	25,5	21,4	16,8	15,1	13,2	13,2	11,8	12,0	15,5
Vitesse du vent (m/s)	2,4	2,4	2,2	2,0	2,2	1,3	2,4	2,0	2,6	1,2	1,5	2,1
Précipitations (mm).	36	32	07	04	38	86	27	34	38	24	09	95
Insolation (heures).	295	307	320	290	259	251	223	144	129	228	308	234

TABLEAU n° VI PARAMETRES METEOROLOGIQUES RECUEILLIS AU COURS DE LA PERIODE (MAI 96 / AVRIL 97).

mois	Mai	Juin	Juill.	Août	Sept	Oct.	Nov.	Déc.	Jan.	Fév.	Mars	Avril	Mai
T° (°C)	19,8	23,3	23,9	25,6	24,6	20,8	16,1	12,8	12,0	12,2	12,8	15	17,8
Vitesse du vent (m/s)	2,1	2,4	2,7	2,3	2,0	1,8	2,9	1,9	2,2	1,2	1,4	2,6	2,1
Précipitations (mm).	22	10	09	33	37	45	130	93	38	52	37	08	151
Insolation (heures).	261	335	300	299	257	221	153	160	188	201	244	248	244

TABLEAU n° VII PARAMETRES METEOROLOGIQUES RECUEILLIS AU COURS DE LA PERIODE (MAI 97 / MAI 98).