

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
D'ALGER

THÈSE DE MAGISTER

PRESENTEE PAR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Monsieur MELOUANI BENYOUCEF

Option Génie Chimique

S U J E T

**ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION
THERMIQUE DU PVC CHARGE
AU PERCHLORATE D'AMMONIUM**

SOUTENUE LE : 25 JUI N 1997 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

M ^R	C.E.	CHITOUR	<i>Professeur</i> ENP	<i>Président</i>
M ^R	D.	BENACHOUR	<i>Professeur</i> (U. FA Sétif)	<i>Examineur</i>
M ^{ME}	R.	DERRICHE	<i>Chargée de cours</i> (ENP)	<i>Examineur</i>
M ^R	E.H.	BENYOUSSEF	<i>Chargé de cours</i> (ENP)	<i>Examineur</i>
M ^R	A.	BENBARKAT	<i>Enseignant Chercheur</i> (EMP)	<i>Rapporteur</i>

1997

ENP 10, Avenue Hacén Badi, El-Harrach, ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

*À la mémoire
de mes parents,
et de mes
beaux Parents.*

À ma petite famille.

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail a été effectué au sein de l'Unité d'Enseignement et de Recherche en Chimie Appliquée de l'Ecole Militaire Polytechnique (ex ENITA).

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (ENP), d'une part, pour avoir accepté de présider ce jury et d'autre part pour ses conseils et son soutien moral.

Ce travail a été mené sous la direction de Monsieur A. BENBARKAT. Je le remercie d'avoir accepté de m'encadrer et d'avoir facilité les conditions de mon travail. Je tiens à lui exprimer vivement toute ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a donnés ainsi que pour sa disponibilité malgré ses nombreuses obligations.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur D. BENACHOUR, Recteur de l'Université FERHAT ABBAS de Sétif ainsi que Madame R. DERRICHE et Monsieur E.H. BENYOUCEF, enseignants à l'ENPA, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de participer à ce jury.

Enfin je tiens à remercier tout les Professeurs de l'année théorique. Professeur C. E. CHITOUR, Professeur R. BELABES, Madame F. BENTAHAR, Madame R. DERRICHE, et la regrettée Madame ZITOUNI, ainsi que tous le personnel enseignant de l'Unité d'Enseignement et de Recherche en Chimie Appliquée (UERCA) pour leur aide et leur soutien moral durant ce travail.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

SOMMAIRE

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	3
INTRODUCTION	17
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES POLYMERES CHARGES	21
CHAPITRE 2 : METHODES DE DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES	29
CHAPITRE 3 : LA GERMINATION	39
CHAPITRE 4 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE	45
CHAPITRE 5 : MISE AU POINT EXPERIMENTALE	59
CHAPITRE 6 : DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES	85
CHAPITRE 7 : MODELISATION DES PARAMETRES CINETIQUES	107
CONCLUSION GENERALE	115
BIBLIOGRAPHIE	119
ANNEXE I	125
ANNEXE II	129

المدرسة الوطنية المتقدمة للتقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

NOMENCLATURE

Abréviations

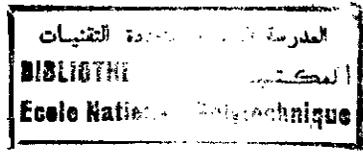
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
atm	Atmosphère
DSC	Analyse différentielle enthalpique
<i>F</i>	Fluide
<i>Fem</i>	Force électromotrice
FTIR	Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier
H_0	Hypothèse statistique
PA	Perchlorate d'ammonium
Pt	Platine
PVC	Polyvinyle de chlorure
PVC.CPF	Poly(Chlorure de Vinyle) frais chargé de perchlorate d'ammonium
PVC.CPV	Poly(Chlorure de Vinyle) vieilli chargé de perchlorate d'ammonium
PVC.NCF	Poly(Chlorure de Vinyle) frais non chargé
PVC.NCV	Poly(Chlorure de Vinyle) vieilli non chargé
Rh	Rhodium
S_1	Echantillon solide avant dégradation
S_2	Echantillon solide après dégradation
THF	Tetrahydrofurane

Caractères Latin

<i>A</i>	Facteur de fréquence [θ^{-1}]
a_0	Epaisseur [L]
<i>a</i>	Paramètre caractéristique d'un système polymère []
<i>b</i>	Ordonnée à l'origine []
<i>C</i>	Concentration [mol.L ⁻³]
<i>C</i>	Capacité calorifique [M.L ² .T ⁻³]
<i>dG</i>	Variation du nombre de germes []
<i>dc</i>	Distance de combustion en (mm) [L]
<i>Ea</i>	Energie d'activation [M.L ² .T ⁻² .mole ⁻¹]
<i>Ei</i>	Ecart entre la mesure et le point d'inflexion []
<i>e</i>	Epaisseur [L]
<i>f</i>	Force [M.L. θ^{-2}]
$F_{1-\frac{\alpha}{2}}$	Distribution de FISHER []
G_{ij}	Projection d'un germe (<i>i</i> : date de naissance, <i>j</i> : numéro dans le série) []
J_g	Nombre d'individus de l'espèce <i>M</i> nécessaire pour former un germe []
<i>k</i>	Nombre de classe dans le calcul de la variance []
K_g	Constante de germination [θ^{-1}]
$k(T)$	Constante de vitesse [θ^{-1}]
L_1	Degré de liberté correspondant au nombre de sous classes []
L_2	Degré de liberté correspondant au nombre de classes []
[<i>M</i>]	Concentration superficielle de l'espèce chimique [L ⁻²]

M_v	Masse viscosimétrique [$M.L^{-3}$]
m	Ordre partiel de réaction []
m_0	Masse initiale de l'échantillon [M]
m_t	Masse de l'échantillon à l'instant t [M]
m_f	Masse finale de l'échantillon [M]
N	Nombre moyen de germe []
N_0	Nombre de germes par unité de surface []
N_G	Nombre de germes à l'instant t []
N_{Gmax}	Nombre de germes maximal []
n	Ordre global ou partiel de réaction []
P	Pression [$M.L^{-1}.\theta^{-1}$]
p	Ordre partiel de la réaction []
P_i	Nombre de points expérimentaux []
Q	Quantité de chaleur [$M.L^2.T^{-2}$]
R	Constante des gaz parfait [$M.L^2.\theta^{-2}.mole^{-1}.T^{-1}$]
r	Rayon du germe [L]
r^2	Indice de corrélation []
s^2	Variance résiduelle rapportée à la corrélation []
S_1	Variance intra-classe []
S_2^2	Variance inter classe []
S_G	Surface totale du germe [L^2]
S_s	Surface du solide [L^2]
S_U	Surface unitaire [L^2]
T	Température [T]
t	Temps [θ]
t_0	Temps initial [θ]
T_1	Température [T]
T_2	Température [T]
T_{50}	Température de demi réaction [T]
T_c	Température critique [T]
t_c	Durée de combustion [θ]
T_i	Température au point d'inflexion [T]
t_i	Temps au point d'inflexion [θ]
T_f	Température finale [T]
T_L	Température lue [T]
T_R	Température réelle [T]
V	Vitesse du plan mobile [$L.\theta^{-1}$]
V_s	Volume du solide [L^3]
V_c	Vitesse de combustion [$L.\theta^{-1}$]
V_f	Volume fictif des germes [L^3]
V_s	Volume initial de la composition [L^3]
$Var(a)$	Variance sur l'ordonnée à l'origine []
$Var(b)$	Variance sur la pente []
x	Profondeur [L]
X	Abscisse []





Caractères Grecques

α	Taux de conversion []
α_1	Taux de conversion []
α_2	Taux de conversion []
α_f	Taux de conversion final []
α_G	Taux de conversion concernant la germination []
α_i	Taux de conversion au point d'inflexion []
α_S	Taux de conversion concernant le recouvrement de l'interface réactionnel []
β	Vitesse de chauffage [T. θ^{-2}]
γ	Quantité correspondante aux germes []
γ_f	Densité ou concentration fictive des germes []
η	Viscosité dynamique [M.L ⁻¹ . θ^{-1}]
η_0	Viscosité du solvant pur [M.L ⁻¹ . θ^{-1}]
η_{SP}	Viscosité spécifique réduite []
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque [M.L ⁻¹ . θ^{-1}]
$[\eta]_{THF}^{20}$	Viscosité du THF à 20° C [M.L ⁻¹ . θ^{-1}]
θ	Temps fictif []
ν_0	Densité ou concentration initiale des germes potentiels []
ν	Nombre de germes potentiels []

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

LISTE DES TABLEAUX

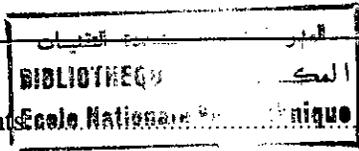


Tableau 1	: Propriétés de quelques liaisons	23
Tableau 2	: Propriétés de quelques oxydants	24
Tableau 3	: Valeurs des coefficients polynomiaux	50
Tableau 4	: Principales vibrations du PVC	61
Tableau 5	: Résultats de la calorimétrie adiabatique	63
Tableau 6	: Conditions de vieillissement des échantillons de PVC	65
Tableau 7	: Temps d'écoulement en fonction de la concentration et du temps de vieillissement	67
Tableau 8	: Variation de la masse viscosimétrique du PVC en fonction du temps du vieillissement	67
Tableau 9	: Conditions opératoires et résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le PVC non chargé	86
Tableau 10	: Conditions opératoires et résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le PVC chargé de 4% de perchlorate d'ammonium	87
Tableau 11	: Energies d'activation par la méthode d'OZAWA pour la thermogravimétrie	92
Tableau 12	: Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER pour la thermogravimétrie (cas du PVC non chargé)	94
Tableau 13	: Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER pour la thermogravimétrie (cas du PVC chargé)	94
Tableau 14	: Energies d'activation par la méthode de FREEMAN et CARROLL pour la thermogravimétrie	95
Tableau 15	: Vérification des résultats de la méthode de FREEMAN et CARROLL par la loi de distribution de FISCHER (cas du PVC non chargé)	96
Tableau 16	: Vérification des résultats de la méthode de FREEMAN et CARROLL par la loi de distribution de FISCHER (cas du PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4)	96
Tableau 17	: Résultats du calcul de facteur de fréquence pour la méthode d'OZAWA	98
Tableau 18	: Conditions opératoires et résultats de l'analyse microscopique pour le PVC non chargé (cas de la germination)	99
Tableau 19	: Conditions opératoires et résultats de l'analyse microscopique pour le PVC chargé (cas de la germination)	100
Tableau 20	: Energies d'activation par la méthode d'OZAWA (cas de la germination)	100
Tableau 21	: Energies d'activation par la méthode d'OZAWA pour la microscopie optique	101



Tableau 22 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER.....

Tableau 23 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER.....101

Tableau 24 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse microscopique pour le PVC non chargé (cas du recouvrement de l'interface).....102

Tableau 25 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse microscopique pour le PVC non chargé (cas du recouvrement de la surface).....103

Tableau 26 : Energies d'activation par la méthode d'OZAWA pour la microscopie optique.....103

Tableau 27 : Energies d'activation par la méthode d'OZAWA pour la microscopie optique.....104

Tableau 28 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER.....104

Tableau 29 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER.....104

Tableau 30 : Tableau récapitulatif des valeurs des énergies d'activation par les différentes méthodes.....105

Tableau 31 : Données du modèle.....113

Tableau 32 : Conditions opératoires pour la microscopie optique et la thermogravimétrie.....126

Tableau 32 : Conditions opératoires la thermogravimétrie: Conditions opératoires la thermogravimétrie.....127

Tableau 33 : Analyse de la variance pour la méthode d'OZAWA (cas de la thermogravimétrie).....130

Tableau 34 : Résultats du calcul de facteur de fréquence pour la méthode d'OZAWA.....131

Tableau 35 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le PVC non chargé.....132

Tableau 36 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4133

Tableau 37 : Calcul statistique pour la méthode de FREEMAN et CARROLL.....134

Tableau 38 : Calcul statistique pour la méthode d'OZAWA dans le cas de la germination.....139

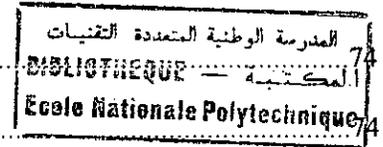
Tableau 39 : Calcul statistique pour la méthode d'OZAWA dans le cas du recouvrement de l'interface réactionnel.....144



LISTE DES FIGURES

Figure 1	Reaction de déshydrochloruration résultant de la thermodégradation du PVC	24
Figure 2	: Processus physiques intervenant dans l'allumage des polymères chargés [4].....	28
Figure 3	: Schéma de la thermobalance.....	47
Figure 4	: Courbe d'étalonnage de la pesée en ATG.....	48
Figure 5	: Schéma de la position du thermocouple par rapport à la nacelle.....	48
Figure 6	: Courbe de correction de la température.....	49
Figure 7	: Courbe de conversion des potentiels en températures.....	49
Figure 8	: Schéma synoptique pour une expérience de traitement d'images.....	50
Figure 9	: Platine chauffante.....	51
Figure 10	: Cellule réactionnelle.....	51
Figure 11	: Différents chemins possibles du processus de traitement d'images.....	53
Figure 12	: Un pixel et ces huit voisins.....	54
Figure 13a	: Image à traiter.....	54
Figure 13b	: Résultat du filtre médian appliqué à 13a.....	55
Figure 13c	: Résultat du filtre moyen des voisins appliqué à 13a.....	55
Figure 14a	: Image avant extraction des contours.....	55
Figure 14b	: Image après extraction des contours.....	55
Figure 15	: Organigramme de préparation des films de PVC chargé ou non chargé.....	56
Figure 16	: Spectre infrarouge du PVC étalon et du PVC commercial.....	60
Figure 17	: Transition vitreuse du PVC.....	61
Figure 18	: Analyse thermique différentielle du NH_4ClO_4	62
Figure 19	: Schéma de l'appareil de CRAWFORD pour le tests de détermination de la vitesse de combustion.....	68
Figure 20	: Test de combustion.....	69
Figure 21	: Résultat du test de combustion.....	69
Figure 22	: vitesse de combustion en fonction de la granulométrie.....	69

Figure 23	: Test de reproductibilité : taux de conversion du PVC frais par rapport à la température ($e=0,67$ mm, atm. Air, 0 % PA, $\beta=31,7^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).....	70
Figure 24	: Vue microscopique d'un échantillon de PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4	71
Figure 25	: Influence de taux de chargement du NH_4ClO_4 sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais ($e=0,2$ mm, $\beta=8,80^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, atm. Air).....	71
Figure 26	: Influence du taux de chargement sur l'accroissement du nombre de germes par rapport au temps du PVC frais ($\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, $e=0,2$ mm, atm. Air).....	72
Figure 27	: Influence du taux de chargement sur le taux de conversion du PVC frais par rapport à T/T_{50} (atm. air, $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, $e=0,2$ mm).....	72
Figure 28	: Thermogramme type $\alpha=f(t)$	73
Figure 29	: Renouvellement de l'interface réactionnel.....	74
Figure 30	: Apparition des premiers germes.....	74
Figure 31	: Augmentation du nombre et des volumes des germes.....	74
Figure 32	: Recouvrement total de la surface.....	74
Figure 33	: Influence de la nature de l'atmosphère sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais non chargé ($e=0,64\text{mm}$, $\beta=16,20^{\circ}\text{C}/\text{mm}$).....	75
Figure 34	: Influence de la nature de l'atmosphère sur le degré de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 ($e=0,64\text{mm}$, $\beta=16,20^{\circ}\text{C}/\text{mm}$).....	75
Figure 35	: Influence de la nature de l'atmosphère sur l'accroissement du nombre de germes par rapport au temps ($e=0,07\text{mm}$, $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).....	76
Figure 36	: Influence de la nature de l'atmosphère sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais non chargé ($e=0,07\text{mm}$, $b=20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).....	76
Figure 37	: Influence de l'épaisseur du film sur le taux de chargement par rapport à T/T_{50} du PVC frais non chargé (atm. Air, $\beta=16,50^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).....	77
Figure 38	: Influence de l'épaisseur du film sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais chargé de 4 % de NH_4ClO_4 (atm. air, $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).....	77
Figure 39	: Influence de l'épaisseur du film sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais non chargé ($\beta=40^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, atm. Air).....	78
Figure 40	: Influence de la vitesse de chauffage sur le taux de conversion par rapport au temps du PVC frais non chargé (atm. Air, $e=0,15$ mm).....	78
Figure 41	: Influence de la vitesse de chauffage sur le taux de conversion par rapport au temps du PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 (atm. Air, $e=0,15$ mm).....	79



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

Tous les matériaux vieillissent et en particulier les polymères chargés qui se rapprochent de la famille des caoutchoucs. Ce vieillissement s'il n'affecte pas les propriétés balistiques, altère en revanche les propriétés mécaniques. Une fissuration par exemple augmente la surface de combustion et l'accroissement de la pression qui en résulte fait éclater le moteur. En général ces polymères sont constitués de différents ingrédients : une charge oxydante, une charge réductrice, un liant et divers adjuvants pour améliorer les performances énergétiques, mécaniques et balistiques.

L'étude cinétique de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle (PVC), chargé de perchlorate d'ammonium (NH_4ClO_4), s'inscrit dans le cadre général des études relatives au vieillissement des combustibles solides. Ce phénomène dépend fortement des conditions de stockage de ces matériaux (température, humidité).

Le problème consiste à faire subir un vieillissement artificiel à des échantillons de combustible hypothétiques et de faire une étude de l'influence des conditions opératoires sur le processus de dégradation thermique.

Les techniques mises en œuvre pour cette étude sont essentiellement la thermogravimétrie (ATG), et la microscopie optique assistée d'un logiciel de traitement d'images.

Le présent mémoire comporte sept chapitres répartis comme suit :

- Le premier traite des généralités sur les mécanismes de dégradation des polymères chargés.
- Le chapitre deux décrit l'outil de détermination des paramètres cinétiques de la dégradation thermique.
- Le chapitre trois aborde la théorie de la germination et de recouvrement de l'interface réactionnel.
- Les dispositifs expérimentaux et la procédure expérimentale font l'objet du chapitre quatre. Les techniques de préparation et de caractérisation des réactifs sont nombreuses et notre choix s'est porté sur la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la calorimétrie adiabatique, la calorimétrie différentielle à balayage, la viscosimétrie, le test de combustion.
- Le chapitre cinq est consacré à l'étude des paramètres physiques et chimiques influençant le processus de dégradation thermique, tels que la composition du polymère chargé, l'épaisseur de l'échantillon, la vitesse de chauffage, l'atmosphère et le vieillissement.
- Le calcul des paramètres cinétiques ainsi que l'interprétation des résultats font l'objet du chapitre six.

- Le chapitre sept concerne la modélisation des paramètres cinétiques, ainsi que la comparaison avec les résultats de l'expérience.

Enfin nous terminerons par une conclusion renfermant une synthèse des résultats ainsi que les problèmes rencontrés pour la détermination des paramètres cinétiques.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES POLYMERES CHARGES

1.1	- INTRODUCTION	22
1.2	- LE POLYMERE	22
1.2.1	- Les polyesters	23
1.2.2	- Les polyuréthanes	23
1.2.3	- Les polybutadiènes	23
1.2.4	- Les polychlorures de vinyle	24
1.2.5	- Mécanisme de la dégradation du PVC	24
1.3	- L'OXYDANT	25
1.4	- LE REDUCTEUR ET AUTRES ADDITIFS	26
1.5	- RETICULATION DES POLYMERES CHARGES	26
1.6	- PROPRIETES BALISTIQUES	26
1.7	- VIEILLISSEMENT	27
1.8	- ALLUMAGE DES POLYMERES CHARGES	27
1.9	- CONCLUSION	28

1.2.4 - Les polychlorures de vinyle

Le PVC est utilisé à cause de son prix très bas, sa disponibilité, sa facilité de mise en oeuvre, ainsi que pour les propriétés physiques et mécaniques qui lui sont requises.

1.2.5 - Mécanisme de la dégradation du PVC [2]

Amorçage

Il est généralement admis que l'induction de la dégradation thermique du PVC est causée par des structures irrégulières qui créent des atomes de chlore labiles, par exemple :

- des résidus d'initiateurs de polymérisation,
- des bouts de chaînes insaturées,
- des branchements,
- des insaturations internes,
- des structures oxydées,
- des stéréo-configurations spécifiques (problèmes isotactiques).

Propagation

Quelle qu'en soit la cause, la première étape de la propagation consiste en la formation d'une double liaison et le départ du chlore labile en position alpha sous forme d'acide chlorhydrique, laissant la place à une nouvelle double liaison, figure 1.

Cette déshydrochloruration peut se propager en donnant naissance à des séquences de doubles liaisons conjuguées, responsables de la coloration parasite, cette réaction étant elle-même catalysée par l'acide chlorhydrique libre. Si le phénomène continue, le PVC devient brun puis noir et des réticulations surviennent.

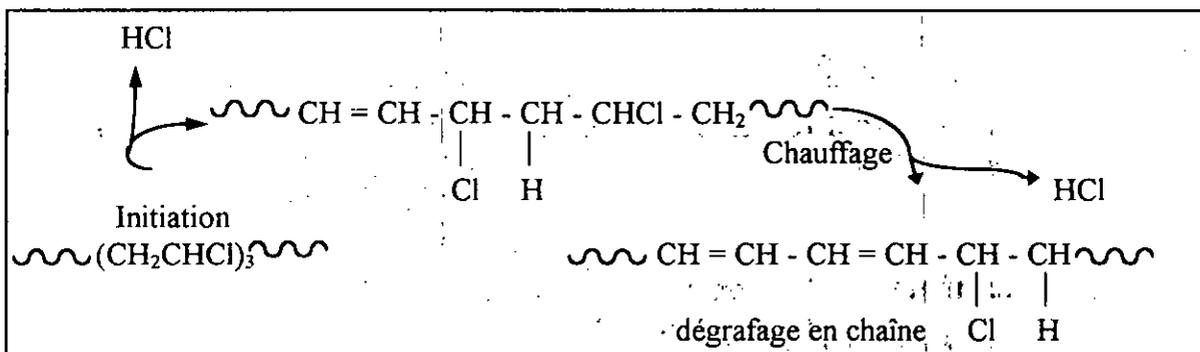


Figure 1 : Réaction de déshydrochloruration résultant de la thermodégradation du PVC

Il est actuellement impossible de prévenir les actes initiateurs de la dégradation. La stabilisation du PVC consiste donc :

- à ralentir la propagation de la déshydrochloruration en chaîne ;
- à éliminer l'acide chlorhydrique libéré (protection contre la corrosion et inhibition de l'effet autocatalytique de HCl).

Les stabilisants qui ralentissent préférentiellement le dégrafage freinent l'apparition de la coloration tandis que ceux qui sont plutôt accepteurs d'acide chlorhydrique retardent le noircissement.

1.3 - L'OXYDANT

Un bon oxydant est caractérisé par :

- la possibilité de fournir de l'oxygène pour brûler le liant et le réducteur d'appoint avec un maximum de chaleur dégagée;
- une enthalpie de formation aussi élevée que possible ;
- la densité la plus élevée possible ;
- une stabilité thermique suffisante ;
- une bonne compatibilité chimique avec les autres ingrédients afin d'éviter toute réaction exothermique intempestive ;
- la diversité granulométrique pour assurer l'obtention de forts taux de charges et des vitesses de combustion convenables.

En pratique, les oxydants utilisés dans ces polymères chargés sont peu nombreux : le perchlorate d'ammonium couvre la plupart des utilisations. Leurs propriétés sont représentées dans le tableau 2.

Oxydant	Masse moléculaire (g/mole)	Oxygène (% en masse)	Densité (g/cm ³)	Température de décomposition (°C)
Perchlorate d'ammonium (NH ₄ ClO ₄)	117,497	54,500	1,945	> 270
Perchlorate de potassium (KClO ₄)	138,553	46,192	2,519	> 500
Nitrate d'ammonium (NH ₄ NO ₃)	80,048	60,000	1,730	-

Tableau 2 : Propriétés de quelques oxydants [1]

Le choix du perchlorate d'ammonium pour la suite de nos travaux a été dicté par sa présence dans un très grand nombre de combustibles solides.

1.4 - LE REDUCTEUR ET AUTRES ADDITIFS

Le réducteur est introduit dans le polymère chargé, pour accroître les performances énergétiques. Il doit posséder les caractéristiques suivantes :

- * être dense,
- * avoir une température d'oxydation élevée,
- * donner des oxydes stables thermiquement.

Comme exemple nous citerons, l'aluminium, le zirconium, le béryllium, le bore, ...

Pour les autres additifs nous citerons à titre indicatif :

- * l'agent d'adhésion liant - charge;
- * l'agent mouillant;
- * le plastifiant;
- * l'antioxydant
- * le catalyseur de polymérisation;
- * l'additif balistique
- * les additifs divers.

1.5 - RETICULATION DES POLYMERES CHARGES

La réticulation est l'opération de création d'un réseau dans lequel seront insérés les grains des charges. Les réticulants ont donc pour but de réagir avec certaines fonctions des polymères ou des prépolymères de manière à créer un réseau tridimensionnel qui assurera la cohésion du matériau fini et, par voie de conséquence, déterminera sa tenue mécanique. Pour que les conditions de réticulation soient optimales il est nécessaire que les taux d'humidité des différents constituants soient aussi faibles que possible. Il peut se produire des circonstances où la réticulation ne soit pas totalement terminée après la fin de cuisson. Au stockage, les propriétés mécaniques des polymères chargés pourront alors évoluer dans le sens d'un léger durcissement consécutif à une poursuite de la polymérisation.

1.6 - PROPRIETES BALISTIQUES

Plusieurs paramètres sont pris en compte :

- * Vitesse de combustion : Elle est fonction de la pression de fonctionnement du propulseur et de la température initiale du combustible.
- * Impulsion spécifique : Cette caractéristique permet d'évaluer la poussée en fonction du temps.
- * Chaleur spécifique.
- * Diffusivité thermique.

1.7 - VIEILLISSEMENT

Tous les matériaux vieillissent. En particulier les polymères chargés qui se rapprochent de la famille des caoutchoucs n'échappent pas à ce phénomène. Ce vieillissement s'il n'affecte pratiquement pas les propriétés balistiques, altère en revanche les propriétés mécaniques. Une fissuration par exemple augmente la surface de combustion et l'accroissement de la pression qui en résulte fait éclater le propulseur. Si le chargement est collé à la structure, le front de flamme arrive trop tôt à celle-ci, et la protection thermique n'est plus suffisante pour être efficace pendant toute la durée du tir, le propulseur est troué.

1.8 - ALLUMAGE DES POLYMERES CHARGES

L'étude de l'allumage des polymères chargés est très importante pour les différentes applications de combustion ou de propulsion. En général l'allumage est un phénomène complexe[4], figure 2, qui fait intervenir plusieurs processus physiques et chimiques, qui sont :

- * transfert d'énergie par conduction, convection et/ou radiation ;
- * chauffage négligeable : absorption radiative en profondeur, conduction à l'intérieur du polymère chargé ;
- * transition de phase des particules d'oxydant ;
- * décomposition de la phase solide ;
- * pyrolyse du liant ;
- * décomposition photochimique de la phase condensée ;
- * réaction chimique en surface ;
- * diffusion des produits de la pyrolyse vers la surface et contre diffusion des espèces oxydées autour du site réactionnel ;
- * réaction hétérogène entre les phases gazeuses et les phase condensées ;
- * réaction en phase gazeuse ;
- * accroissement brutal de la température en profondeur et/ou haute réaction radicalaire ;
- * émission de lumière de la zone de réaction ;
- * développement d'ondes thermiques et de flammes gazeuses.

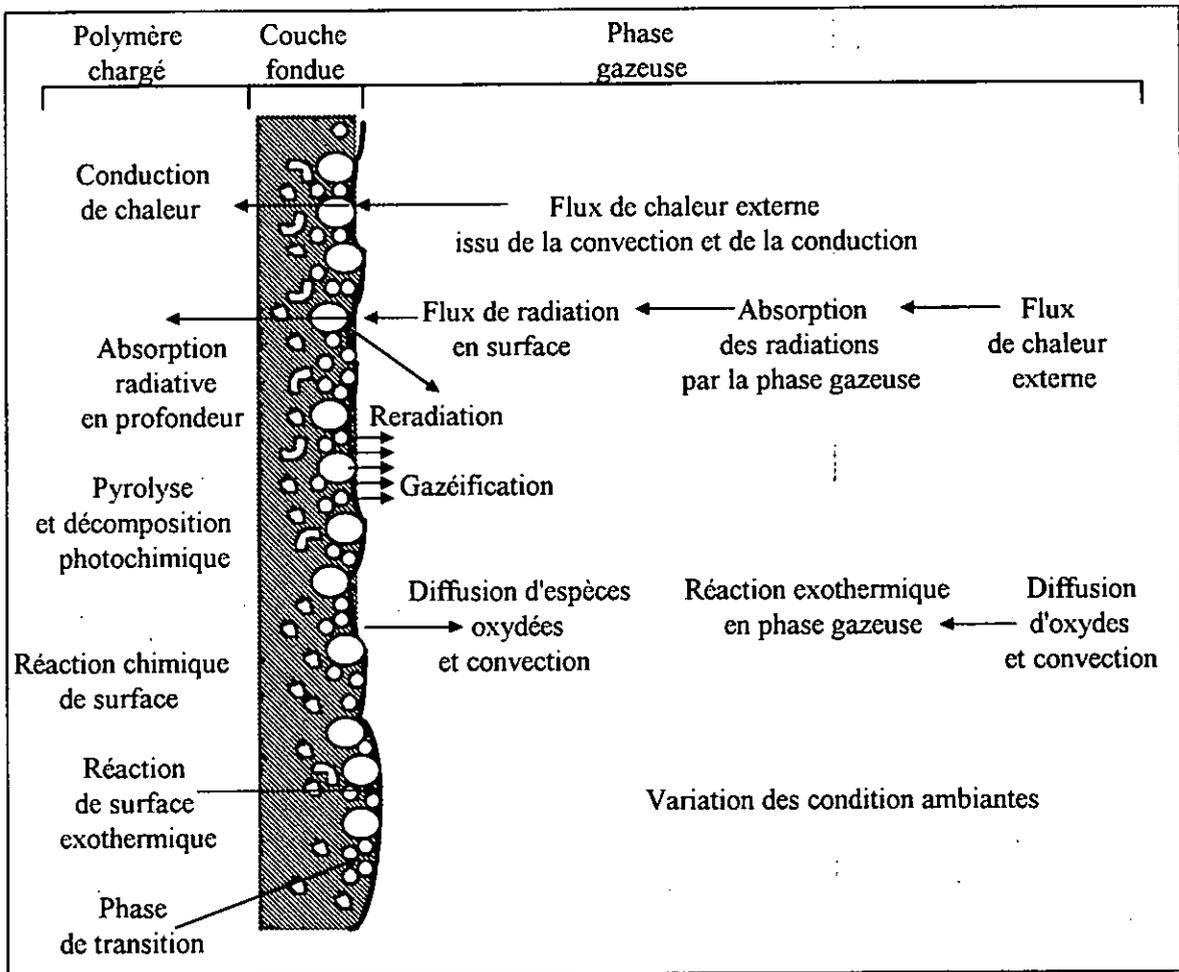


Figure 2 : Processus physiques intervenant dans l'allumage des polymères chargés [4]

1.9 - CONCLUSION

L'étude de la cinétique de dégradation des combustibles solides est très complexe et ressort de la cinétique hétérogène. Les phénomènes présents sont très variés et incontrôlables. L'utilisateur doit avoir l'assurance que le matériau qu'il utilise ne subira aucune transformation spontanée pendant la durée d'utilisation prévue, en dépit de l'instabilité thermodynamique de ce matériau dans les conditions d'emploi. Le deuxième chapitre fournit les expressions mathématiques permettant de retrouver la forme des courbes de vitesse et de conversion.

CHAPITRE 2

METHODES DE DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES

2.1 - INTRODUCTION	30
2.2 - METHODES DIFFERENTIELLES (FREEMAN ET CARROLL)	30
2.3 - METHODES INTEGRALES (COAT ET REDFERN, REICH ET STILVA, OZAWA)	32
2.4 - AUTRES METHODES	35
2.5 - DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE	35
2.6 - CONCLUSIONS	37

2.1 - INTRODUCTION

L'équation de la vitesse de réaction qui est à la base de toutes les méthodes d'évaluation des paramètres cinétiques est définie par la relation (1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

$$\alpha = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \right) \quad (2)$$

$$k(T) : \text{constante de vitesse} = A \cdot \exp(-Ea/RT) \quad (3)$$

$f(\alpha)$: loi cinétique.

- α : taux de conversion
- m_0 : Masse initiale de l'échantillon
- m_t : Masse de l'échantillon à l'instant t
- m_f : Masse finale de l'échantillon
- T : Température absolue
- Ea : Energie d'activation
- R : Constante des gaz parfaits
- A : facteur préexponentiel.

Les procédures de calcul des paramètres cinétiques sont principalement de deux types :

- méthodes différentielles
- méthodes intégrales.

2.2 - METHODES DIFFERENTIELLES (FREEMAN ET CARROLL) [5]

Les relations (1) et (3) permettent d'écrire la vitesse de réaction :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Par un traitement différentiel, cette équation est plus facilement utilisable sous sa forme logarithmique :

$$\text{Log} \frac{d\alpha}{dt} = \text{Log} A - \frac{Ea}{RT} + \text{Log} f(\alpha) \quad (5)$$

FREEMAN et CARROLL se servent d'une loi cinétique de la forme :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{6}$$

avec n ordre global de la réaction

Suivant la valeur de l'ordre n de la réaction, la loi cinétique correspond à différents mécanismes réactionnels. Si n vaut 1, le mécanisme prédominant est une nucléation aléatoire. Si le mécanisme de contrôle de la réaction est une contraction de surface, l'ordre de la réaction tend vers 0,5. Il est de 2/3 pour une contraction de volume. Les résultats expérimentaux donnent souvent des ordres de réaction différents des valeurs précitées. En l'absence hypothétique d'erreur de mesure, il faut en conclure que le mécanisme réactionnel ne peut être décrit simplement par la relation (6). Celle-ci est généralisée sous la forme suivante [6] :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m \cdot \text{Log}\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)^p \tag{7}$$

avec m et p ordres partiels de la réaction

Les réactions qui obéissent à ce type de loi présentent généralement trois étapes :

- La réaction débute par une période de nucléation pendant laquelle se forment des centres actifs.
- Par la suite se développe une réaction d'activation au cours de laquelle les centres actifs s'étendent de manière à ce que l'interface entre les produits augmente.
- La réaction se termine par une phase de déclin, les centres actifs se chevauchent et l'interface entre les produits diminue.

L'équation (5) peut être différenciée en utilisant (6) comme loi cinétique

$$\Delta \text{Log}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n \cdot \Delta \text{Log}(1 - \alpha) - \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \frac{Ea}{R} \tag{8}$$

$$\frac{\Delta \text{Log}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\Delta \text{Log}(1 - \alpha)} = n - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \text{Log}(1 - \alpha)} \tag{9}$$

Les paramètres X et Y sont alors définis par :

$$Y = \frac{\Delta \text{Log}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\Delta \text{Log}(1 - \alpha)} \quad \text{et} \quad X = \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \text{Log}(1 - \alpha)}$$

Par l'expérience, il est possible de connaître $\alpha(t, T)$. La courbe $Y=f(X)$ est une droite de pente $-Ea/R$ et d'ordonnée à l'origine n . La droite optimale est obtenue par régression linéaire, la corrélation est représentative des limites du modèle physique choisi et des erreurs de mesures.

2.3 - METHODES INTEGRALES (COAT ET REDFERN, REICH ET STILVA, OZAWA) [7]

L'utilisation de méthodes intégrales nécessite la détermination de la vitesse de chauffage β du système. En analyse thermique, cette vitesse est souvent constante.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{10}$$

L'équation (1) peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \tag{11}$$

La vitesse de réaction ainsi écrite sert de base à toutes les méthodes intégrales de calcul des paramètres cinétiques. En faisant l'hypothèse que la vitesse de chauffage est constante, l'utilisateur de ces méthodes se trouve confrontée à un problème. La régulation sur une vitesse β ne peut être précise qu'en dehors de toute réaction exothermique ou endothermique. Dans le cas de réactions fortement exothermiques dont la vitesse est très dépendante de la température, celle-ci est difficile à contrôler. La température du système peut s'éloigner significativement de la valeur de consigne fixée par la régulation.

Si la loi cinétique est de la forme décrite dans l'équation (4), la relation (11) est intégrable :

Si $n \neq 1$

$$1 - (1 - \alpha)^{1-n} = \frac{A(1 - \alpha)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT \tag{12}$$

Si $n = 1$

$$-\text{Log}(1 - \alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT \tag{13}$$

Les relations ci-dessus soulèvent deux problèmes :

- Comment choisir le point de départ de l'intégration? [8]

D'un point de vue purement théorique, l'intégration doit être définie à partir du zéro absolu. Il apparaît évident que cette condition est impossible à réaliser. Dans la pratique, la température de début de la réaction est une température pour laquelle le taux de conversion tend vers zéro.

- Comment intégrer le terme $\exp(-Ea/RT)$ en fonction de la température?

COATS et REDFERN [9] ont choisi de développer cette exponentielle en série asymptotique. Cette solution est proche de l'intégrale exacte si le terme $RT \ll 1$. Ils obtiennent la relation suivante, pour une réaction dont l'ordre est différent de 1 :

$$1 - (1 - \alpha)^{1-n} = \frac{A(1 - \alpha)}{\beta} \cdot \frac{RT^2}{Ea} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT \quad (14)$$

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - \alpha)T^2} = \frac{A}{\beta} \cdot \frac{R}{Ea} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right) \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (15)$$

$$\text{Log}\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - \alpha)T^2}\right) = \text{Log}\left(\frac{A}{\beta} \cdot \frac{R}{Ea} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right)\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (16)$$

Pour les produits dont le terme RT/Ea est faible, on peut considérer que $(1 - 2RT/Ea)$ est presque constant sur la plage de température de l'étude. La courbe représentative de $\text{Log}(1 - (1 - \alpha)^{1-n}/(1 - \alpha)T^2)$ en fonction de $1/T$ tend vers une droite de pente $-Ea/RT$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log}(AR/Eab)$. Pour que l'on puisse considérer que $(1 - 2RT/Ea)$ est une constante proche de 1, il faut d'une part que la température du système varie peu avec l'avancement de la réaction et d'autre part que RT/Ea soit très inférieur à 1. La première condition semble difficilement respectable surtout pour des produits très exothermiques. La deuxième condition ne pose pas de problèmes particuliers si les produits à traiter sont caractérisés par une forte dépendance de la vitesse de réaction vis à vis de la température. La relation (15) donne des résultats corrects si elle est appliquée sur une plage de taux de conversion pas trop étendue. Les expérimentateurs éliminent fréquemment les points de début et de fin de réaction. REICH et STIVALA [10] proposent une méthode proche de celle définie par COATS et REDFERN [9]. Pour deux paires de valeurs du taux de conversion et de la température $[(\alpha_1, T_1), (\alpha_2, T_2)]$, ils obtiennent la relation suivante :

$$\text{Log}\left[\frac{1 - (1 - \alpha_1)^{1-n}}{1 - (1 - \alpha_2)^{1-n}} \cdot \frac{T_2^2}{T_1^2}\right] = \frac{Ea}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad (17)$$

Il suffit de connaître ou de supposer l'ordre de la réaction pour évaluer $-Ea/R$. La valeur de l'ordre de la réaction n'est généralement pas connue au préalable. Il convient donc d'essayer plusieurs valeurs, pour ne garder que celle qui donne la pente la plus constante.

Il existe une grande variété de méthodes intégrales dont l'objectif principal est d'éliminer les inconvénients inhérents au calcul de COATS et REDFERN [9]. Les améliorations se sont donc portées sur l'intégration de $\exp(-Ea/RT)$. Une classification de ces méthodes est donnée par URBANOVICI et SEGAL [11].

- Les méthodes d'intégration sur tout le domaine (n, t, T) (COATS et REDFERN [9], URBANOVICI et SEGAL [12], OZAWA [7]) : elles sont peu sensibles aux erreurs de mesure mais ne permettent pas d'éventuels changements des paramètres cinétiques.
- Les méthodes d'intégration sur des morceaux de domaine (n, t, T) (REICH et STILVA, URBANOVICI et SEGAL [10] [13] et [14]) : la sensibilité aux erreurs de mesure augmente mais les évolutions des paramètres sont visibles. Il paraît ardu de dissocier les erreurs de mesure des évolutions que l'on désire enregistrer.

A partir de l'équation (11) nous pourrons écrire après intégration :

$$\int_0^\alpha \left(\frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \tag{18}$$

L'intégrale du membre de droite de l'équation (18) a été explicité et tabulée par DOYEL [15] par la fonction polynomiale P telle que :

$$\frac{E_a}{R} \cdot P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) dT \tag{19}$$

et pour les valeurs de $\frac{E_a}{RT}$ assez grandes [16]

$$\text{Log}P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -2,315 - 0,456 \frac{E_a}{RT} \tag{20}$$

et pour différentes valeur de la vitesse de chauffage nous aurons :

$$\frac{A}{\beta_1} \cdot \frac{E_a}{R} \cdot P\left(\frac{E_a}{T_1}\right) = \frac{A}{\beta_2} \cdot \frac{E_a}{R} \cdot P\left(\frac{E_a}{T_2}\right) = \dots = \frac{A}{\beta_n} \cdot \frac{E_a}{R} \cdot P\left(\frac{E_a}{T_n}\right) \tag{21}$$

en combinant (20) et (21) et en prenant le logarithme nous aurons :

$$-\text{Log}\beta_1 - 0,4567 \frac{E_a}{T_1} = -\text{Log}\beta_2 - 0,4567 \frac{E_a}{T_2} = \dots = -\text{Log}\beta_n - 0,4567 \frac{E_a}{T_n} \quad (22)$$

et la forme générale sera :

$$\Delta \text{Log}\beta = -0,4567 \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (23)$$

En portant sur un graphe les variations de $\text{Log } \beta$ en fonction $1/T$, nous obtenons des droites dont les pentes permettent de calculer E_a , pour chaque type de polymère.

2.4 - AUTRES METHODES

Beaucoup d'autres approches des paramètres cinétiques ont été développées. HOUSE ([17] et [18]) préconise la résolution de l'équation de la vitesse de réaction par une méthode numérique (RUNGE-KUTTA) pour des valeurs prédéterminées de l'énergie d'activation, du facteur préexponentiel, de la vitesse de chauffe et de l'ordre de la réaction. Les courbes ainsi obtenues par simulation sont comparables à des courbes expérimentales. La contribution de chacun des paramètres sur la forme générale du résultat peut être mise en évidence.

ROCK [19] décrit une méthode numérique dont l'objectif est de minimiser l'écart entre la courbe de vitesse de réaction mesurée et une courbe calculée. Cette idée se traduit par l'équation suivante :

$$\sum_i \left(\frac{\Delta \alpha_i}{\Delta t_i} \right) - A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha_i) = \min \sum_i (E_i)^2 \quad (24)$$

Avec $f(\alpha_i) = (1-\alpha_i)^n$

avec : α_i : taux de conversion au point d'inflexion

t_i : temps au point d'inflexion

E_i : représente l'écart entre la mesure et le calcul au point d'inflexion.

L'équation (18) comporte trois inconnues (E_a, A, n). Il faut trouver trois équations indépendantes pour résoudre le système et attribuer des valeurs aux trois inconnues. La somme des écarts quadratiques est une fonction de l'énergie d'activation, du facteur préexponentiel et de l'ordre de réaction. ROCK [19] suppose que cette fonction possède un minimum unique pour lequel :

$$\frac{\partial (\sum_i E_i^2)}{\partial n} = 0 \quad \frac{\partial (\sum_i E_i^2)}{\partial E_a} = 0 \quad \frac{\partial (\sum_i E_i^2)}{\partial A} = 0$$

Ce système d'équation permet d'obtenir aisément le facteur préexponentiel. L'énergie d'activation et l'ordre de réaction sont déduits d'un algorithme de calcul itératif. Cette méthode de détermination des paramètres cinétiques comporte plusieurs avantages : elle utilise un minimum d'hypothèses, détermine directement trois paramètres et donne des renseignements sur la qualité du modèle physique théorique grâce à la valeur de la somme des écarts quadratiques (si l'on excepte les erreurs de mesures).

2.5 - DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE

Les méthodes de calcul précédemment décrites évaluent l'énergie d'activation, le facteur préexponentiel et parfois l'ordre de réaction d'une loi cinétique de la forme $(1-\alpha)^n$. Cette forme n'est pas représentative de tous les mécanismes que l'on peut rencontrer. Le choix de l'ordre de réaction est souvent empirique. MACIEJEWSKI [20] met l'accent sur la nécessité de ne pas dissocier les trois paramètres fondamentaux qui caractérisent une réaction (E_a , A , $f(\alpha)$). Ils ne peuvent être pris séparément, car les valeurs que l'on attribue à ces paramètres sont issus de calculs mathématiques. Elles n'ont que peu de signification physique et de ce fait ne sont valides que pour les conditions expérimentales qui ont permis de les déterminer. Une énergie d'activation sortie de son contexte expérimental et prise séparément des deux autres paramètres ne possède souvent aucun intérêt.

L'analyse thermogravimétrique autorise le choix d'une cinétique réactionnelle sous certaines conditions. CRIADO et ORTEGA [21] ont démontré qu'il était impossible d'effectuer un choix de loi cinétique à partir d'une seule expérience non - isotherme. Ils ont simulé une réaction du premier ordre avec une énergie d'activation et un facteur préexponentiel prédéfini. La plupart des autres mécanismes couramment utilisés ont donné une bonne approximation de la courbe simulée initialement. Une courbe thermogravimétrique n'est donc pas suffisante pour choisir le mécanisme réactionnel. Ce choix passe par l'analyse de plusieurs courbes issues d'expériences effectuées à des vitesses de chauffe différentes.

SOMASEKHARAN et KALPAGAN [22] mettent l'accent sur le fait que le coefficient de corrélation de la droite permettant le calcul de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel ne peut être un critère objectif de discrimination du mécanisme réactionnel. Ils ont constaté que la loi cinétique peut être déduite grâce à ce qu'ils appellent le critère d'invariabilité du facteur préexponentiel. Seule la "vraie" loi cinétique donne une valeur du facteur préexponentiel constante quelle que soit la vitesse de chauffe prise lors de l'essai. Ce critère a été établi de façon purement théorique. La validité de ce concept ne pourra être certifiée que lorsqu'il aura été appliqué avec succès à un produit connu.

GORBACHEV [23] s'est aussi intéressé au problème du choix de la loi cinétique d'une réaction en analyse thermique non - isotherme. D'après lui, il n'est pas possible de trouver une loi qui corresponde à une expérience dans son ensemble. Les

écarts entre les lois cinétiques les mieux représentatives et l'expérience se font surtout sentir en fin de réaction quand la diffusion devient prédominante. Il préconise certains critères qui permettent de trouver la loi cinétique qui se rapproche le plus de l'expérience. Il suggère notamment de s'aider des résultats que l'on peut obtenir grâce au calcul théorique du facteur préexponentiel. La théorie des vitesses absolues de réaction donne un encadrement du facteur préexponentiel. Les lois cinétiques pour lesquelles la valeur est hors cadre sont éliminées.

Le choix de la loi cinétique ne peut s'effectuer de manière relativement fiable que par l'utilisation de plusieurs thermogrammes provenant d'expériences à différentes vitesses de chauffe. Le critère de constance du facteur préexponentiel semble être le meilleur compromis dans ce domaine.

2.6 - CONCLUSIONS

Les dispositifs décrits précédemment sont des moyens dynamiques dont l'un des objectifs est l'obtention des paramètres cinétiques des réactions étudiées. MERZHANOV [24] détaille les possibilités et les limites des appareils d'analyse thermique. La rapidité des essais et les larges plages de température exploitables constituent les avantages majeurs de ces dispositifs. La crédibilité que l'on peut accorder aux valeurs des paramètres cinétiques est variable suivant le dispositif expérimental utilisé et la méthode de calcul employée. L'analyse thermogravimétrique semble offrir des renseignements fiables et plus facilement exploitables. Elle comporte, en contre - partie, l'inconvénient de ne pouvoir détecter toutes les réactions. S'il n'y a ni dégagement ni absorption de gaz, l'expérimentateur peut utiliser l'ATD.

L'analyse thermique classique présente des limites fort gênantes pour l'étude de réactions très exothermiques survenant dans des substances solides. Toutes les méthodes de calcul font l'hypothèse que les gradients de température sont négligeables dans l'échantillon testé. Il a été prouvé que ces gradients sont souvent significatifs. Leur intensité est d'autant plus importante que la masse du produit et l'exothermicité de la réaction sont élevées. Les auteurs conseillent des prises d'essai de très faible dimension (quelques milligrammes) et des vitesses de chauffe n'excédant pas 20°C/min. Cette limitation introduit un inconvénient en ce sens que l'étude s'éloigne de la réalité et du conditionnement du produit. Il convient alors de se demander si la masse a un effet sur le comportement thermique du produit et donc sur les paramètres cinétiques. La réduction de la vitesse de chauffe qui semble toujours possible est en réalité souvent problématique. La plupart des substances solides à fort contenu énergétique ont des comportements différents suivant la vitesse de chauffe. Beaucoup de réactions ne démarrent pas si la vitesse de chauffe est trop faible. Quand la réaction a lieu, la déviation n'est pas assez importante pour que l'on puisse exploiter les mesures sans risques d'erreurs prédominants.

CHAPITRE 3

LA GERMINATION

3.1 - INTRODUCTION	40
3.2 - DESCRIPTION CINETIQUE	40
3.3 - ALLURE THEORIQUE DES GERMINATIONS DUES A UN PROCESSUS CHIMIQUE	41
3.4 - CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE	42
3.5 - EXPRESSION DU TAUX DE CONVERSION GLOBAL DE LA REACTION	43
3.6 - CONCLUSION	44

3.1 - INTRODUCTION

La réaction de dégradation du PVC en présence d'azote ou d'oxygène est une réaction hétérogène. La décomposition dans ce cas ne touche que la surface du solide et il y a création d'une interface réactionnel gaz-solide [25, 26], dans lequel se forment des germes. La théorie de la germination, grâce à l'aspect cinétique notamment, permet de décrire les vitesses des réactions.

3.2 - DESCRIPTION CINETIQUE

La réaction est de la forme :



S_1 : échantillon avant dégradation

S_2 : échantillon après dégradation

F : fluide

Si nous décrivons mathématiquement l'évolution de la réaction, nous nous heurtons à des difficultés assez considérables, par suite de la superposition des processus réactionnels. Les hypothèses mathématiques doivent correspondre aussi exactement que possible aux faits constatés expérimentalement. L'apparition des germes est nécessairement fonction de la nature de l'échantillon, de la concentration C , ou de la pression P du réactif dans la phase fluide, de la température T et également du temps t . La vitesse de germination : $\frac{dG}{dt}$ (dG variation du nombre de germes N) dépend des paramètres qui viennent d'être cités, ainsi que de la surface S_s , du solide.

Nous pourrions symboliser l'influence des divers paramètres sur la vitesse de germination, par l'expression suivante :

$$\frac{dG}{dt}(S_s, N).g(\text{Solide}, C, P, T, t \dots) \quad (25)$$

g étant une fonction.

C : Concentration

P : pression

T : température absolue

t : temps

S_s : surface du solide.

Dans certains cas, nous ramènerons le nombre de germes à l'unité de surface ou de volume et nous parlerons, à ce moment de la densité superficielle ou de concentration de germes. Nous désignerons par γ la quantité correspondant aux germes réels, la vitesse $\frac{d\gamma}{dt}$ sera appelée vitesse spécifique de germination dont l'expression est :

$$\frac{d\gamma}{dt}(1 \text{ ou } v).g(\text{Solide}, C, p, T, t...) \quad (26)$$

avec :

v : nombre de germes potentiels par unité de surface,

3.3 - ALLURE THEORIQUE DES GERMINATIONS DUES A UN PROCESSUS CHIMIQUE

En ce qui concerne les germinations amorcées par un processus chimique, la transformation n'affecte au début que quelques couches moléculaires à la surface du solide. Nous pourrions concevoir que la germination se produit lorsque ces molécules sont en nombre suffisant pour pouvoir s'agglomérer et former un agrégat stable, le germe.

La vitesse de germination est exprimée sous la forme suivante :

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_g [M]^{J_g} \quad (27)$$

avec

k_g : Constante de germination

$[M]$: Concentration superficielle de l'espèce chimique

J_g : Nombre d'individus de l'espèce M nécessaire pour former un germe.

Les figures a, b, c représentent trois cas de germination, correspondant à des cas particuliers, dans lesquels apparaît la superposition du processus chimique de la formation de l'espèce M et du processus physique de condensation de M en germes.

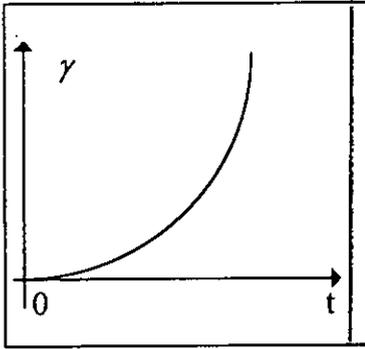


Figure a :
Apparition et croissance des germes.

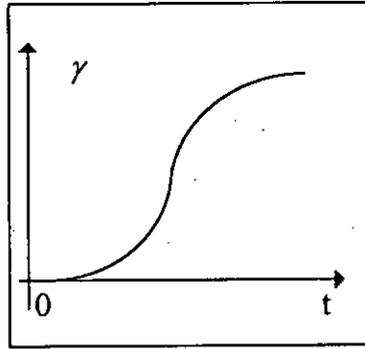


Figure b :
Cas où l'apparition du premier germe saturé la réaction de telle façon que la formation d'autres germes serait impossible.

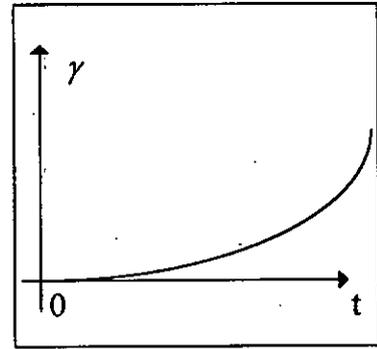
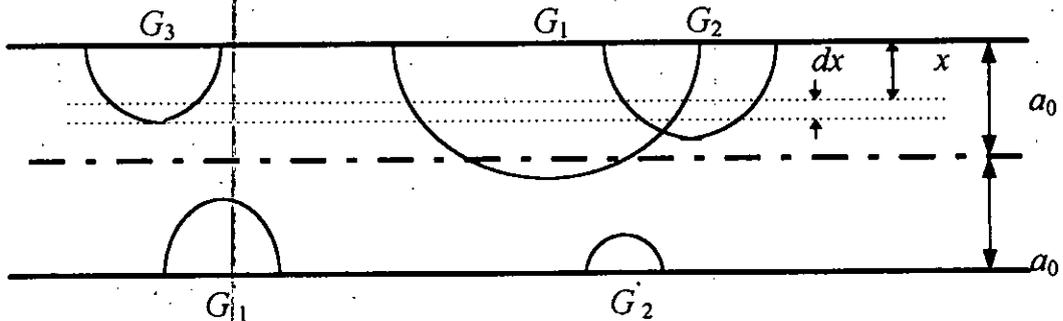


Figure c :
Cas où la période de latence est plus importante et la formation des germes plus ou moins lente.

3.4 - CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE

Le raisonnement pour trouver les formules de base donnant le taux de conversion de la réaction en fonction du temps, consiste à découper des films d'épaisseur $2a_0$ constituant l'échantillon par des tranches parallèles à sa surface et à rechercher le degré de transformation $\alpha(x,t)$ à l'instant t de chacun d'entre eux, grâce à un calcul statistique.



La probabilité pour qu'un point de ce plan ne soit pas recouvert par des disques jetés au hasard (représentant des germes fictifs) est donnée par la relation (28) :

$$w(x,t) = 1 - \alpha(x,t) \tag{28}$$

$w(x,t)$: quantité calculée pour que l'on trouve l'ensemble des germes nés sur l'échantillon à l'instant t .

x : profondeur.

La vitesse fictive de germination à un instant quelconque aura la forme suivante :

$$\left(\frac{d\gamma_f}{dt}\right) = g(\theta, \nu_0) \tag{29}$$

γ_f : densité ou concentration fictive des germes,

$g(\theta, \nu_0)$: fonction exprimant la vitesse spécifique réelle ou fictive de germination à l'instant θ ,

θ : désigne un temps fictif,

ν_0 : densité ou concentration initiale des germes potentiels.

Dans le cas où la germination a lieu à vitesse constante, la densité de probabilité est donnée par la relation (30) :

$$w(x, t) = \exp\left[-\int_0^t \gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)] \cdot S_g(x, t, \theta) d\theta\right] \tag{30}$$

$S_g(x, t, \theta)$: surface à l'instant t , des calottes ou des disques découpés sur les tranches planes de profondeur x par chaque germe né à l'instant θ .

$\gamma' [x, t, g(\theta, \nu_0)]$: nombre à l'instant t des calottes ou des disques découpés par unité de surface sur les tranches planes de profondeur x par les germes nés à l'instant θ .

3.5 - EXPRESSION DU TAUX DE CONVERSION GLOBAL DE LA REACTION

Nous allons calculer maintenant le taux de conversion global α de la réaction.

Découpons dans l'une des plaques constituant l'échantillon un parallélépipède dont les bases, s'appuyant sur les faces de la plaque, ont une surface égale à l'unité, la hauteur de ce parallélépipède est $2a_0$. Le volume total transformé dans le parallélépipède s'obtient en faisant la somme des volumes $\alpha(x, t)dx$ décomposés dans chaque tranche d'épaisseur dx parallèle aux bases. En rapportant cette somme au volume $2a_0$ du parallélépipède, nous obtenons l'avancement global de la transformation de celui-ci. Si nous choisissons une unité de surface suffisamment grande pour que le degré de transformation de chaque tranche soit égal au degré de transformation statistique moyen du plan de même profondeur, le taux de conversion global obtenu représente celui de l'échantillon entier, α .

Par suite de la symétrie des plaques par rapport au plan médian, la sommation des volumes $\alpha(x,t)dx$ peut être effectuée en ne faisant varier x qu'entre 0 et a_0 , à condition de ramener la quantité obtenue à a_0 au lieu de $2a_0$. Nous écrivons alors la relation (31) :

$$\alpha = \int_0^{a_0} \frac{1}{a_0} \alpha(x,t) dx \quad (31)$$

3.6 - CONCLUSION

L'originalité du comportement des systèmes hétérogènes réside en grande partie dans le fait que la réaction dont ils sont le siège crée, grâce aux processus de germination, son propre terrain réactionnel constitué par les interfaces à travers lesquels la croissance des germes se poursuit. Cette théorie est très utile dans la compréhension de la procédure de traitement d'images lors de l'exploitation des résultats obtenus par microscopie optique.

CHAPITRE 4

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

4.1 - INTRODUCTION	46
4.2 - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	46
4.2.1 - Généralités	46
4.2.2 - Précautions	46
4.2.3 - Sources d'erreurs expérimentales	46
4.2.4 - Description de la thermobalance	47
4.3 - ANALYSE THERMIQUE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE ASSISTE DU TRAITEMENT D'IMAGES	50
4.3.1 - Introduction	50
4.3.2 - Appareillage	50
4.3.3 - Cellule réactionnelle	51
4.3.4 - Microscope	52
4.3.5 - Système vidéo	52
4.3.6 - Traitement du signal	52
4.3.7 - Traitement adopté	53
4.4 - PREPARATION DES ECHANTILLONS	56
4.5 - CONCLUSION	57

4.1 - INTRODUCTION

L'étude de la dégradation des polymères chargés a été menée grâce à deux techniques expérimentales.

- la thermogravimétrie;
- la microscopie optique couplée au traitement d'images.

4.2 - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

4.2.1 - Généralités

La thermogravimétrie est basée sur l'hypothèse que l'on peut suivre une réaction grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps ou en fonction de la température lorsqu'il s'agit d'expériences non - isothermes.

4.2.2 - Précautions [25]

La thermogravimétrie permet d'évaluer les échanges entre le système étudié et l'extérieur. Si le mécanisme réactionnel est complexe, ces échanges peuvent ne pas être représentatifs de la réaction que l'on désire étudier.

Pour certaines réactions, cette méthode constitue un inconvénient majeur. En effet, les réactions sans dégagement ni absorption de gaz ne peuvent être détectées. Il en est de même pour les changements de phase à l'état solide ou liquide. Pour pallier à cet inconvénient, il est fréquent que les appareils de pesée en continue soient couplés avec une cellule d'analyse thermique différentielle, un diffractomètre à rayons X ou tout autre appareil capable de mettre en évidence les transformations que l'ATG ne révèle pas.

4.2.3 - Sources d'erreurs expérimentales [27]

Elles sont dues à la pesée, la mesure et de la régulation de température. Les difficultés inhérentes à la pesée proviennent des forces parasites, telles que :

- la poussée d'ARCHIMEDE,
- la convection gazeuse,

Ces erreurs peuvent être pondérées par l'utilisation d'un système de pesée symétrique et par l'abaissement de la pression dans l'appareil. L'évolution des caractéristiques de l'organe de pesée dans le temps est aussi une source d'erreurs : adsorption des produits testés sur les parties mobiles de la balance, etc.

La mesure et la régulation de la température génèrent des erreurs relativement importantes, qui proviennent des écarts entre la mesure et la réalité. Le thermocouple doit être le plus près possible du point à mesurer sans pour autant perturber le système par sa présence. La vitesse de chauffage n'est pas toujours suivie avec précision. L'exothermicité (ou endothermicité) des réactions provoque des décalages d'autant plus importants que la réaction est exothermique ou endothermique.

4.2.4 - Description de la thermobalance

L'étude est effectuée sur une thermobalance SETARAM MTB 10⁻⁸ composée d'un four symétrique (température de l'ambiante à 1750°C), de deux chambres laboratoires (référence et échantillon) qui peuvent être utilisées en atmosphère contrôlée, d'une microbalance 10⁻⁸g et d'un système de régulation et de contrôle de la température, figure3 .

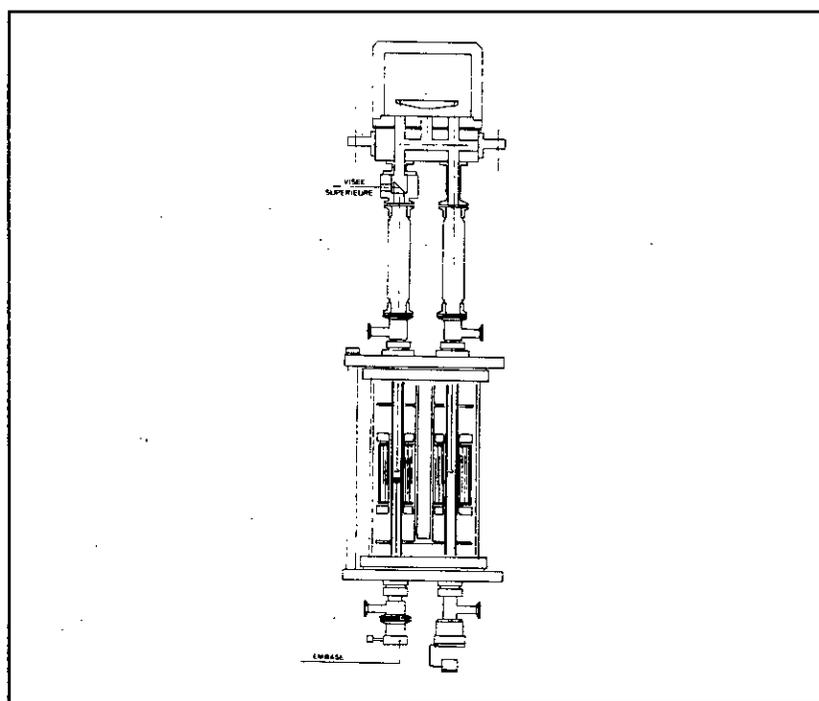


Figure 3 : Schéma de la thermobalance.

La thermobalance est couplée à un ordinateur par l'intermédiaire d'un interface. Le pilotage de l'appareil est assuré par un logiciel du commerce. Certains réglages préliminaires ont été nécessaires en vue d'assurer une acquisition optimale.

* Etalonnage de la pesée.

L'étalonnage de la pesée est réalisé après équilibre des deux nacelles, le point zéro est marqué sur l'enregistreur, une masse étalon connue exactement (dans notre cas 20 mg) est placée sur la nacelle de référence (perte de poids). Une dénivellation

est enregistrée à la suite de la chute de tension provoquée par le déséquilibre de la balance, qui correspond à une certaine distance sur le papier de l'enregistreur (dans notre cas 12 cm). Le thermogramme tension en fonction du temps, qui représente en réalité la perte de poids en fonction du temps est donné, figure 4.

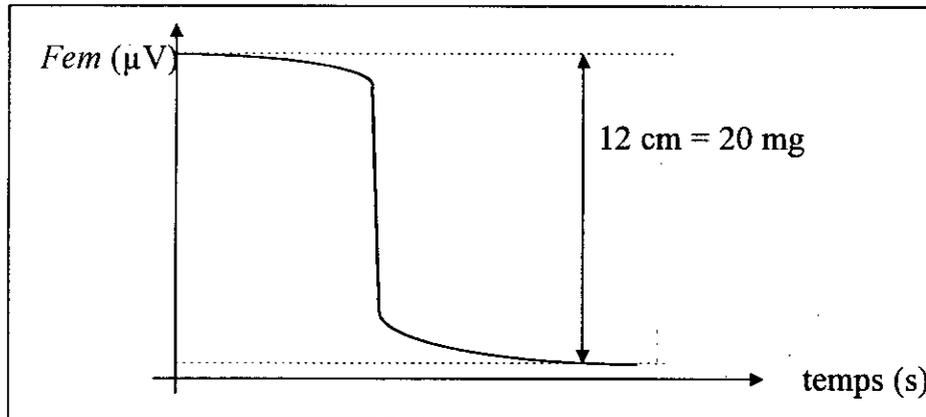


Figure 4 : Courbe d'étalonnage de la pesée en ATG

* Etalonnage de la température

La position des thermocouples dans le cas de la thermobalance utilisée est décrite par la figure 5. Vu la position du thermocouple une correction de la température lue (T_L) s'avère nécessaire. L'étalonnage a été effectué à l'aide des températures de fusion (T_R) de l'indium, du plomb et de l'étain, après réalisation de plusieurs essais, nous avons les résultats représentés par la figure 6 :

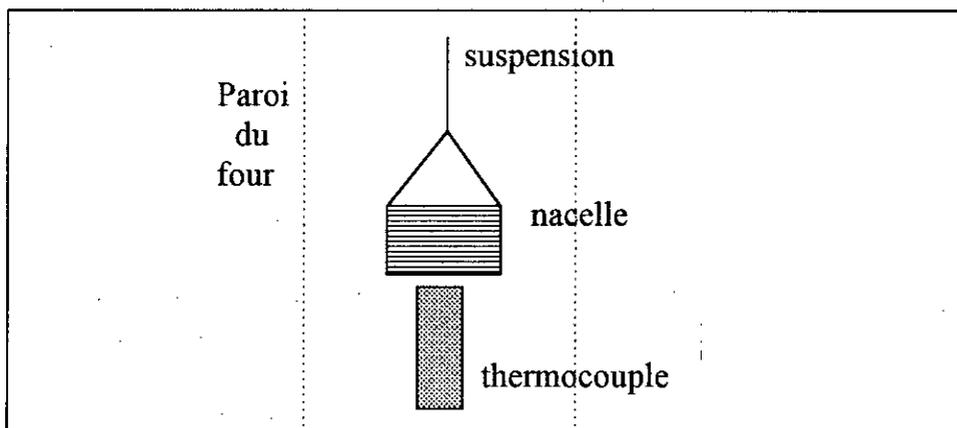


Figure 5 : Schéma de la position du thermocouple par rapport à la nacelle

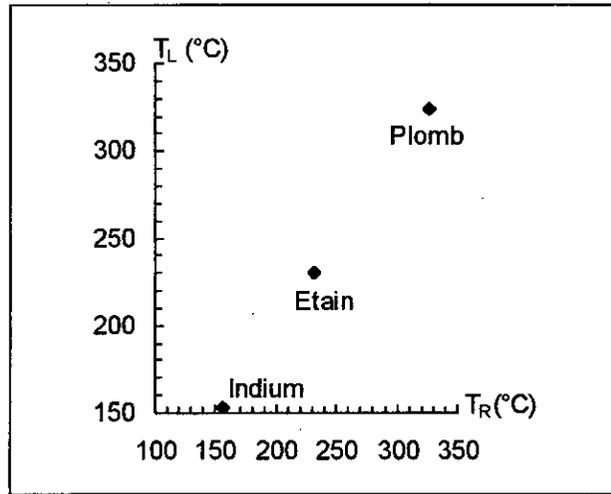


Figure 6 : Courbe de correction de la température

La corrélation de correction qui ressort de cette courbe se présente comme suit :

$$T_L = 0,9964T_R - 2,268$$

avec $r^2 = 0,999$

L'étalonnage des thermocouples (Pt/Pt.Rh 10%), à permis de faire une conversion de la tension (μV) en température ($^{\circ}\text{C}$) en fonction du temps (s), figure7.

La forme polynomiale de degré 6 a été choisie pour tracer $T=f(\text{fem})$, Tableau 3.

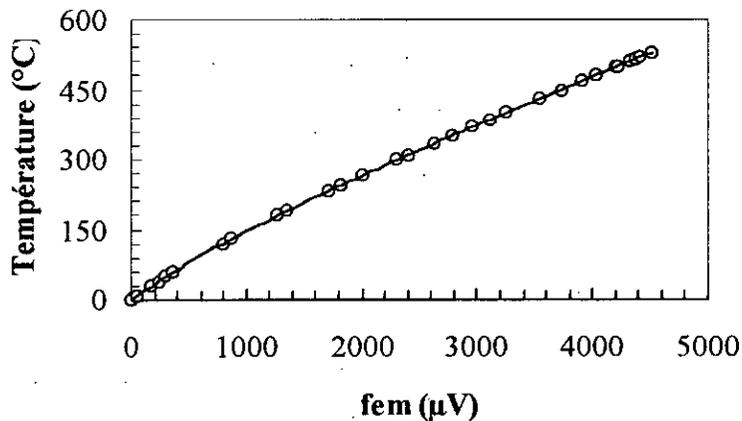


Figure 7 : Courbe de conversion des potentiels en températures

Degré	Symbole	Valeur
0	a_0	0,073771
1	a_1	0,181259
2	a_2	$-5,44298 \cdot 10^{-5}$
3	a_3	$2,70459 \cdot 10^{-8}$
4	a_4	$-8,48168 \cdot 10^{-12}$
5	a_5	$1,42462 \cdot 10^{-15}$
6	a_6	$-9,64568 \cdot 10^{-20}$

Tableau 3 : Valeurs des coefficients polynomiaux.

4.3 - ANALYSE THERMIQUE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE ASSISTEE DU TRAITEMENT D'IMAGES

4.3.1 - Introduction

L'analyse thermique par microscopie optique assistée par un traitement et analyse d'images est devenue un outil de caractérisation de plus en plus utilisé dans la plupart des disciplines scientifiques et technologiques.

L'analyse d'images conduit à une description quantitative ou une reconnaissance des formes. Elle est particulièrement adaptée à l'étude des échantillons microscopiques. Elle représente aussi un outil performant pour contrôler de loin et rapidement une situation à partir de son image, [28-30].

Dans notre cas, l'application consiste à compter et à mesurer les tailles des germes en fonctions du temps, lors de la réaction de dégradation du PVC seul ou chargé de perchlorate d'ammonium, dans les deux cas frais et vieilli.

4.3.2 - Appareillage

L'équipement nécessaire pour effectuer une expérience avec traitement d'images est composée de quatre parties essentielles, figure 8:

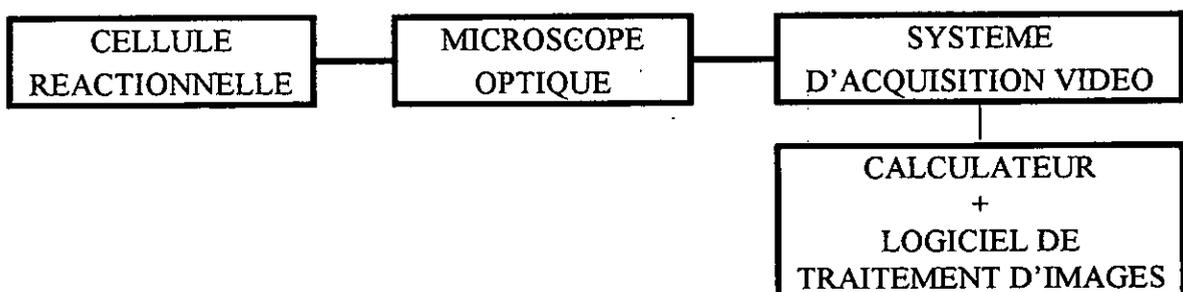


Figure 8 : Schéma synoptique pour une expérience de traitement d'images

4.3.3 - Cellule réactionnelle

La cellule réactionnelle appelée aussi platine, figure 09, est composée :

- * d'une cellule chauffante type LINKAM TH 1500, voir Figure 10, dans laquelle l'échantillon est soumis à une atmosphère contrôlée en température, pression et gaz ambiant ;
- * d'un contrôleur et programmeur de température, type LINKAM TMS 91/PU1500 ;
- * d'un contrôleur de débits des gaz ;
- * d'un système de circulation d'eau pour le refroidissement de la cellule.



Figure 9 : Platine chauffante

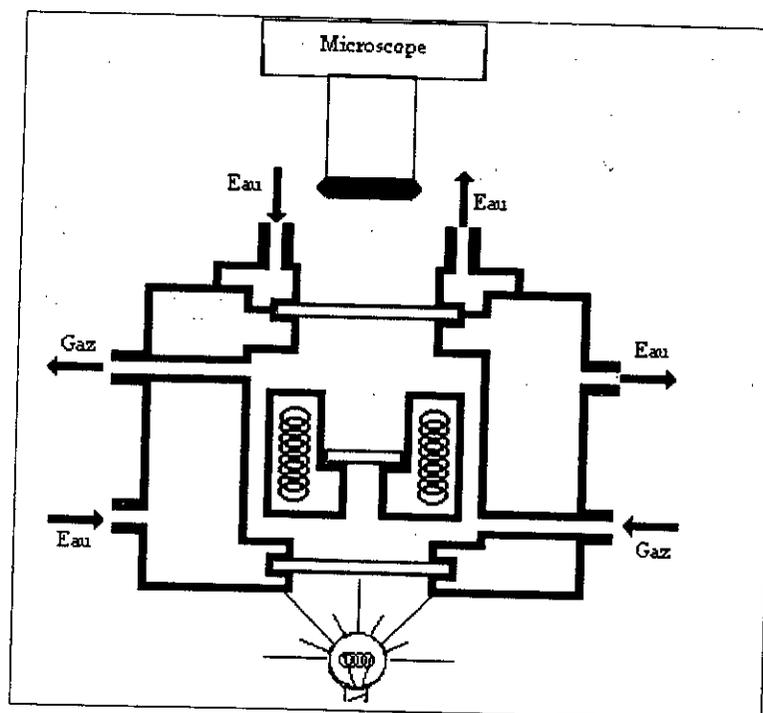


Figure 10 : Cellule réactionnelle

4.3.4 - Microscope

Dans sa configuration la plus simple le microscope optique comporte quatre éléments essentiels [29-31] :

- une source lumineuse ;
- un condenseur ;
- un objectif ;
- un oculaire.

Ces éléments sont fixés sur une potence appelée aussi statif. L'objectif posé sur une platine peut être déplacé verticalement par un mouvement lent ou par un mouvement rapide.

4.3.5 - Système vidéo

Sur l'objectif est placée une caméra vidéo qui permet d'effectuer des prises de vue directe des phénomènes qui se déroulent au sein de l'échantillon. Le film ainsi obtenu est enregistré sur cassette vidéo à l'aide d'un magnétoscope.

4.3.6 - Traitement du signal

Le traitement de l'image a pour but de faciliter la prise en compte des informations utiles que peut supporter celle-ci. L'analyse d'une image doit nous permettre d'obtenir, à partir de la photographie de départ la description de ses composants et les relations existantes entre elles [32, 33]. Pour atteindre ce but il est plus commode de passer par les étapes suivantes :

* *L'acquisition* : Elle consiste à mesurer des intensités lumineuses en chaque point de l'échantillon à l'aide d'un capteur optique et d'organiser ces mesures dans un tableau à deux dimensions.

* *Les prétraitements* : Les résultats obtenus après l'opération d'acquisition ne sont pas souvent satisfaisants, une amélioration est donc nécessaire par filtrage spatial ou filtrage optique.

- *Le filtrage spatial* : Le but recherché est d'atténuer le bruit et faire disparaître les défauts et perturbations contenues dans l'image initiale;

- *Le filtrage optique* : Ce type de filtrage concerne les atténuations apportées à la gamme de fréquences d'une image. Couper les hautes fréquences s'obtient par un filtre passe bas, tandis que couper les basses fréquences s'obtient par un filtre passe-haut.

* **La binarisation** : Cette opération consiste à définir pour chaque pixel le niveau de gris approprié ; les niveaux de gris sont compris entre 0 et 255.

* **L'analyse de l'image** : Elle consiste à extraire de façon quantitative et continue l'information contenue dans une image et à donner une description objective finalisée et précise de celle-ci, ou de certains éléments qu'elle comporte.

Les techniques de base dans l'analyse d'images sont essentiellement :

- *L'extraction d'attributs* : Le but de cette technique est l'extraction des contours pour permettre la mise en évidence des formes des objets contenus dans l'image ;
- *La segmentation* : Elle permet d'effectuer une partition de l'image en régions telles que chacune d'entre elle possède au moins une caractéristique que ne possède pas les autres régions voisines.

La connexion du magnétoscope avec un micro-ordinateur à travers une carte d'acquisition nous permet de revoir les images prises sur l'écran de contrôle, et d'en prendre quelques unes correspondant à des moments intéressants du déroulement de la réaction de germination dans un fichier afin de les traiter.

PCSCOP est un logiciel de traitement d'images permettant de sauvegarder ces fichiers images sous un format bien défini, qui est le format graphique «.FIM».

4.3.7 - Traitement adopté

Après avoir enregistré les images sous forme de fichiers, nous avons adopté la procédure de traitement présentée figure 11.

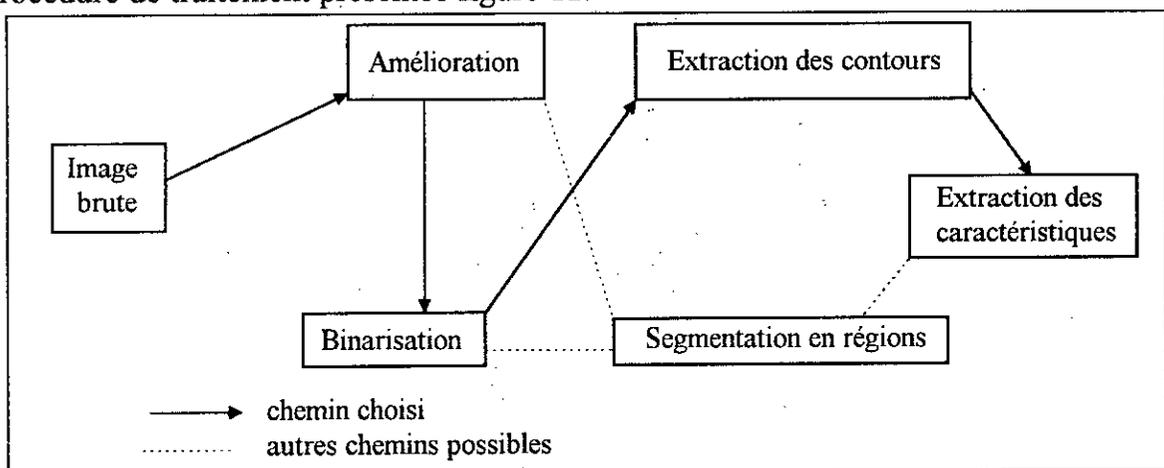


Figure 11 : Différents chemins possibles du processus de traitement d'images

* **Amélioration des images** : L'amélioration de l'image consiste à utiliser le filtrage dont but est de minimiser l'influence du bruit. Il existe deux procédures qui réalisent cette opération :

- Filtrage par la moyenne des voisins : cette technique est la plus directe pour adoucir une image trop heurtée dans ces contours par manque de dégradés ou abîmée par un bruit à haute fréquence. Le niveau de gris de chaque pixel $f(x,y)$ est remplacé par la moyenne de ses huit voisins figure 12. Les images traitées sont de taille 512 X 512 pixels.

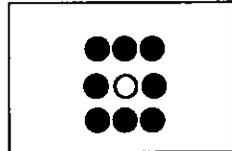


Figure 12 : Un pixel et ces huit voisins

- Filtrage médian : le filtrage par la moyenne des voisins a pour défaut principal de créer du flou sur les bords des objets. Cet effet est largement diminué par la technique de filtrage médian qui remplace l'intensité de chaque pixel par les intensités des voisins choisis à l'avance. Les figures 13a, 13b et 13c illustrent la procédure d'amélioration des images.

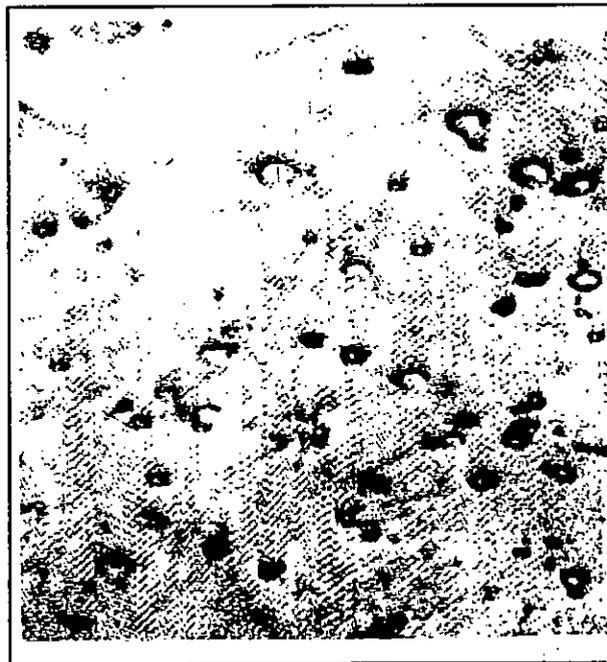


Figure 13a : Image à traiter



Figure 13b : Résultat du filtre médian appliqué à 13a



Figure 13c : Résultat du filtre moyen des voisins appliqué à 13a

* *Binarisation* : Le but de ce traitement est d'attribuer un nombre correspondant à un niveau de gris égal à 0 pour le noir ou 255 pour le blanc, à chaque pixel, et cela rend l'image binarisée à deux couleurs.

* *Extraction des contours* : Cette opération sert à dessiner les périmètres des objets détectés, les figures 14a et 14b illustrent cette opération.



Figure 14a : Image avant extraction des contours

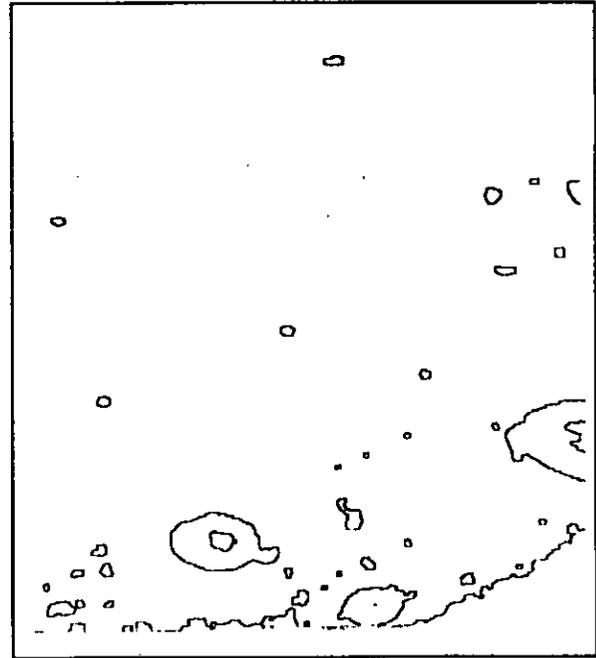


Figure 14b : Image après extraction des contours

* *Extraction des caractéristiques* : Ce traitement permet d'extraire les caractéristiques des germes, à savoir : le diamètre, la surface, et la position du centre du germe par rapport au référentiel choisi.

4.4 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le perchlorate d'ammonium a subi un broyage, un tamisage et seules les particules comprises entre les tamis 0,045 et 0,055 mm ont été retenus pour la suite de nos travaux, conformément aux échantillons réels, [34].

Les échantillons de films de polymère chargé ont été préparés suivant la procédure décrite à la figure 15 : le PVC est solubilisé à raison de 0.5 mg/ml de solvant (THF), après addition d'une quantité de NH_4ClO_4 (selon le cas) le mélange est homogénéisé par agitation magnétique puis versé sur une surface plane. Après 24 heures de séchage le film est récupéré puis découpé en bandes d'environ 5 mm de largeur, les bandes sont classées suivant leurs épaisseurs qui sont déterminées au centième de millimètre près à l'aide d'un palmer numérique. Un dégazage s'est avéré nécessaire durant cette préparation.

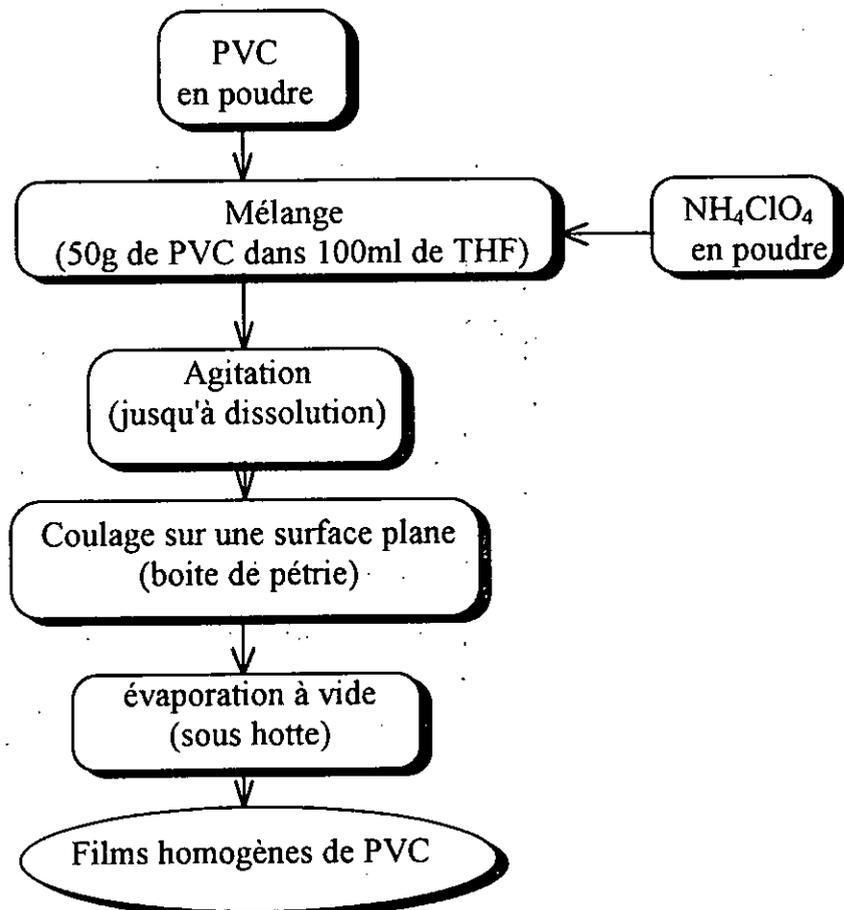


Figure 15 : Organigramme de préparation des films de PVC chargé ou non chargé.

4.5 - CONCLUSION

Pour permettre une interprétation cinétique des résultats qu'ils fournissent, les appareils doivent répondre à un certain nombre d'exigences. Il est nécessaire que la température de l'échantillon en chacun de ses points soit uniforme et qu'elle soit exactement connue. De plus, la réaction doit se dérouler simultanément et de manière identique dans toutes les parties de l'échantillon. Enfin, il est indispensable que les mesures traduisent fidèlement les modifications du système réactionnel. Il est d'ailleurs utile de souligner que les effets perturbateurs dûs à des diffusions trop lentes peuvent être discrets et difficiles à déceler dans de nombreux cas.

CHAPITRE 5

MISE AU POINT EXPERIMENTALE

5.1 - INTRODUCTION	60
5.2 - CARACTERISATION DES REACTIFS	60
5.2.1 - Spectroscopie infrarouge	60
5.2.2 - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	61
5.2.3 - Calorimétrie adiabatique	63
5.3 - METHODE DE VIEILLISSEMENT	64
5.3.1 - Vieillissement artificiel	65
5.3.2 - Détermination de la masse moléculaire du PVC	65
5.4 - CHOIX DE LA GRANULOMETRIE DU PERCHLORATE D'AMMONIUM	68
5.5 - ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE DES THERMOGRAMMES	70
5.6 - INFLUENCE DU TAUX DE PERCHLORATE D'AMMONIUM	70
5.7 - ANALYSE QUALITATIVE DES THERMOGRAMMES	73
5.8 - INFLUENCE DE LA NATURE L'ATMOSPHERE	75
5.9 - INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU FILM	77
5.10 - INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE	78
5.11 - INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT	80
5.12 - CONCLUSION	83

5.1 - INTRODUCTION

La plupart des matériaux sont influencés par l'environnement auquel ils sont soumis ; ce phénomène est apprécié par la mesure de la variation des caractéristiques physiques, chimiques ou physico-chimiques. L'une des caractéristiques les plus utilisées est la mesure de la variation de la masse.

Pour permettre de suivre l'évolution du poids en fonction du temps et de la température, nous avons fait appel aux méthodes dites thermogravimétriques.

Dans ce chapitre nous seront présentés la plupart des essais préliminaires, qui permettront de fixer les conditions expérimentales.

5.2 - CARACTERISATION DES REACTIFS

Le PVC utilisé est commercialisé sous forme de poudre blanche, pur à 100%, par la firme HOESCHST HOSTALIT (Allemagne). Le perchlorate d'ammonium pur à 90% est fourni par la firme FLUKA.

5.2.1 - Spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (PHILIPS PU 9800) d'un échantillon de PVC étalon, avec le PVC commercial est représentée, figure 16.

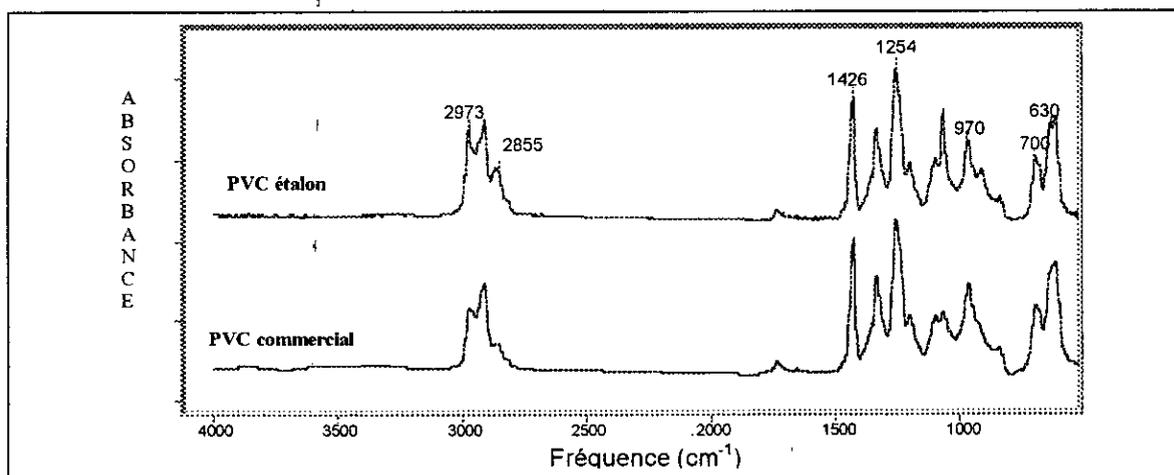


Figure 16 : Spectre infrarouge du PVC étalon et du PVC commercial.

L'analyse par infrarouge (tableau 4) a permis de confirmer la nature de l'échantillon étudié.

Bandes (cm-1)	attributions
3000 - 2855	Vibration d'élongation C - H du CH ₃ , CH ₂ , CH
1430 - 1240	Vibration de déformation C - H dans le plan de CH ₂
960	Vibration de déformation de C - H (Cis) dans -HC=CH-
970 - 960	Vibration de déformation (trans) dans C - H
800 - 600	Vibration d'élongation de C - Cl

Tableau 4 : Principales vibration du PVC

5.2.2 - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

* PVC

La température de transition vitreuse du PVC est déterminée à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage, DSC 7 PERKIN ELMER, cette température est comprise entre 75 - 85 °C, la figure 17 confirme une fois de plus la nature de notre réactif.

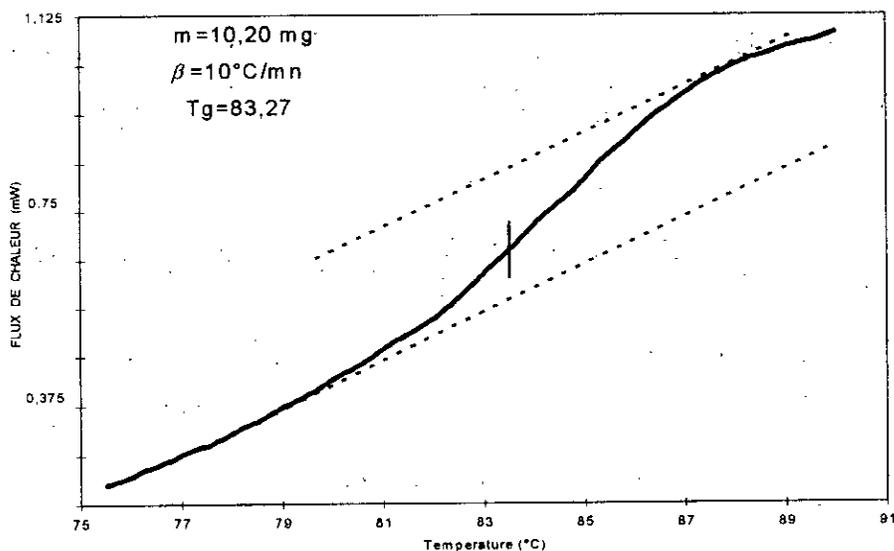


Figure 17 : Transition vitreuse du PVC

5.3 - METHODE DE VIEILLISSEMENT

Le vieillissement est toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effet de l'environnement. Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, etc.)[38].

Nous appellerons, par convention, vieillissement thermochimique tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un seul paramètre externe : la température. Sur le plan pratique, nous pourrions distinguer les cas suivants :

- Dégradation à température très élevée : pyrolyse.

En pratique ces cas ne sont rencontrés qu'accidentellement et relèvent du domaine de la combustion.

- Vieillissement dans les conditions d'utilisation.

C'est le cas le plus difficile à traiter en pratique, car il s'agit de processus extrêmement lents, nécessitant pour leur étude le recours à des essais de vieillissement accéléré.

Les problèmes de vieillissement sont nombreux et très variés, que l'on peut classer dans les catégories suivantes :

a) - **Expertise** : analyse d'échantillons détériorés, recherche des causes de vieillissement, détection d'éventuelles anomalies de comportement et leur corrélation possible avec certains paramètres de composition, de fabrication ou d'utilisation.

b) - **Optimisation** : amélioration de la stabilité d'un matériau par modification de sa structure ou de sa composition ; mise au point de formulations, essais comparatifs.

c) - **Prédiction de la durée de vie** : essais de vieillissement accéléré, étude de modèles cinétiques permettant la prédiction des durées de vie.

d) - **Recherche de base** sur les mécanismes de vieillissement et de stabilisation.

La logique voudrait que les points (a), (b), et (c) ne soient abordés que lorsque les connaissances de base obtenues au point (d) ont atteint un niveau suffisant mais il en va tout autrement dans la réalité. Dans ce travail uniquement le point (c) nous intéresse.

5.3.1 - Vieillissement artificiel

Pour accélérer le vieillissement, nous disposons de deux voies : augmenter soit la température (diffusion plus rapide), soit l'hygrométrie relative (concentration absorbée à l'équilibre plus élevée). Les deux voies peuvent être empruntées simultanément. Il est facile de voir que la solution consistant à appliquer un temps arbitraire de vieillissement dans les conditions arbitrairement choisies n'est pas satisfaisante. Les meilleurs démarches consistent à choisir les conditions d'essai en fonction de l'expérience.

La simulation du vieillissement dans notre cas à été faite sous les conditions mentionnées au tableau 6.

Paramètres de vieillissement artificiel	
Température	50°C
Atmosphère	Air
Pression	1 atmosphère
Prélèvement	Tous les 48 heures

Tableau 6 : conditions de vieillissement des échantillons de PVC.

5.3.2 - Détermination de la masse moléculaire du PVC

L'une des méthodes de détermination du taux de vieillissement est la mesure de la viscosité, qui permet d'évaluer la masse moléculaire du polymère.

Un fluide est défini comme une substance présentant une déformation continue sous l'effet d'une contrainte de cisaillement.

$$f = \eta \cdot \frac{V}{e} \quad (33)$$

avec :

- f : force par unité d'aire des plans
- η : coefficient de viscosité absolue dynamique
- V : vitesse du plan mobile
- e : distance entre les deux plans

Dans les viscosimètres à capillaire, la contrainte de cisaillement est liée au déplacement du liquide entraîné par son propre poids [39]. Dans la pratique, la viscosité des solutions macromoléculaires est déterminée en comparant le temps d'écoulement, t d'un volume donné de solution à travers un capillaire au temps d'écoulement, t_0 , d'un volume égal de solvant pur.

Si l'on désigne par η la viscosité de la solution et η_0 celle du solvant pur, dans il est très utile de faire appel à une grandeur fondamentale utilisée en physico-chimie macromoléculaire et qui est désignée sous le nom de viscosité intrinsèque. Cette grandeur est représentée par la limite de la viscosité spécifique réduite, lorsque la dilution de la solution devient infinie [40].

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}) = \lim_{C \rightarrow 0} [(\eta - \eta_0) / (\eta_0 \cdot C)] \quad (34)$$

avec : η_{sp} : viscosité spécifique réduite
 η_0 : viscosité du solvant pur
 C : concentration
 $[\eta]$: viscosité intrinsèque.

L'une des formules qui est utilisée pour lier la masse moléculaire à la viscosité intrinsèque est celle de MARK et HOUWINK [40]

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (35)$$

avec :
 α et K des paramètres caractéristiques d'un système polymère-solvant, à une température donnée.

Dans le cas du PVC dans le THF à 25 °C, K et α sont donnés par la littérature [41-43].

$$[\eta]_{THF}^{25} = 1,5 \cdot 10^{-2} M_v^{0,77} \quad (36)$$

avec :

$$\alpha = 0,77$$

$$K = 1,5 \cdot 10^{-2}$$

D'après l'équation nous pourrions tirer aisément la valeur de M_v à partir de la mesure expérimentale de la viscosité $[\eta]$, en utilisant le viscosimètre d'UBBELOHDE. Les résultats des mesures expérimentales du temps d'écoulement viscosimétrique pour le PVC vieilli sont consignés au tableau 7.

Durée du vieillissement	Concentration (C=g/100cm ³)	Temps (s)				(t _m -t ₀)/t ₀ .C)
		t ₁	t ₂	t ₃	t _{moy}	
4 Jours	C	66,07	66,24	66,08	66,10	1,221
	1/5C	33,68	33,38	33,68	33,58	0,640
	2/5C	37,76	37,95	37,93	37,80	0,681
	3/5C	46,53	46,57	46,58	46,56	0,940
	4/5C	54,40	54,33	54,32	54,35	1,032
7 Jours	C	66,02	66,05	66,01	66,03	1,218
	1/5C	33,22	33,43	33,39	33,35	0,601
	2/5C	39,01	38,70	38,51	38,74	0,753
	3/5C	44,23	44,21	44,28	44,24	0,810
	4/5C	54,20	54,16	54,12	54,16	1,024
12 Jours	C	65,86	65,98	66,01	65,95	1,215
	1/5C	33,11	33,15	33,16	33,14	0,556
	2/5C	38,19	38,24	38,23	38,22	0,710
	3/5C	47,49	47,50	47,54	47,51	0,993
	4/5C	53,98	54,05	54,00	54,01	1,018
20 Jours	C	65,69	65,76	65,72	65,72	1,208
	1/5C	33,01	32,98	33,02	33,00	0,542
	2/5C	38,40	38,43	38,49	38,44	0,728
	3/5C	43,50	43,47	43,56	43,51	0,769
	4/5C	54,86	54,91	54,93	54,90	1,055
	Solvant (THF)	29,72	29,95	29,64	29,77	-

Tableau 7 : Temps d'écoulement en fonction de la concentration et du temps de vieillissement

Le tableau 8 regroupe les valeurs de la masse viscosimétrique en fonction de temps de vieillissement.

Temps de vieillissement (jour)	[η] (dl/g)	M _v (g)
0	53,4	41000
4	44,9	33000
7	43,0	31000
12	41,1	29000
20	36,6	25000

Tableau 8 : Variation de la masse viscosimétrique du PVC en fonction du temps du vieillissement.

La masse viscosimétrique est très représentative de l'état de vieillissement du polymère, les résultats montrent une nette diminution de la masse après 20 jours d'exposition. La norme admise pour le rejet de ces polymères du fait du vieillissement est basée sur le temps de demi - réaction, autrement dit, le temps au bout duquel 50%

du produit ont subi une détérioration. Un temps de séjour à l'étuve de 20 jours a été adopté pour l'obtention d'un vieillissement appréciable.

5.4 - CHOIX DE LA GRANULOMETRIE DU PERCHLORATE D'AMMONIUM

La détermination de la granulométrie du perchlorate utilise une norme [44] qui consiste à déterminer la durée de la combustion d'un bloc de combustible solide, figure 19, de forme cylindrique, d'environ 7 mm de diamètre, et dont la surface latérale externe est recouverte d'un inhibiteur. Le rôle de cette inhibition est de rendre la flamme progressive en couches parallèles. L'échantillon est placé dans une chambre de combustion hermétiquement fermée et pressurisée. Il est traversé radialement par deux fils d'étain séparés par d'une distance connue, d_c , ces fils sont reliés à des électrodes elles mêmes connectées à un enregistreur, figure 20. Les deux signaux électriques engendrés par la rupture successive des deux fils d'étain que provoque le passage de la flamme sont perçus par l'enregistreur sous forme de deux pics, figure 21, d'où l'on déduit de manière immédiate la durée t_c , et la vitesse de combustion V_c , figure 22.

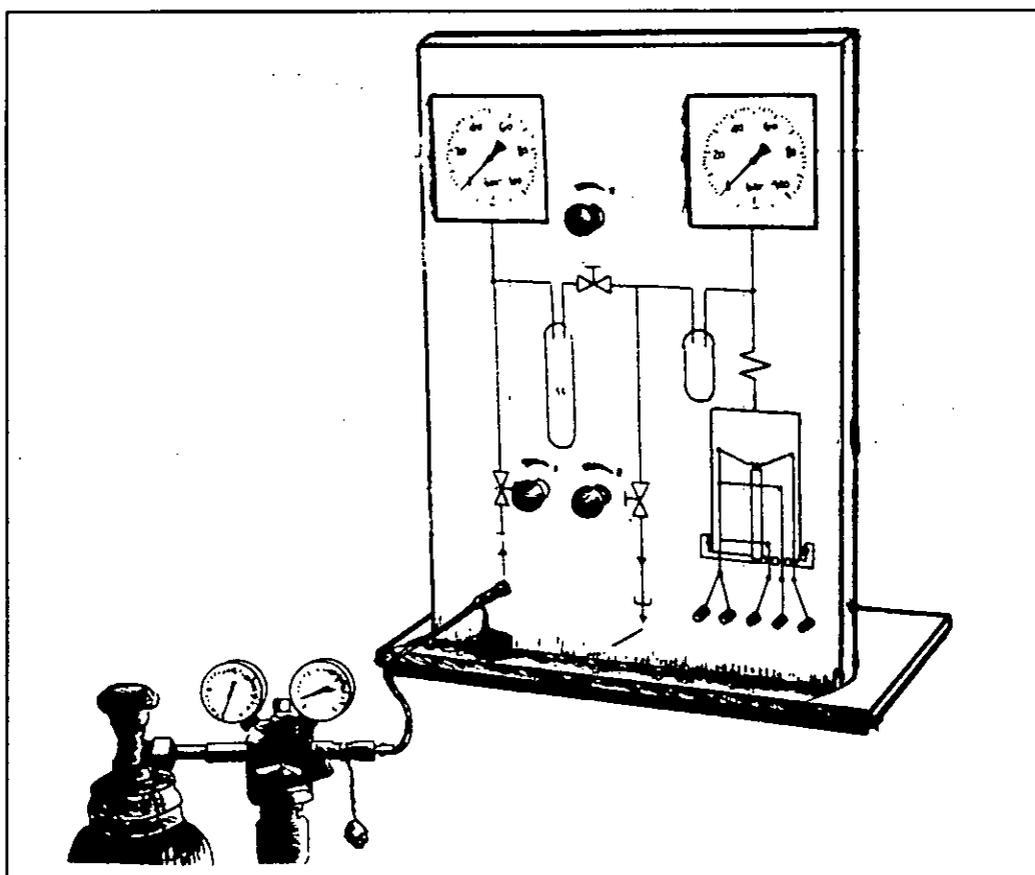


Figure 19 : Schéma de l'appareil de CRAWFORD pour les tests de détermination de la vitesse de combustion

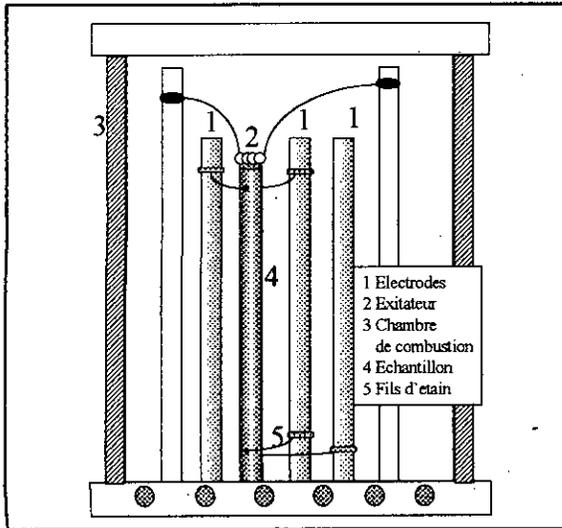


Figure 20 : Test de combustion

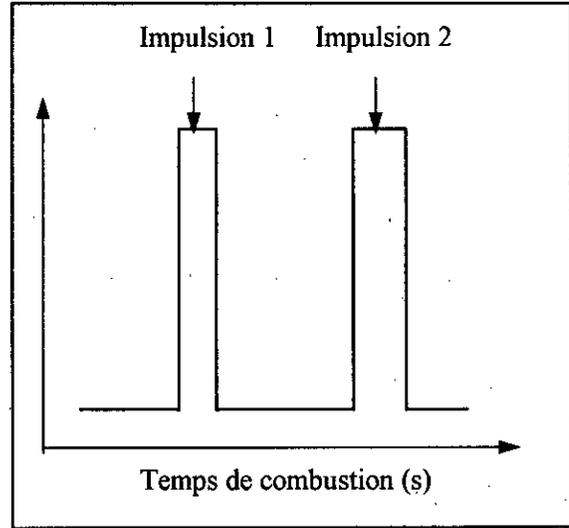


Figure 21 : Résultat du test de combustion

$$d_c = V_c \cdot t_c \Rightarrow V_c = \frac{d_c}{t_c}$$

(37)

avec :

d_c distance de combustion en mm (entre les deux fils d'étain)

t_c durée de combustion en s

V_c vitesse de combustion en mm/s.

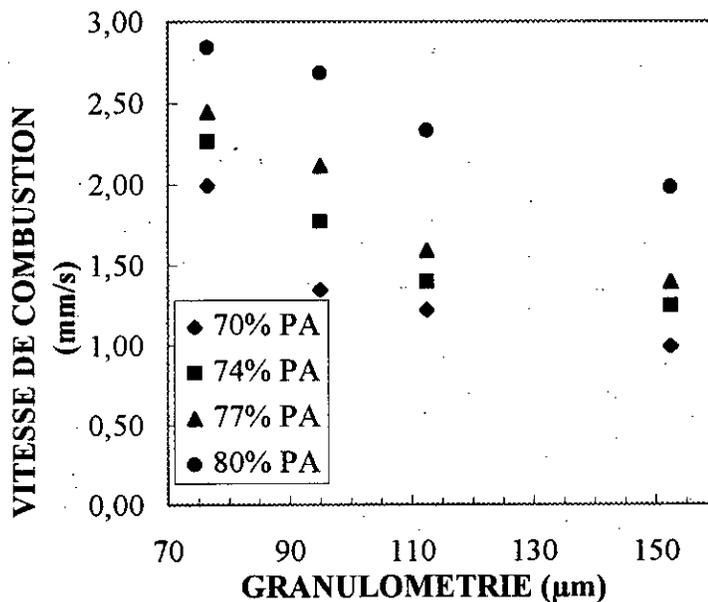


Figure 22 : vitesse de combustion en fonction de la granulométrie

Plus la granulométrie du perchlorate d'ammonium diminue, plus la vitesse de combustion du polymère augmente, confirmant ainsi notre choix granulométrique [34].

5.5 - ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE DES THERMOGRAMMES

Des tests effectués sur des échantillons identiques ont été réalisés pour vérifier la reproductibilité de la mesure. Les courbes obtenues, figure 23, représentant le degré de conversion en fonction de la température montrent une bonne reproductibilité.

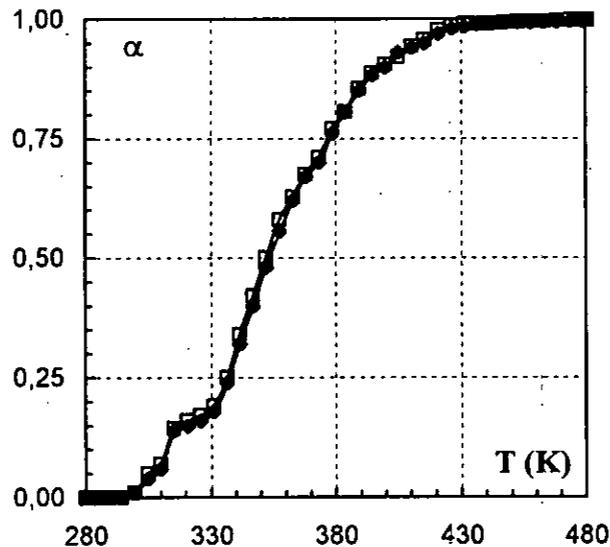


Figure 23 : Test de reproductibilité
Taux de conversion du PVC frais par rapport à la température
($e=0,67$ mm, atm. Air, 0 % PA, $\beta=31,7^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)

5.6 - INFLUENCE DU TAUX DE PERCHLORATE D'AMMONIUM

La figure 24 représente une image au microscope d'un échantillon chargé de 4% de perchlorate d'ammonium. Des essais de dégradation d'échantillons de PVC chargé au perchlorate d'ammonium dans les proportions : 4%, 10%, 20%, 30%, 40% sont représentés, figure 25.

La cinétique de la réaction à basse température est caractérisée par trois étapes de décomposition :

- Période de latence.
- Période d'accélération.
- Période de décélération.

Pour α compris entre 0,25 et 0,75, la valeur de la pente dans chaque cas est à peu près la même, ce qui montre que la quantité de perchlorate d'ammonium n'a pas une grande influence sur la vitesse de la réaction à la température choisie.

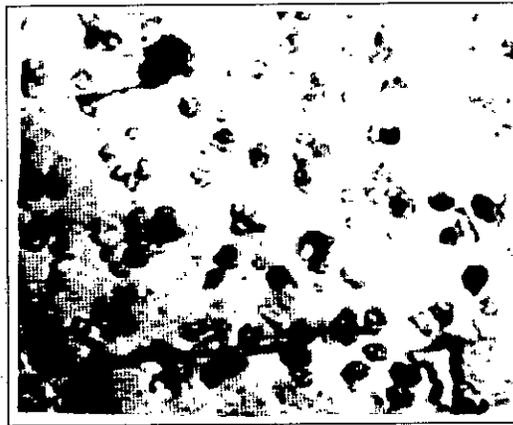


Figure 24 : Vue microscopique d'un échantillon de PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4

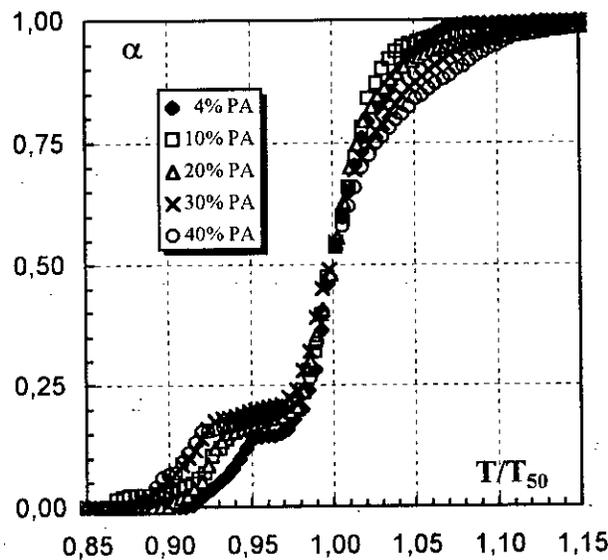


Figure 25 : Influence de taux de chargement du NH_4ClO_4 sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais ($e=0,2$ mm, $\beta=8,80$ °C/mn, atm. Air)

Au vu des résultats de la figure 24, il apparaît qu'aucun des processus ne semble gouverner la dégradation du polymère chargé. Le processus prépondérant se déroulerait au sein de la phase gazeuse, après décomposition très rapide du perchlorate d'ammonium. Par microscopie optique les mêmes observations sont constatées, figures 26 et 27.

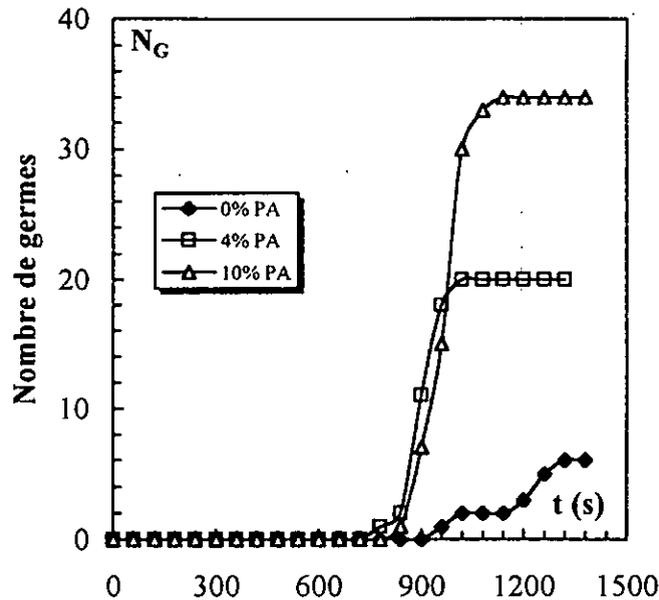


Figure 26 : Influence du taux de chargement sur l'accroissement du nombre de germes par rapport au temps du PVC frais ($\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, $e=0,2$ mm, atm. Air)

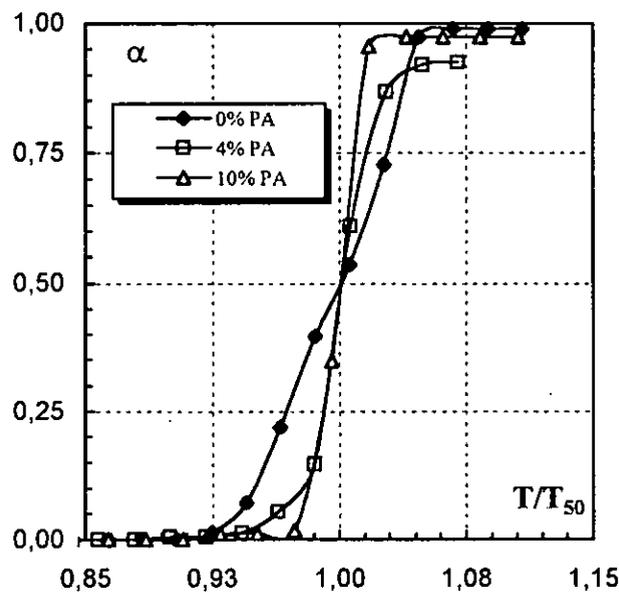


Figure 27 : Influence du taux de chargement sur le taux de conversion du PVC frais par rapport à T/T_{50} (atm. air, $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, $e=0,2$ mm)

L'analyse de la forme de ces courbes est instructive bien qu'elle ne constitue qu'un élément de l'étude cinétique. Elle guide, en effet, les démarches ultérieures : observations complémentaires et interprétations, en suggérant des rapprochement avec tel ou tel type de courbes théoriques établies à partir de modèles de germination.

5.7 - ANALYSE QUALITATIVE DES THERMOGRAMMES

La dégradation thermique du PVC est caractérisée par deux types de processus [36] :

- Le premier processus est caractérisé par la formation des doubles liaisons à cause du départ d'acide chlorhydrique. Cette déhydrochloruration peut se propager pour donner naissance à des séquences de doubles liaisons conjuguées, responsables de coloration parasites, cette réaction étant elle-même catalysée par l'acide chlorhydrique.
- Le deuxième processus est celui de formation du gel, cyclisation, scission de la chaîne, formation du benzène, etc.

L'examen des thermogrammes, figure 28, suggère une description conforme aux travaux de TURI [45].

La courbe représente les caractéristiques suivantes :

- Une période initiale (I) ne concernant qu'une faible valeur du degré d'avancement telle que $0,01 < \alpha < 0,05$. L'évolution pendant cette période peut être due à la désorption de gaz ou à une décomposition thermique ne concernant que quelques couches atomiques voisines de la surface du réactif solide. La microscopie optique montre l'image, figure 29.

- La zone (II) est la période d'induction pendant laquelle le développement de la réaction est très limité. Après un temps critique t_c (correspondant à une température critique T_c); la vitesse de la réaction croît rapidement jusqu'à la zone (III).

Par microscopie optique nous observons l'image représentée par la figure 29.

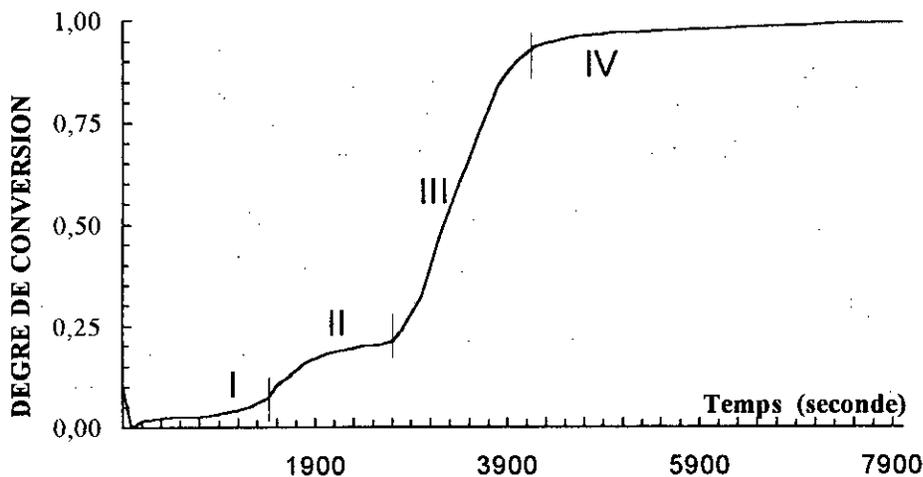


Figure 28 : Thermogramme type $\alpha=f(t)$

- La zone (III), est une période accélérée, pendant laquelle est atteinte une valeur maximale appelée " point d'inflexion α_i ". D'après BERCUMSHAW [35] le point d'inflexion de la sigmoïde est souvent situé à $\alpha_i = 0,5$.

Au microscope optique nous avons l'image, figure 30.

- Pour $t > t_i$, la vitesse de réaction décroît rapidement, au cours de la période décéléré (zone IV); et s'annulant lorsque la réaction cesse. A ce stade, le degré d'avancement $\alpha_f = 1$.

La microscopie optique montre l'image, figure 31.

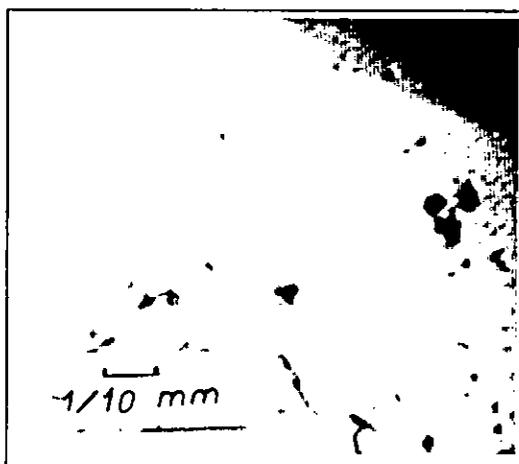


Figure 29 : Renouvellement de l'interface réactionnel

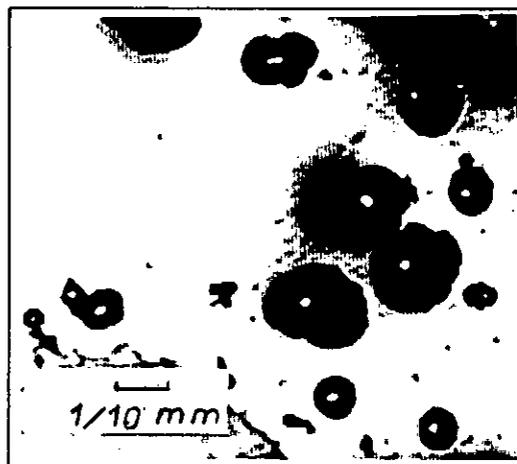


Figure 30 : Apparition des premiers germes



Figure 31 : Augmentation du nombre et des volumes des germes

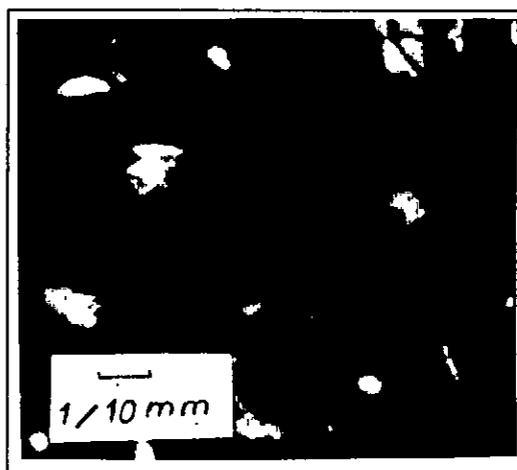


Figure 32 : Recouvrement total de la surface

Les changements de formes que subissent les courbes expérimentales sous l'action de divers facteurs sont les indices de changements de régimes cinétiques qui interviennent dans les réactions. En les provoquant, nous recueillons de précieuses indications sur le mécanisme de la transformation, cela est le but recherché dans la suite des paragraphes de ce chapitre.

5.8 - INFLUENCE DE LA NATURE L'ATMOSPHERE

La réaction de thermodegradation est effectuée en milieu oxydant (air) et en milieu inerte (azote). Les expériences menées dans les deux cas, sur deux échantillons identiques de PVC frais, puis sur deux échantillons identiques de PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 , nous donne les résultats représentés sur les figures 33 et 34.

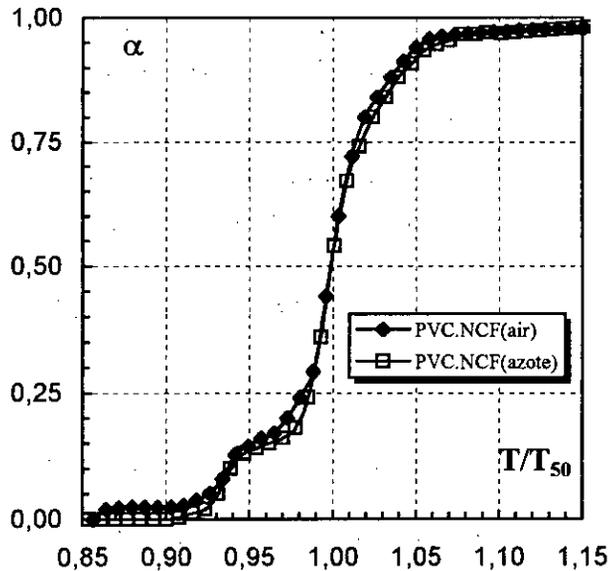


Figure 33 : Influence de la nature de l'atmosphère sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais non chargé ($e=0,64\text{mm}$, $\beta=16,20\text{ °C/mm}$)

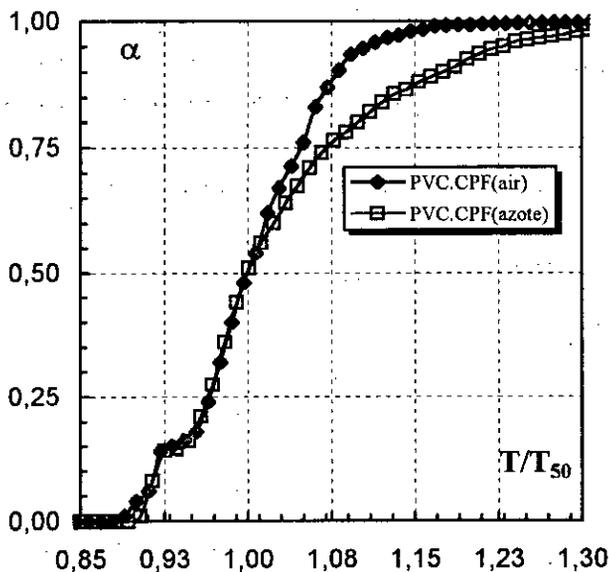


Figure 34 : Influence de la nature de l'atmosphère sur le degré de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 ($e=0,64\text{mm}$, $\beta=16,20\text{ °C/mm}$)

Les valeurs des énergies d'activation très rapprochées $E_{aPVC(air)} \approx 17$ Kcal/mole et $E_{aPVC(azote)} \approx 16$ Kcal/mole, confirment le résultat. Ceci s'expliquerait par le fait que la diffusivité thermique est négligeables. Dans le cas du PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 , figure 33, la réaction est retardée en atmosphère inerte, $E_{aPVC\ 4\%PA(azote)} \approx 9$ Kcal/mole. Dans le cas de la réaction en atmosphère oxygénée $E_{aPVC\ 4\%PA(air)} \approx 27$ Kcal/mole, là la diffusivité thermique n'influe pas non plus. Par contre la combustion en phase gazeuse semble décrire le processus de dégradation [46], [47].

Par microscopie optique les mêmes résultats sont obtenus, figures 35 et 36. L'influence de l'atmosphère pour le PVC pur semble négligeable.

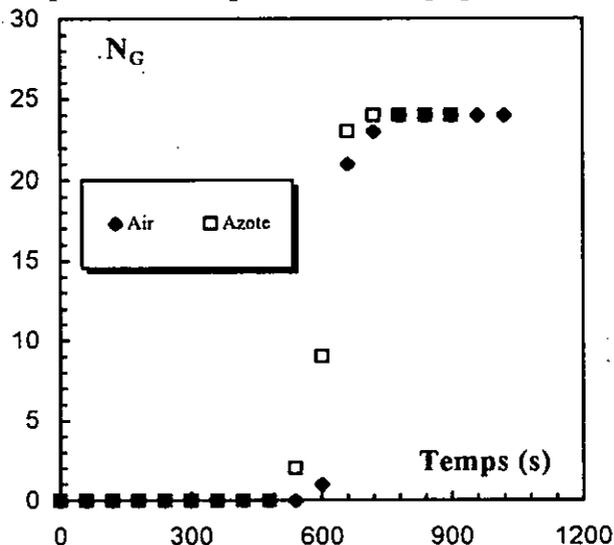


Figure 35 : Influence de la nature de l'atmosphère sur l'accroissement du nombre de germes par rapport au temps ($e=0,07mm, \beta=20^\circ C/mn$)

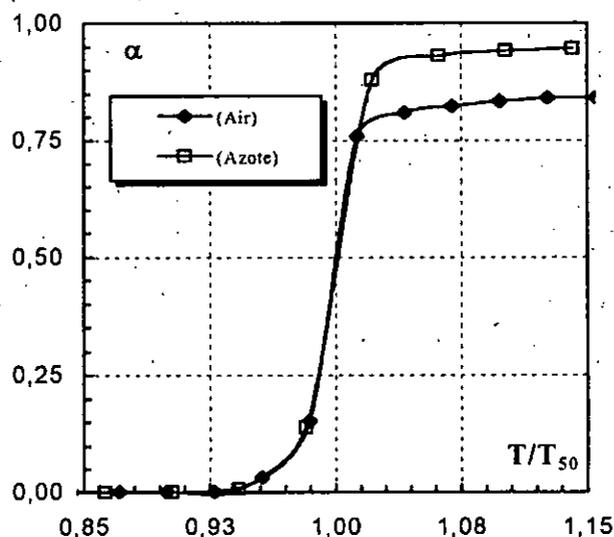


Figure 36 : Influence de la nature de l'atmosphère sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais non chargé ($e=0,07mm, \beta=20^\circ C/mn$)

5.9 - INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM

L'analyse thermogravimétrique d'échantillons d'épaisseurs variables dans les mêmes conditions opératoires, a permis de constater que plus l'épaisseur est grande, plus la réaction est lente, figures 37 et 38.

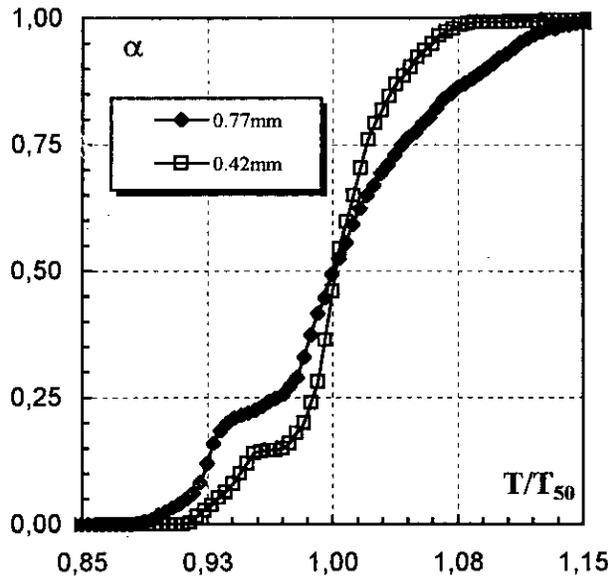


Figure 37 : Influence de l'épaisseur du film sur le taux de chargement par rapport à T/T_{50} du PVC frais non chargé (atm. Air, $\beta=16,50^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)

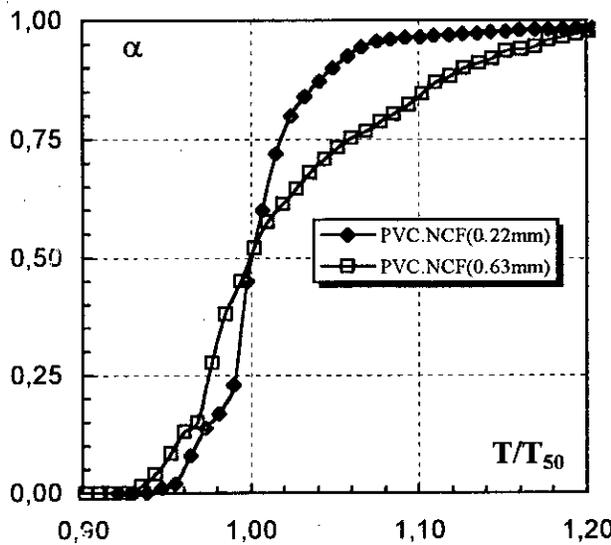


Figure 38 : Influence de l'épaisseur du film sur le Taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais chargé de 4 % de NH_4ClO_4 (atm. air, $\beta=20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)

Dans les deux cas, la limitation diffusionnelle est flagrante.

L'évolution du taux de conversion déterminé par la théorie de germination nous mène aux mêmes conclusions, figure 39.

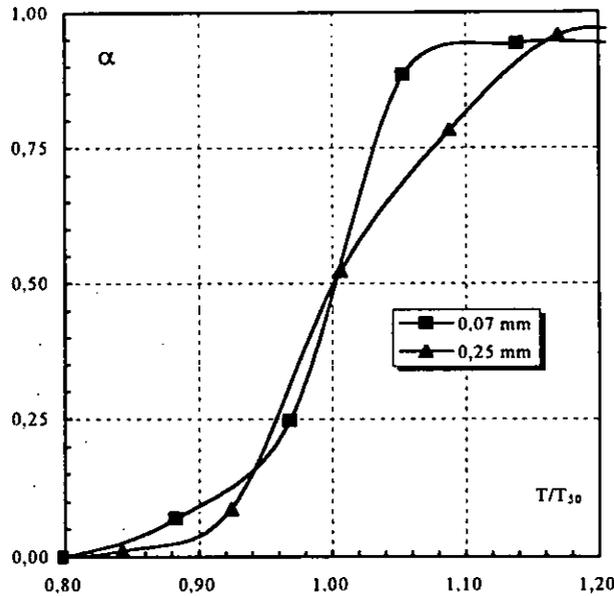


Figure 39 : Influence de l'épaisseur du film sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC frais non chargé ($\beta=40^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, atm. Air)

5.10 - INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE

Les courbes des figures 40 et 41 montrent l'effet de la vitesse de chauffage sur le degré de conversion du PVC pur et du PVC chargé de 4% de perchlorate d'ammonium : plus la vitesse est grande, plus le polymère se dégrade.

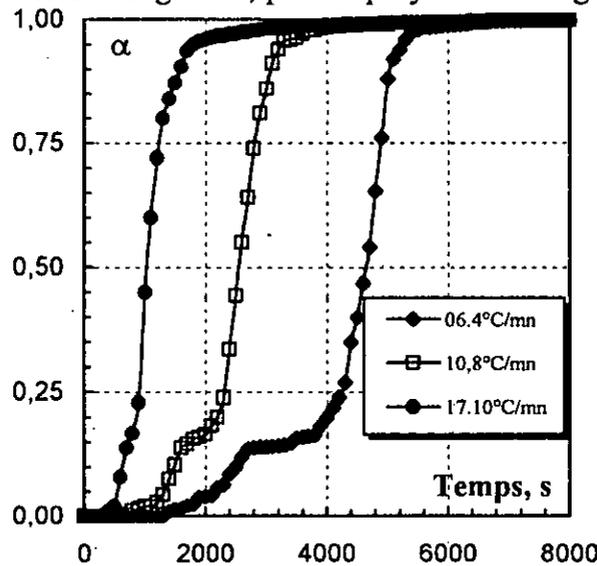


Figure 40 : Influence de la vitesse de chauffage sur le taux de conversion par rapport au temps du PVC frais non chargé (atm. Air, $e=0,15$ mm)

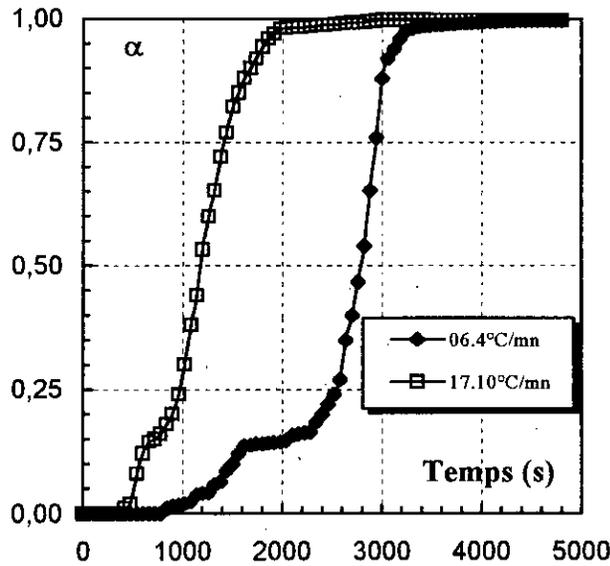


Figure 41 : Influence de la vitesse de chauffage sur le taux de conversion par rapport au temps du PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 (atm. Air, $e=0,15$ mm)

Dans le cas de la microscopie, l'influence de la vitesse de chauffage sur le taux de conversion, figures 42 et 43 est évidente.

La période de latence de durée variable, taux de conversion $\alpha = 0$ se situe alors à un instant $t_0 > 0$ qui représente la durée de la période d'induction. Les courbes $\alpha(t)$ du taux de conversion en fonction du temps prennent par la suite une allure sigmoïde, caractérisée par une période d'accélération d'autant plus prononcée que la vitesse de montée en température est élevée et que les conditions d'équilibres sont approchées [47].

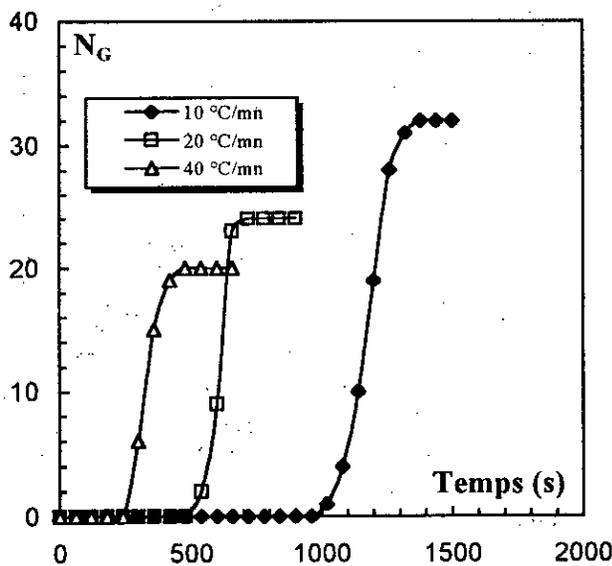


Figure 42 : Influence de la vitesse de chauffage sur l'accroissement du nombre de germes par rapport au temps du PVC non chargé (atm. Air, $e=0,07$ mm)

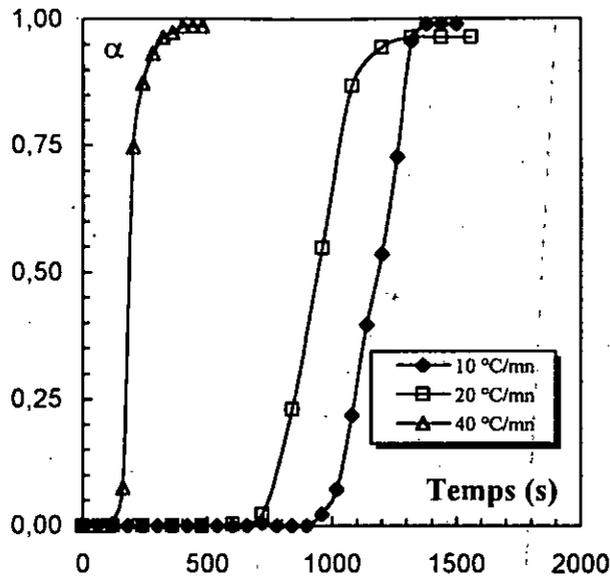


Figure 43 : Influence de la vitesse de chauffage sur le taux de conversion par rapport au temps du PVC non chargé (atm. Air, $e=0,07$ mm)

5.11 - INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT

L'étude a porté sur deux types d'échantillons :

- PVC frais et PVC vieilli, figure 44,
- PVC frais et vieilli + 4% de perchlorate d'ammonium, figure 45.

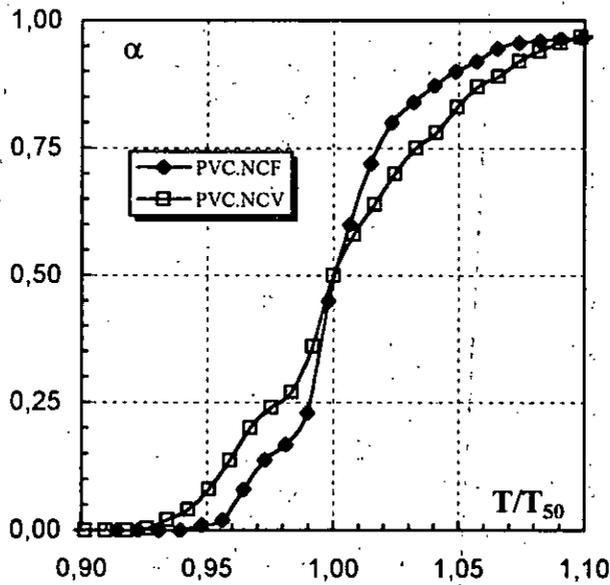


Figure 44 : Influence du vieillissement sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC non chargé ($e=0,63$ mm, $\beta=16,40$ °C/mn, atm. Air)

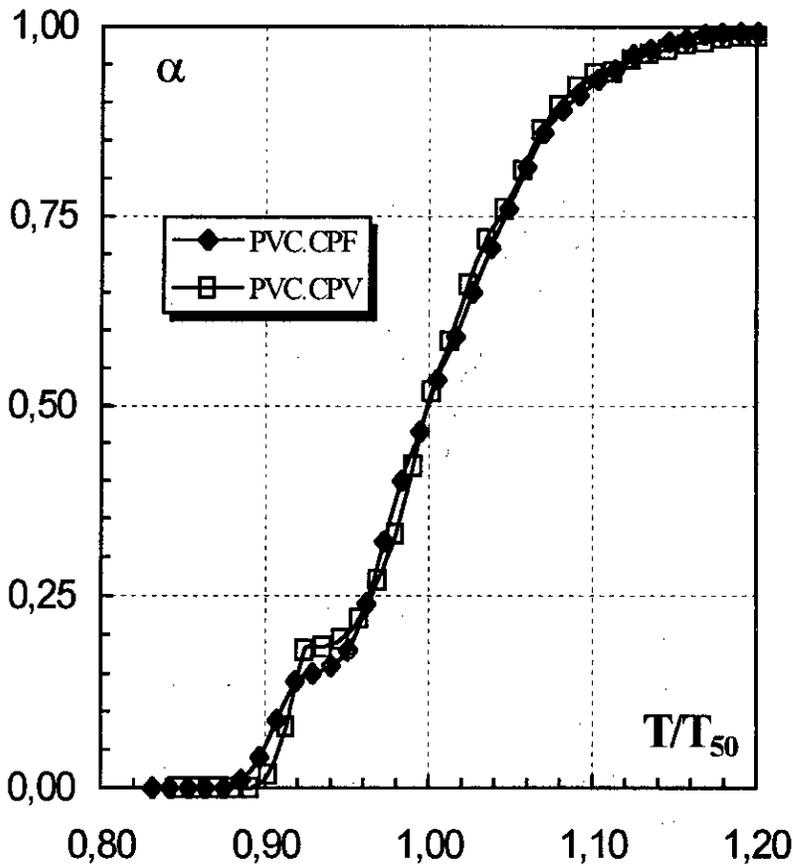


Figure 45 : Influence du vieillissement sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} du PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4 ($e=0,64$ mm, $\beta=23,50^\circ\text{C}/\text{mn}, \text{atm. Air}$)

Les tests sur le PVC montrent que le vieillissement influe sur les trois périodes du processus de dégradation. Les périodes d'induction thermique et d'accélération sont favorisées par le vieillissement c'est à dire, la vitesse de dégradation est plus rapide : le vieillissement semble rendre le matériau plus instable ou plus réactif. Durant la période de décélération c'est l'effet inverse qui est observé sur l'allure de la courbe.

La présence de perchlorate d'ammonium atténue très nettement l'influence du vieillissement. Ce résultat était attendu du fait que le vieillissement se matérialise au sein de la phase solide et que le processus de dégradation en présence de perchlorate d'ammonium se déroule en phase gazeuse [48, 49].

Ces résultats sont confirmés par les observations microscopiques, figures 46 et 47.

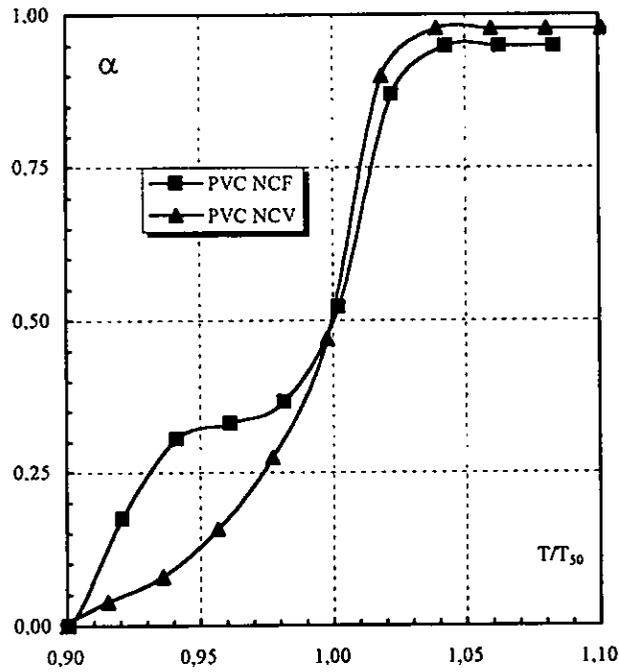


Figure 46 : Influence du vieillissement sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} pour le PVC non chargé ($e=0,25\text{mm}$, $\beta=10^\circ\text{C/mn}$, atm. air)

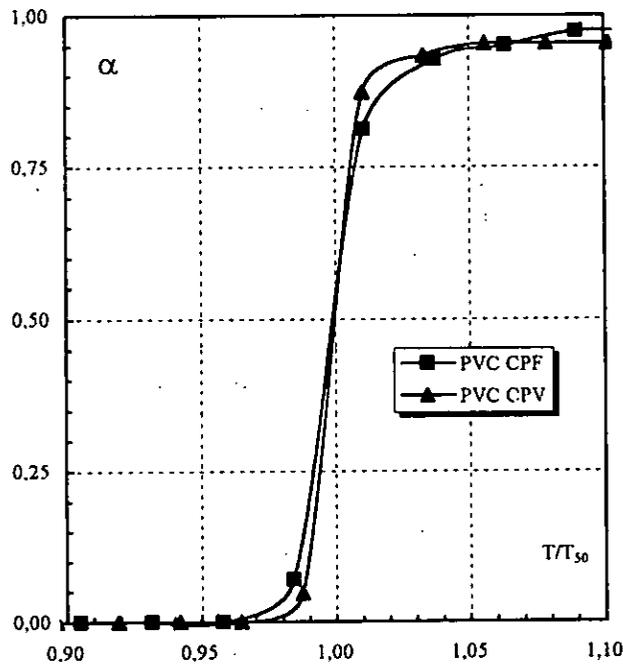


Figure 47 : Influence du vieillissement sur le taux de conversion par rapport à T/T_{50} pour le PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4 ($e=0,25\text{mm}$, $\beta=10^\circ\text{C/mn}$, atm. Azote)

5.12 - CONCLUSION

Il est évident qu'avant d'aborder l'étude cinétique proprement dite, une connaissance détaillée des caractéristiques des constituants du système doit être acquise. Les conditions opératoires peuvent avoir une influence sur la réactivité ; et ne pas en tenir compte risquerait de nuire à l'interprétation. Il importe d'abord de bien connaître, au point de vue structural, les phases qui interviennent dans le processus de dégradation. La comparaison de données plus approfondies sur la structure du solide réactif et la répartition des particules de perchlorate d'ammonium peut aider à mieux distinguer les différents phénomènes.

En conclusion, il apparaît clairement que l'étude cinétique de l'évolution de systèmes hétérogènes, notamment des systèmes solide-gaz ne se suffit pas à elle même, mais qu'elle doit être complétée par une investigation systématique et détaillée du système, avant, pendant, et après l'expérience, en particulier en ce qui concerne les solides réactifs et plus encore les interfaces réactionnels. Les techniques les plus modernes d'analyse des structures et des phénomènes superficiels permettent d'atteindre véritablement l'échelle atomique et de réunir des données expérimentales précises sur les processus élémentaires localisés aux interfaces.

CHAPITRE 6

DETRMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES

6.1 - DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION POUR LA THERMOGRAVIMETRIE	86
6.1.1 - Introduction	86
6.1.2 - Méthode d'OZAWA	86
6.1.3 - Calcul de l'énergie d'activation par la méthode de FREEMAN et CARROLL pour la thermogravimétrie	95
6.2 - DETERMINATION DU FACTEUR DE FREQUENCE	96
6.3 - MICROSCOPIE OPTIQUE	99
6.3.1 - Germination	99
6.3.2 - Recouvrement de l'interface réactionnel	102
6.4 - CONCLUSION	105

6.1 - DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION POUR LA THERMOGRAVIMETRIE

6.1.1 - Introduction

Dans ce chapitre nous allons calculer les différents paramètres cinétiques, d'abord pour la thermogravimétrie par la méthode d'OZAWA et, à titre comparatif, par la méthode de FREEMAN et CARROLL. Pour la microscopie optique, les paramètres cinétiques dans le cas de la germination et le recouvrement de l'interface réactionnel, sont calculés uniquement par la méthode d'OZAWA.

6.1.2 - Méthode d'OZAWA

Cette méthode est utilisable dans un domaine où le taux de conversion, α , varie linéairement avec la température. Ceci est observé dans la zone d'accélération représentée figure 28. Cette partie correspond pour tous les résultats expérimentaux à un taux de conversion compris entre 0,1 et 0,5. Les conditions opératoires ainsi que les résultats expérimentaux sont représentés aux tableaux 9 et 10.

Nature du polymère	Nature de l'atmosphère	Numéro de l'expérience	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Température (K)				
				$\alpha=0,1$	$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,4$	$\alpha=0,5$
PVC.NCF	Air	6	11,00	490	632	647	656	664
		8	08,20	494	595	626	652	654
		11	03,20	428	554	598	616	625
		13	05,20	460	581	616	635	646
		14	07,70	475	607	616	642	652
		31	10,80	490	609	641	649	663
		32	16,20	508	635	660	663	685
		34	20,00	519	642	674	678	705
	38	10,70	484	624	652	667	680	
	Azote	52	10,30	488	569	628	639	649
		53	20,80	525	645	663	674	684
		54	07,00	469	530	605	636	649
		55	24,80	534	645	664	676	690
		56	03,10	453	507	567	612	620
57		16,20	506	625	667	677	686	
PVC.NCV	Air	64	05,30	455	553	654	667	684
		65	15,60	518	617	671	693	695
		66	21,40	532	617	676	695	697
		67	06,30	473	571	657	675	689
		68	16,40	534	619	669	697	696
		69	08,40	487	588	664	684	691
		70	07,40	491	583	663	676	689
		71	10,40	499	614	661	672	669
	Azote	72	20,60	540	655	697	699	694
		74	08,10	493	592	651	662	664
		75	24,50	564	657	696	698	702
		76	10,50	496	622	651	662	671
		77	05,10	472	572	620	634	644
		78	15,50	516	634	674	672	682

Tableau 9 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le PVC non chargé.

Nature du polymère	Nature de l'atmosphère	Numéro de l'expérience	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Température (K)				
				$\alpha=0,1$	$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,4$	$\alpha=0,5$
PVC.CPF	Air	16	08,50	469	575	664	679	687
		23	04,20	445	531	607	598	610
		25	11,60	502	632	668	679	703
		27	10,00	485	615	673	685	692
		29	08,50	476	632	653	665	674
		44	14,80	520	674	695	708	721
		45	06,40	471	592	646	663	660
		46	17,10	526	676	709	726	739
	47	23,40	540	726	748	758	847	
	Azote	58	23,40	519	662	706	720	741
		59	09,50	474	637	684	695	706
		60	10,70	480	634	695	705	714
		61	15,80	487	657	693	720	733
		62	04,00	452	613	658	674	687
63		08,40	476	628	682	695	705	
PVC.CPV	Air	79	09,40	473	620	694	719	733
		80	05,40	462	599	676	691	694
		81	21,80	498	634	719	733	759
		83	10,40	476	620	691	720	729
		84	23,50	494	642	725	740	762
		85	15,20	480	628	712	724	740
	Azote	86	04,90	456	533	654	672	680
		87	32,90	491	595	686	699	713
		88	16,90	472	575	681	693	704
		89	07,70	466	554	666	677	685
		90	20,70	480	574	676	687	700

Tableau 10 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le PVC chargé de 4% de perchlorate d'ammonium.

Ces résultats permettent de calculer les énergies d'activation consignées tableau 11, pour les différents types d'échantillon à partir des courbes présentées sur les figures de 48 à 55.

a - Cas du PVC frais non chargé

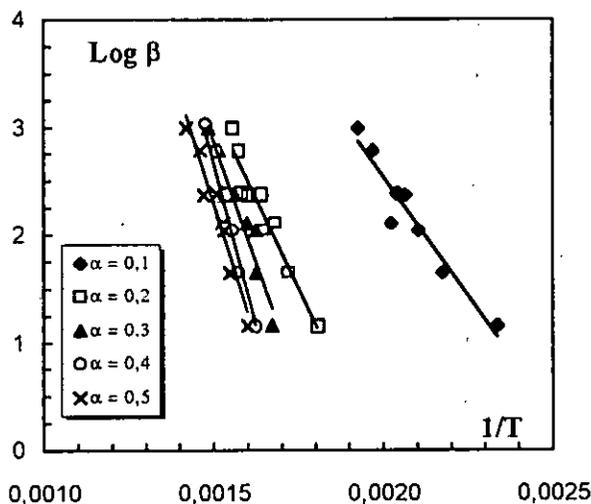


Figure 48 : Méthode d'OZAWA, pour la thermogravimétrie (PVC frais non chargé, sous atmosphère d'air)

(pour $\alpha = 0,1$)	$Log \beta_1 = - 4433,9 \ 1/T_1 + 11,414$	$r^2 = 0,9271$
(pour $\alpha = 0,2$)	$Log \beta_2 = - 6718,4 \ 1/T_2 + 13,268$	$r^2 = 0,9250$
(pour $\alpha = 0,3$)	$Log \beta_3 = - 8883,7 \ 1/T_3 + 16,181$	$r^2 = 0,9294$
(pour $\alpha = 0,4$)	$Log \beta_4 = - 12177 \ 1/T_4 + 20,936$	$r^2 = 0,9096$
(pour $\alpha = 0,5$)	$Log \beta_5 = - 10026 \ 1/T_5 + 17,330$	$r^2 = 0,9254$

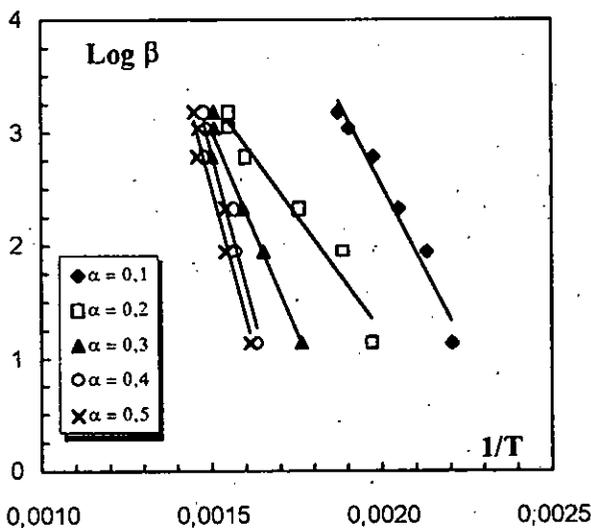


Figure 49 : Méthode d'OZAWA, pour la thermogravimétrie (PVC frais non chargé, sous atmosphère d'azote)

(pour $\alpha = 0,1$)	$Log \beta_1 = - 5800,8 \ 1/T_1 + 14,141$	$r^2 = 0,9655$
(pour $\alpha = 0,2$)	$Log \beta_2 = - 4151 \ 1/T_2 + 9,5391$	$r^2 = 0,9542$
(pour $\alpha = 0,3$)	$Log \beta_3 = - 7159,4 \ 1/T_3 + 13,764$	$r^2 = 0,9648$
(pour $\alpha = 0,4$)	$Log \beta_4 = - 11464 \ 1/T_4 + 20,001$	$r^2 = 0,9350$
(pour $\alpha = 0,5$)	$Log \beta_5 = - 11526 \ 1/T_5 + 19,812$	$r^2 = 0,9466$

b - Cas du PVC vieilli non chargé

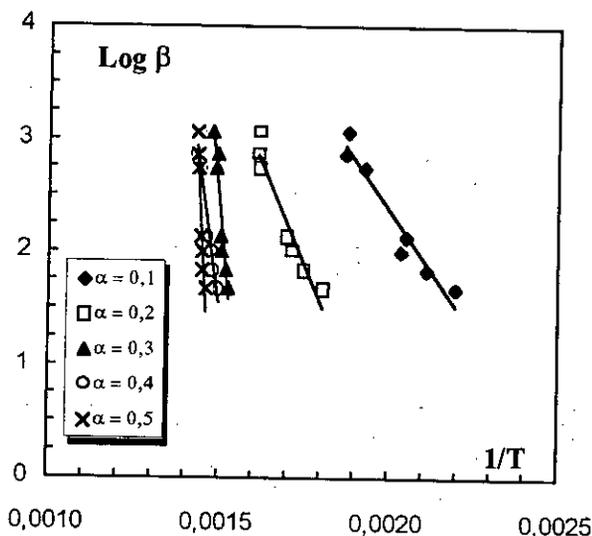


Figure 50 : Méthode d'OZAWA, pour la thermogravimétrie (PVC vieilli non chargé, sous atmosphère d'air)

(pour $\alpha = 0,1$)	$Log \beta_1 = - 4338,5 \ 1/T_1 + 11,059$	$r^2 = 0,9407$
(pour $\alpha = 0,2$)	$Log \beta_2 = - 7067,9 \ 1/T_2 + 14,277$	$r^2 = 0,9248$
(pour $\alpha = 0,3$)	$Log \beta_3 = - 30098 \ 1/T_3 + 47,604$	$r^2 = 0,9267$
(pour $\alpha = 0,4$)	$Log \beta_4 = - 21379 \ 1/T_4 + 33,600$	$r^2 = 0,9315$
(pour $\alpha = 0,5$)	$Log \beta_5 = - 54218 \ 1/T_5 + 80,731$	$r^2 = 0,9352$

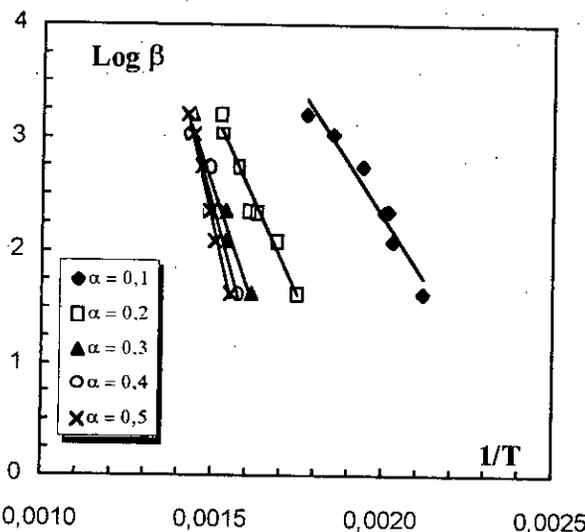


Figure 51 : Méthode d'OZAWA, pour la thermogravimétrie (PVC vieilli non chargé, sous atmosphère d'azote)

(pour $\alpha = 0,1$)	$Log \beta_1 = - 4557,2 \ 1/T_1 + 11,421$	$r^2 = 0,9509$
(pour $\alpha = 0,2$)	$Log \beta_2 = - 6478,2 \ 1/T_2 + 12,94$	$r^2 = 0,9684$
(pour $\alpha = 0,3$)	$Log \beta_3 = - 8541,4 \ 1/T_3 + 15,36$	$r^2 = 0,9625$
(pour $\alpha = 0,4$)	$Log \beta_4 = - 10390 \ 1/T_4 + 17,975$	$r^2 = 0,9204$
(pour $\alpha = 0,5$)	$Log \beta_5 = - 12694 \ 1/T_5 + 21,298$	$r^2 = 0,9918$

c - Cas du PVC frais chargé de 4% de NH₄ClO₄

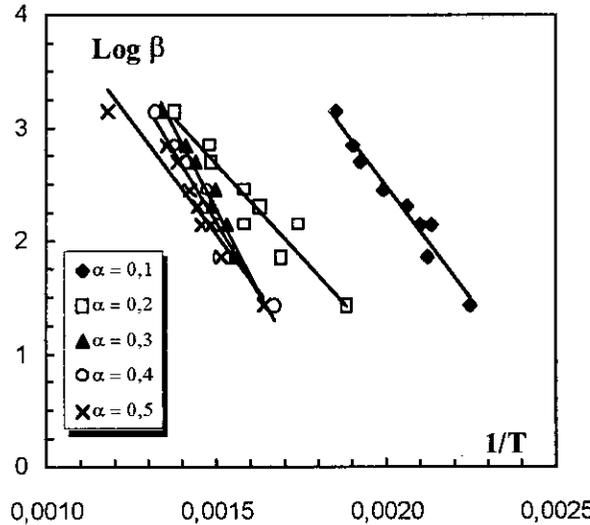


Figure 52 : Méthode d'OZAWA, pour la thermogravimétrie (PVC frais chargé de 4% de NH₄ClO₄, sous atmosphère d'air)

(pour $\alpha = 0,1$)	$Log \beta_1 = - 3969,1 \ 1/T_1 + 10,424$	$r^2 = 0,9611$
(pour $\alpha = 0,2$)	$Log \beta_2 = - 3268,2 \ 1/T_2 + 7,5792$	$r^2 = 0,9121$
(pour $\alpha = 0,3$)	$Log \beta_3 = - 5808,2 \ 1/T_3 + 10,983$	$r^2 = 0,9674$
(pour $\alpha = 0,4$)	$Log \beta_4 = - 5087,3 \ 1/T_4 + 9,7953$	$r^2 = 0,9268$
(pour $\alpha = 0,5$)	$Log \beta_5 = - 4038,6 \ 1/T_5 + 8,1152$	$r^2 = 0,9331$

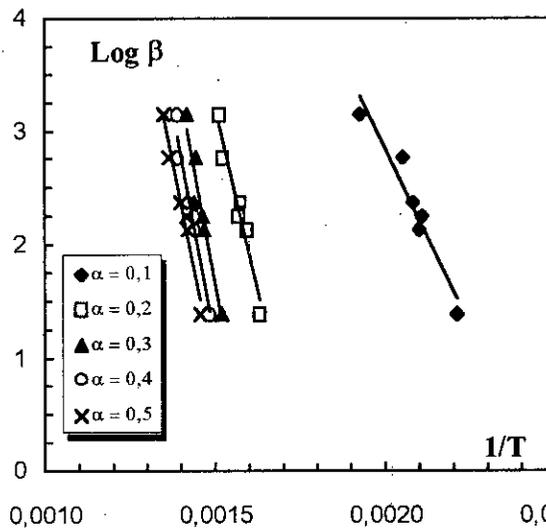


Figure 53 : Méthode d'OZAWA, pour la thermogravimétrie (PVC frais chargé de 4% de NH₄ClO₄, sous atmosphère d'azote)

(pour $\alpha = 0,1$)	$Log \beta_1 = - 6255,6 \ 1/T_1 + 15,359$	$r^2 = 0,9332$
(pour $\alpha = 0,2$)	$Log \beta_2 = - 12990 \ 1/T_2 + 22,699$	$r^2 = 0,9486$
(pour $\alpha = 0,3$)	$Log \beta_3 = - 16314 \ 1/T_3 + 26,121$	$r^2 = 0,9245$
(pour $\alpha = 0,4$)	$Log \beta_4 = - 16217 \ 1/T_4 + 25,471$	$r^2 = 0,9437$
(pour $\alpha = 0,5$)	$Log \beta_5 = - 15255 \ 1/T_5 + 23,712$	$r^2 = 0,9664$

d - Cas du PVC vieilli chargé de 4% de NH_4ClO_4

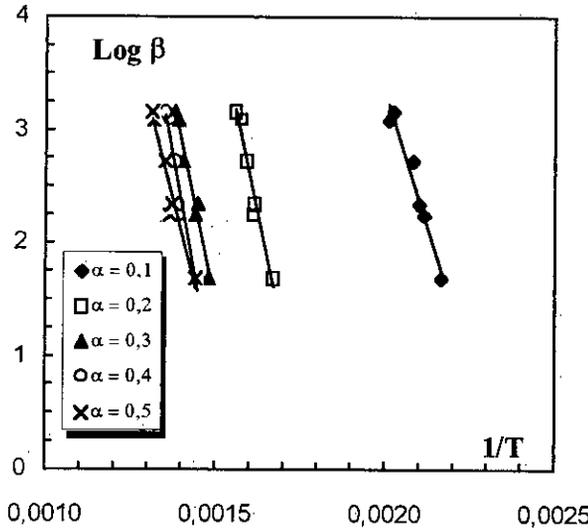


Figure 54 : Méthode d'OZAWA, pour la thermogravimétrie (PVC vieilli chargé de 4% de NH_4ClO_4 , sous atmosphère d'air)

(pour $\alpha = 0,1$)	$\text{Log } \beta_1 = - 9443 \ 1/T_1 + 22,205$	$r^2 = 0,9601$
(pour $\alpha = 0,2$)	$\text{Log } \beta_2 = - 14209 \ 1/T_2 + 25,331$	$r^2 = 0,9541$
(pour $\alpha = 0,3$)	$\text{Log } \beta_3 = - 14199 \ 1/T_3 + 22,752$	$r^2 = 0,9725$
(pour $\alpha = 0,4$)	$\text{Log } \beta_4 = - 15961 \ 1/T_4 + 24,683$	$r^2 = 0,9015$
(pour $\alpha = 0,5$)	$\text{Log } \beta_5 = - 11683 \ 1/T_5 + 18,424$	$r^2 = 0,9475$

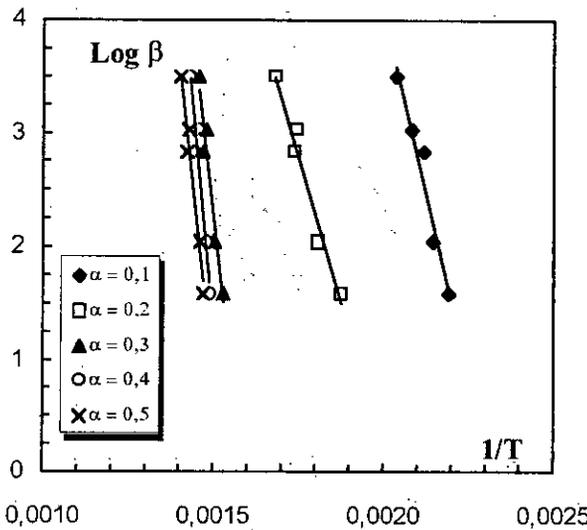


Figure 55 : Méthode d'OZAWA, pour la thermogravimétrie (PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 , sous atmosphère d'azote)

(pour $\alpha = 0,1$)	$\text{Log } \beta_1 = - 12710 \ 1/T_1 + 29,487$	$r^2 = 0,9533$
(pour $\alpha = 0,2$)	$\text{Log } \beta_2 = - 10180 \ 1/T_2 + 20,601$	$r^2 = 0,9688$
(pour $\alpha = 0,3$)	$\text{Log } \beta_3 = - 25878 \ 1/T_3 + 41,076$	$r^2 = 0,9294$
(pour $\alpha = 0,4$)	$\text{Log } \beta_4 = - 31140 \ 1/T_4 + 48,026$	$r^2 = 0,9200$
(pour $\alpha = 0,5$)	$\text{Log } \beta_5 = - 26838 \ 1/T_5 + 41,144$	$r^2 = 0,9554$

Résultats de la thermogravimétrie par la méthode d'OZAWA

Le calcul de l'énergie d'activation est fait dans chaque cas pour les différents taux de conversion par la méthode d'OZAWA. L'énergie globale a été déterminée à partir de la moyenne arithmétique de ces dernières, suivie d'une analyse statistique de la variance.

Nature du Polymère	Nature de l'atmosphère	Taux de conversion	Energie d'activation (Kcal /mole)	Energie moyenne (Kcal /mole)
PVC.NCF	Air	0,1	8,81	16,79
		0,2	13,35	
		0,3	17,65	
		0,4	24,20	
		0,5	19,92	
	Azote	0,1	11,53	15,94
		0,2	8,25	
		0,3	14,23	
		0,4	22,78	
		0,5	22,90	
PVC.NCV	Air	0,1	8,62	21,13
		0,2	14,04	
		0,3	59,80	
		0,4	42,48	
		0,5	10,73	
	Azote	0,1	9,06	16,95
		0,2	12,87	
		0,3	16,97	
		0,4	20,64	
		0,5	25,22	
PVC.CPF	Air	0,1	7,89	8,81
		0,2	6,49	
		0,3	11,54	
		0,4	10,11	
		0,5	8,02	
	Azote	0,1	12,43	26,64
		0,2	25,81	
		0,3	32,42	
		0,4	32,22	
		0,5	30,31	
PVC.CPV	Air	0,1	18,76	26,02
		0,2	28,23	
		0,3	28,21	
		0,4	31,71	
		0,5	23,21	
	Azote	0,1	25,25	42,42
		0,2	20,23	
		0,3	51,42	
		0,4	61,88	
		0,5	53,33	

Tableau 11 : Energies d'activation par la méthode d'OZAWA pour la thermogravimétrie

Analyse statistique de la variance

Dans cette étude il s'agit de savoir si les énergies d'activation sont statistiquement identiques. Pour cela la comparaison des variances intra-classe (S_1^2) et inter-classe (S_2^2) a été effectuée à partir du calcul des variances sur la pente déterminées par la relation (38) et les variances sur l'ordonnée à l'origine, déterminées par la relation (39). Les résultats sont représentés en annexe .

$$VAR(a) = \frac{\sum_i X_i^2}{P_i \sum_i X_i^2 - \left(\sum_i X_i\right)^2} S^2 \quad (38)$$

$$VAR(b) = \frac{P_i}{P_i \sum_i X_i^2 - \left(\sum_i X_i\right)^2} S^2 \quad (39)$$

avec :

- S^2 : variance résiduelle se rapportant à la corrélation,
- P_i : nombre de points,
- $VAR(a)$: variance sur l'ordonnée à l'origine,
- $VAR(b)$: variance sur la pente,
- X_i : abscisse.

La variance intra-classe S_1^2 a été déterminée par la relation (40) et la variance inter-classe S_2^2 est obtenue en calculant la moyenne de toutes les pentes b et la variance sur celle-ci.

$$S_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (P_i - 1) \cdot S_i^2}{\sum_{i=1}^k (P_i - 1)} \quad (40)$$

avec :

- $(P_i - 1)$: le nombre de degré de liberté pour chaque classe,
- k : le nombre de classe.

Par la suite la relation de FISHER [50] a permis de tester l'hypothèse d'égalité des variances pour les différents échantillons. Son principe est résumé par les équations (41) et (42) et les résultats sont reportés tableau 12 et 13.

$$(H_0): S_1^2 = S_2^2 = \sigma^2 \quad (41)$$

Test :

$$\frac{S_2^2}{S_1^2} \leq F_{1-\frac{\alpha}{2}}(L_2, L_1) \tag{42}$$

avec :

$F_{1-\frac{\alpha}{2}}(L_2, L_1)$: distribution de F

L_1 : nombre de degré de liberté, $\sum_i^k (P_i - 1) = 32$

L_2 : nombre de degré de liberté correspondant au nombre de classes, $(k-1)$.

	Variances	$\frac{S_2^2}{S_1^2}$	résultat
S_1^2	5117972	0,89	0,89 < 1,93 pour
S_2^2	4544728		$F_{1-\frac{\alpha}{2}}(3,19) = 0,90$

Tableau 12 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER pour la thermogravimétrie (cas du PVC non chargé)

	Variances	$\frac{S_2^2}{S_1^2}$	Résultat
S_1^2	2449925	2,26	2,26 > 1,93 pour
S_2^2	5544728		$F_{1-\frac{\alpha}{2}}(3,19) = 0,90$

Tableau 13 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER pour la thermogravimétrie (cas du PVC chargé)

Conclusion du test :

L'hypothèse H_0 est vérifiée pour le PVC non chargé, et les énergies d'activation sont statistiquement identiques avec une probabilité égale à 90%, par contre pour le PVC chargé de perchlorate d'ammonium, elle n'est pas vérifiée.

Dans le premier cas il apparaît que ni le vieillissement, ni la nature de l'atmosphère ne semblent influencer le processus de dégradation. En présence de perchlorate d'ammonium ces paramètres semblent avoir une certaine influence.

6.1.3 - Calcul de l'énergie d'activation par la méthode de FREEMAN et CARROLL pour la thermogravimétrie

Les courbes représentées à partir des résultats des l'annexes II.3 et II.4, les corrélations déterminées par régression linéaire figurent en annexe II.6.

Résultats de la thermogravimétrie par la méthode de FREEMAN et CARROLL

L'énergie d'activation est calculée en effectuant la moyenne arithmétique des différentes valeurs, tableau 14, l'analyse statistique de la variance nous permettra de justifier ce calcul.

Nature du Polymère	Nature de l'atmosphère	Taux de conversion	Energie d'activation (Kcal /mole)	Energie moyenne (Kcal /mole)
PVC.NCF	Air	0,1	9,50	7,85
		0,2	6,91	
		0,3	4,14	
		0,4	5,15	
		0,5	13,54	
	Azote	0,1	9,22	8,12
		0,2	11,10	
		0,3	7,14	
		0,4	5,77	
		0,5	7,38	
PVC.NCV	Air	0,1	16,62	20,08
		0,2	44,08	
		0,3	18,47	
		0,4	11,38	
		0,5	9,85	
	Azote	0,1	6,65	5,87
		0,2	5,00	
		0,3	7,62	
		0,4	5,88	
		0,5	4,26	
PVC.CPF	Air	0,1	8,94	11,56
		0,2	28,05	
		0,3	8,60	
		0,4	8,20	
		0,5	4,00	
	Azote	0,1	2,69	2,55
		0,2	3,74	
		0,3	4,14	
		0,4	1,32	
		0,5	0,87	
PVC.CPV	Air	0,1	9,31	9,16
		0,2	20,96	
		0,3	6,36	
		0,4	4,34	
		0,5	4,85	
	Azote	0,1	12,73	8,51
		0,2	12,01	
		0,3	9,03	
		0,4	4,09	
		0,5	4,70	

Tableau 14 : Energies d'activation par la méthode de FREEMAN et CARROLL pour la thermogravimétrie

Analyse statistique de la variance

	Variances	$\frac{S_2^2}{S_1^2}$	résultat
S_1^2	21562579	2,08	2,08 > 1,93 pour $F_{1-\frac{\alpha}{2}}(7,39) = 0,90$
S_2^2	10364358		

Tableau 15 : Vérification des résultats de la méthode de FREMAN et CARROLL par la loi de distribution de FISCHER (cas du PVC non chargé)

	Variances	$\frac{S_2^2}{S_1^2}$	résultats
S_1^2	2100155	2,15	2,95 > 1,93 pour $F_{1-\frac{\alpha}{2}}(7,39) = 0,90$
S_2^2	4517850		

Tableau 16 : Vérification des résultats de la méthode de FREMAN et CARROLL par la loi de distribution de FISCHER (cas du PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4)

Conclusion du test :

L'hypothèse H_0 n'est pas vérifiée dans les deux cas, pour un taux de confiance de 90, contrairement à la méthode d'OZAWA.

6.2 - DETERMINATION DU FACTEUR DE FREQUENCE

Le facteur de fréquence a été évalué à partir des équations (18) et (43) en supposant que la loi cinétique est de la forme ; $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ (avec $n = 1$) :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT \tag{43}$$

à partir de l'équation (19), nous aurons l'expression (44) :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = \frac{A}{\beta} \frac{Ea}{R} P\left(\frac{Ea}{RT}\right) \tag{44}$$

avec P fonction polynomiale

qui après intégration donne la relation (45)

$$-\text{Log}(1 - \alpha) = \frac{A}{\beta} \frac{Ea}{R} P\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (45)$$

en prenant le logarithme de la relation précédente nous aurons :

$$\text{Log}(-\text{Log}(1 - \alpha)) = \text{Log}A + \text{Log}\left(\frac{Ea}{\beta R}\right) + \text{Log}P\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (46)$$

$$\text{Log}A = \text{Log}(-\text{Log}(1 - \alpha)) - \text{Log}\frac{Ea}{\beta R} - \text{Log}P\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (47)$$

Avec plusieurs expériences nous avons pour un taux de conversion, une seule énergie d'activation et un seul facteur de fréquence A qui sera déterminé comme suit :

Pour une valeur donnée de α , correspond respectivement les températures T_1, T_2, T_3, \dots , obtenus aux vitesses $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$

$$\text{Log}A = \text{Lg}(-\text{Log}(1 - \alpha)) - \left[\text{Log}P\frac{Ea}{RT} \right]_{\text{moy}} - \left[\text{Log}\frac{Ea}{\beta R} \right]_{\text{moy}} \quad (48)$$

pour $\alpha = j = 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5$ les valeurs de :

$$\left[\text{Log}P\left(\frac{Ea}{RT}\right) \right]_{\text{moy}} \text{ et } \left[\text{Log}\frac{Ea}{\beta R} \right]_{\text{moy}} \text{ sont les valeurs respectives de :}$$

$$\text{Log}P\left(\frac{Eaj}{RT_1}\right), \text{Log}P\left(\frac{Eaj}{RT_2}\right), \text{etc... et } \text{Log}P\left(\frac{Eaj}{\beta_1 R}\right), \text{Log}P\left(\frac{Eaj}{\beta_2 R}\right), \text{etc...} \quad (49)$$

nous pourrons écrire alors :

$$\left[\text{Log}P\left(\frac{Ea}{RT}\right) \right]_{\text{moy}} = \frac{1}{n_i} \sum \text{Log}P\left(\frac{Eaj}{RT_i}\right) \quad (50)$$

$$\left[\text{Log}P\left(\frac{Ea}{\beta R}\right) \right]_{\text{moy}} = \frac{1}{n_i} \sum \text{Log}P\left(\frac{Eaj}{\beta_{iR}}\right) \quad (51)$$

Le tableau 17 résume les valeurs du facteur de fréquence pour les différents types d'échantillon, le calcul détaillé est présenté à l'annexe II.2.

Nature du Polymère	Nature de l'atmosphère	Facteur de fréquence s^{-1}
PVC.NCF	air	$22 \cdot 10^{-4}$
	azote	$31 \cdot 10^{-4}$
PVC.NCV	air	$12 \cdot 10^{-4}$
	azote	$27 \cdot 10^{-4}$
PVC.CPF	air	$51 \cdot 10^{-4}$
	azote	$16 \cdot 10^{-4}$
PVC.CPV	air	$21 \cdot 10^{-4}$
	azote	$14 \cdot 10^{-4}$

Tableau 17 : Résultats du calcul de facteur de fréquence pour la méthode d'OZAWA

Le choix de la loi cinétique est confirmé par l'invariabilité du facteur de fréquence [22]. Il doit être constant quelle que soit la vitesse de chauffage utilisée. D'après les résultats consignés au tableau 17, nous remarquons que le critère d'invariabilité n'est pas respecté, par conséquent la loi utilisée n'est pas convenable.

Il s'agit, pour la modélisation des paramètres cinétiques, de choisir une autre loi.

6.3 - MICROSCOPIE OPTIQUE

Il s'agit de voir le processus prédominant entre :

- la germination
- l'évolution de l'interface réactionnel

6.3.1 - Germination

Dans le cas de la germination le taux de conversion est calculé à partir du nombre de germes suivant la relation :

$$\alpha_G = \frac{N_G}{N_{G_{\max}}}$$

avec : N_G : nombre de germes à l'instant t

$N_{g_{\max}}$: nombre maximal de germes

Les conditions opératoires et les résultats de l'analyse microscopique sont données dans les tableaux 18 et 19.

Nature du polymère	Nature de l'atmosphère	Numéro de l'expérience	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Température (K)				
				$\alpha=0,1$	$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,4$	$\alpha=0,5$
PVC.NCF	Air	1	10	416	417	424	430	438
		2	20	426	424	429	435	452
		3	40	433	436	436	439	454
		4	10	422	419	428	428	435
		5	20	425	422	432	434	446
		6	40	433	436	436	444	456
	Azote	22	10	426	428	442	447	455
		23	20	438	444	450	457	467
		24	40	450	458	465	471	476
		25	10	424	433	438	443	451
26		20	441	445	448	460	467	
		27	40	448	450	455	463	473
PVC.NCV	Air	16	10	450	457	461	465	470
		17	20	465	470	473	478	485
		18	40	495	506	510	513	521
	Azote	31	10	455	457	459	462	465
		32	20	458	463	471	483	491
		33	40	468	477	483	489	498

Tableau 18 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse microscopique pour le PVC non chargé (cas de la germination)

Nature du polymère	Nature de l'atmosphère	Numéro de l'expérience	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Température (K)				
				$\alpha=0,1$	$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,4$	$\alpha=0,5$
PVC.CPF	Air	7	10	443	445	447	450	453
		8	20	485	477	468	476	476
		9	40	527	522	515	507	518
		10	10	439	438	440	448	458
		11	20	476	481	485	490	482
	12	40	533	533	536	531	533	
	Azote	28	10	365	367	368	370	372
		29	20	398	404	404	402	400
30		40	470	475	481	493	503	
PVC.CPV	Air	19	10	415	423	427	435	435
		20	20	426	434	441	452	452
		21	40	453	466	474	485	485
	Azote	34	10	420	422	423	425	426
		35	20	435	439	443	447	450
		36	40	444	452	457	461	467

Tableau 19 : conditions opératoires et résultats de l'analyse microscopique pour le PVC chargé (cas de la germination)

Ces résultats ont permis de calculer les énergies d'activation consignées dans les tableaux 20 et 21, à partir des courbes représentées en annexe II.6.

Résultats de la microscopie optique par la méthode d'OZAWA

Nature du Polymère	Nature de l'atmosphère	Taux de conversion	Energie d'activation (Kcal /mole)	Energie moyenne (Kcal /mole)
PVC.NCF	Air	0,1	32,36	33,62
		0,2	25,96	
		0,3	45,18	
		0,4	38,11	
		0,5	26,50	
	Azote	0,1	21,20	23,19
		0,2	20,95	
		0,3	24,42	
		0,4	23,49	
		0,5	25,90	
PVC.NCV	Air	0,1	13,26	12,88
		0,2	12,25	
		0,3	12,30	
		0,4	12,93	
		0,5	13,65	
	Azote	0,1	41,28	26,68
		0,2	28,63	
		0,3	25,44	
		0,4	20,76	
		0,5	17,27	

Tableau 20 : Energies d'activation par la méthode d'OZWA (cas de la germination)

Nature du Polymère	Nature de l'atmosphère	Taux de conversion	Energie d'activation (Kcal /mole)	Energie moyenne (Kcal /mole)
PVC.CPF	Air	0,1	7,17	8,12
		0,2	7,37	
		0,3	7,43	
		0,4	8,63	
		0,5	8,99	
	Azote	0,1	4,40	4,12
		0,2	4,39	
		0,3	4,23	
		0,4	3,91	
		0,5	3,67	
PVC.CPV	Air	0,1	12,99	11,97
		0,2	11,83	
		0,3	11,37	
		0,4	11,35	
		0,5	12,30	
	Azote	0,1	20,87	16,29
		0,2	17,35	
		0,3	15,43	
		0,4	14,66	
		0,5	13,16	

Tableau 21 : Energies d'activation par la méthode d'OZAWA pour la microscopie optique

Analyse statistique de la variance

	Variances	$\frac{S_2^2}{S_1^2}$	Résultats
S_1^2	8189096	1,62	1,62 < 1,93 pour $F_{1-\frac{\alpha}{2}}(7,39) = 0,90$
S_2^2	13244012		

Tableau 22 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER

	Variances	$\frac{S_2^2}{S_1^2}$	Résultats
S_1^2	143421	1,89	1,89 < 1,93 pour $F_{1-\frac{\alpha}{2}}(7,39) = 0,90$
S_2^2	270739		

Tableau 23 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER

Conclusion du test :

L'hypothèse H_0 étant vérifiée pour les deux cas, pour le PVC non chargé et le PVC chargé, ce qui veut dire que les énergies calculées sont statistiquement identiques et, dans ce cas, l'influence de la nature de l'atmosphère et le vieillissement semblent ne pas avoir d'influence sur le processus de germination.

6.3.2 - Recouvrement de l'interface réactionnel

Le taux de conversion dans le cas du recouvrement de l'interface réactionnel est calculé à partir de la surface S_G des germes à l'instant t par rapport à la surface unitaire de l'échantillon, la relation qui servira de calcul du taux de conversion est :

$$\alpha_G = \frac{S_G}{S_U}$$

avec :

- S_G : Surface totale des germes
- S_U : Surface unitaire

Les conditions opératoires ainsi que les résultats de la microscopie optique, dans le cas du renouvellement de l'interface sont présentés dans les tableaux 24 et 25.

Nature du polymère	Nature de l'atmosphère	Numéro de l'expérience	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Température (K)				
				$\alpha=0,1$	$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,4$	$\alpha=0,5$
PVC.NCF	Air	1	10	444	447	451	456	461
		2	20	448	452	459	460	466
		3	40	451	460	465	467	474
		4	10	442	448	454	458	461
		5	20	447	450	457	463	467
		6	40	455	458	463	471	475
	Azote	22	10	443	448	450	452	457
		23	20	455	458	460	464	469
		24	40	465	467	469	470	478
		25	10	442	445	449	453	455
		26	20	450	456	460	463	466
		27	40	466	470	473	476	476
PVC.NCV	Air	16	10	456	457	459	460	463
		17	20	480	483	488	493	497
		18	40	500	507	511	518	522
	Azote	31	10	470	476	481	490	498
		32	20	476	483	488	498	507
		33	40	480	491	498	508	516

Tableau 24 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse microscopique pour le PVC non chargé (cas du recouvrement de l'interface)

Nature du polymère	Nature de l'atmosphère	Numéro de l'expérience	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Température (K)				
				$\alpha=0,1$	$\alpha=0,2$	$\alpha=0,3$	$\alpha=0,4$	$\alpha=0,5$
PVC.CPF	Air	7	10	450	449	449	457	459
		8	20	472	473	486	488	493
		9	40	507	515	512	523	528
		10	10	447	459	450	463	467
		11	20	482	478	485	487	502
	12	40	514	524	526	531	533	
	Azote	28	10	383	390	394	400	408
		29	20	410	418	427	440	445
30		40	445	461	470	482	498	
PVC.CPV	Air	19	10	439	444	447	452	457
		20	20	451	453	458	463	469
		21	40	475	481	486	490	498
	Azote	34	10	436	445	451	456	456
		35	20	448	463	469	473	473
		36	40	470	481	493	500	500

Tableau 25 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse microscopique pour le PVC non chargé (cas du recouvrement de la surface)

Ces résultats ont permis de calculer les énergies d'activation consignées dans les tableaux 26 et 27, à partir des courbes représentées en annexe.

Résultats de la microscopie optique par la méthode d'OZAWA

Nature du Polymère	Nature de l'atmosphère	Degré de conversion	Energie d'activation (Kcal /mole)	Energie moyenne (Kcal /mole)
PVC.NCF	Air	0,1	50,05	41,77
		0,2	45,47	
		0,3	47,18	
		0,4	44,03	
		0,5	22,13	
	Azote	0,1	23,96	26,31
		0,2	25,60	
		0,3	26,68	
		0,4	27,55	
		0,5	27,77	
PVC.NCV	Air	0,1	14,18	12,30
		0,2	12,73	
		0,3	12,31	
		0,4	11,17	
		0,5	11,12	
	Azote	0,1	61,24	43,98
		0,2	42,88	
		0,3	38,49	
		0,4	39,32	
		0,5	37,98	

Tableau 26 : Energies d'activation par la méthode d'OZAWA pour la microscopie optique

Nature du Polymère	Nature de l'atmosphère	Degré de conversion	Energie d'activation (Kcal /mole)	Energie moyenne (Kcal /mole)
PVC.CPF	Air	0,1	9,98	9,62
		0,2	9,42	
		0,3	9,08	
		0,4	9,82	
		0,5	9,80	
	Azote	0,1	7,56	6,78
		0,2	6,94	
		0,3	6,71	
		0,4	6,47	
		0,5	6,21	
PVC.CPV	Air	0,1	15,50	14,94
		0,2	14,75	
		0,3	14,56	
		0,4	15,29	
		0,5	14,59	
	Azote	0,1	16,24	15,33
		0,2	16,37	
		0,3	14,53	
		0,4	14,12	
		0,5	15,41	

Tableau 27 : Energies d'activation par la méthode d'OZAWA pour la microscopie optique

Analyse statistique de la variance

	Variances	$\frac{S_2^2}{S_1^2}$	Résultats
S_1^2	3529702	1,07	1,07 < 1,93 pour $F_{1-\frac{\alpha}{2}}(7,39) = 0,90$
S_2^2	3768548		

Tableau 28 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER

	Variances	$\frac{S_2^2}{S_1^2}$	Résultats
S_1^2	166719	2,01	2,01 > 1,93 pour $F_{1-\frac{\alpha}{2}}(7,39) = 0,90$
S_2^2	335550		

Tableau 29 : Vérification des résultats de la méthode d'OZAWA par la loi de distribution de FISCHER

Conclusion du test :

L'hypothèse n'étant confirmée que dans le cas du PVC non chargé, donc les énergies d'activation pour le PVC chargé ne sont pas statistiquement identiques et cela montre que le perchlorate d'ammonium influe sur le processus de recouvrement de l'interface réactionnel. Ce résultat est identique à celui observé par la thermogravimétrie.

6.4 - CONCLUSION

La méthode d'estimation des paramètres cinétiques proposée par OZAWA [7], a l'avantage de faire une liaison directe entre la vitesse de chauffage et le taux de conversion et ceci permettra de mieux comprendre le processus de dégradation thermique. Deux conclusions importantes résultent de la plupart des figures représentant $\text{Log } \beta = f(1/T)$:

- * Premièrement, les courbes thermoanalytiques, pour un taux de conversion donné, sont parallèles Le décalage des droites est dû à une augmentation de la température.
- * Deuxièmement, le décalage est inversement proportionnel à l'énergie d'activation, et il est plus prononcé pour les températures élevées. En d'autres termes les pentes des droites d'iso-conversion illustrent l'influence de la température sur le processus de dégradation thermique des polymères.

Le tableau 30 regroupe toutes les valeurs des énergies d'activation calculées.

Méthodes	Echantillon	Nature de l'atmosphère	Energies d'activation (Kcal/mole)
Thermogravimétrie	PVC.NCF	air	16,79
		azote	15,94
	PVC.NCV	air	21,13
		azote	16,95
	PVC.CPF	air	8,81
		azote	26,64
	PVC.CPV	air	26,02
		azote	42,42
Germination	PVC.NCF	air	33,62
		azote	23,19
	PVC.NCV	air	12,88
		azote	26,68
	PVC.CPF	air	8,12
		azote	4,12
	PVC.CPV	air	11,97
		azote	16,29
Recouvrement de l'interface	PVC.NCF	air	41,77
		azote	26,31
	PVC.NCV	air	12,30
		azote	43,98
	PVC.CPF	air	9,62
		azote	6,78
	PVC.CPV	air	14,94
		azote	15,33

Tableau 30 : Tableau récapitulatif des valeurs des énergies d'activation par les différentes méthodes

CHAPITRE 7

MODELISATION DES PARAMETRES CINETIQUES

7.1 - INTRODUCTION	108
7.2 - MODELE	108
7.2.1 - Description cinétique	108
7.2.2 - Hypothèses	109
7.2.3 - Justification des hypothèses	110
7.2.4 - Equation du modèle	110
7.2.5 - Test du modèle	112
7.3 -CONCLUSION	113

7.1 - INTRODUCTION

Les expériences effectuées ont permis d'estimer les valeurs des paramètres cinétiques, qui varient selon les conditions opératoires. En effet plusieurs facteurs influent sur la cinétique de la dégradation thermique. Certains ont été fixés au départ, tel que le temps et la température de vieillissement du polymère, pour éviter que le modèle ne soit trop compliqué.

La méthodologie de modélisation cinétique de la réaction est basée sur les acquis de la théorie de l'état de transition. Il est possible d'identifier les principaux facteurs cinétiques qu'il convient de contrôler lors de l'expérimentation, d'obtenir la forme mathématique des lois cinétiques élémentaires et d'estimer les ordres de grandeur des paramètres qui figurent dans la loi. Ainsi, les paramètres cinétiques sont calculés grâce à l'ensemble des résultats obtenus par l'expérience, sous différentes conditions opératoires.

Dans le chapitre 2, nous avons décrit un outil de calcul permettant d'évaluer les paramètres cinétiques d'Arrhénius d'une réaction de thermodégradation, ces paramètres ont leur utilité pour d'écrire l'aspect global du processus de dégradation thermique. L'inadaptation de ces paramètres apparaît de manière flagrante au chapitre 5 où les allures des courbes présentent des formes complexes qui ne semblent pas suivre une des théories décrites au chapitre 2. Le chapitre 6 montre une fois encore que le modèle d'Arrhénius n'est pas très représentatif du processus de dégradation thermique, puisque les ordres de réaction trouvés semblent être loin de la réalité

Il nous a donc semblé indispensable de se placer à un autre niveau et de tenter de comprendre les mécanismes qui régissent ces réactions.

7.2 - MODELE

7.2.1 - Description cinétique

La théorie connue sous le nom de " théorie de MAMPEL " [51] concerne essentiellement la germination et la croissance des germes sur une surface plane. Elle est limitée à une germination au hasard sur la surface extérieure du solide. Elle a le mérite de tenir compte de façon précise des mécanismes d'ingestion de sites de germination potentielle et de recouvrement des germes en état de croissance.

Il est important de noter l'hypothèse, faite au départ, suivant laquelle les germes ne prennent naissance avec des chances égales qu'en des sites répartis au hasard sur la surface extérieure du solide originel, à raison de N_0 par unité de surface et non dans toute la matrice. N représente le nombre moyen de germes formés par unité d'aire jusqu'à l'instant t . La vitesse de formation des germes par unité de surface de l'échantillon, au temps t sera :

$$\frac{dN}{dt} = kN_0(1 - \alpha) \tag{52}$$

Le rayon r des disques représentant les germes en état de croissance sont supposés proportionnels au temps $t-t_0$ écoulé à partir de la date de naissance t_0 de chacun d'eux, soit :

$$r = G(t - t_0) \tag{53}$$

Si l'on négligeait, non pas les ingestions des sites de germination potentielle, mais le recouvrement des germes figure 56, nous aurons la relation du taux de conversion suivante:

$$\alpha = \int_0^t \pi G^2 (t - t_0)^2 \cdot kN_0 [1 - \alpha_{(t=t_0)}] dt_0 \tag{54}$$

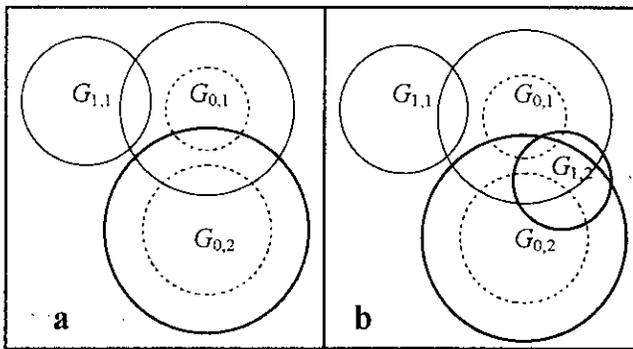


Figure 56 : Image de formation des germes

a représente l'image réelle, **b** l'image obtenue par projection de disques G_{ij} , i représente la date de naissance du germe, j le numéro dans la série. Le germe $G_{1,2}$ appelé germe fantôme, est né à l'intérieur d'un autre germe, donc il n'est pas pris en compte dans le calcul.

7.2.2 - Hypothèses

- Le film doit avoir une épaisseur unique.
- La granulométrie de l'oxydant doit être homogène.
- Les particules de perchlorate d'ammonium doivent avoir une bonne répartition au sein de la masse du polymère.
- Il faut qu'il y est absence totale de bulles gazeuses dans l'échantillon.
- Le polymère doit être chimiquement stable.

7.2.3 - Justification des hypothèses

La cinétique hétérogène comporte de nombreuses étapes élémentaires, le théorème des lenteurs énonce que le schéma global d'une réaction est dicté par l'étape ou les étapes les plus lentes. Les étapes ne sont pas forcément les mêmes en début et en cours de réaction.

- La non homogénéité dans l'épaisseur provoque une irrégularité dans l'attaque de l'échantillon, comme nous l'avons déjà montré. Plus l'épaisseur est faible et plus la conversion est rapide donc les germes vont se former de préférence sur les zones où l'épaisseur est la plus faible.
- La répartition des particules de perchlorate d'ammonium doit être homogène pour que la probabilité de décomposition ou de formation des germes soit la même en tous points de l'échantillon.
- La taille des particules de perchlorate d'ammonium doit être le plus homogène possible, puisque son influence est flagrante sur la vitesse de combustion du polymère chargé.
- Les bulles de gazeuses emprisonnées dans la masse de l'échantillon présentent des défaut qui pourront engendrer des réactions secondaires et qui ne pourront pas être contrôlées par le modèle cinétique.

7.2.4 - Equation du modèle

Etant donné que le processus de dégradation ne se fait pas en une seule étape, il serait avantageux d'utiliser le modèle d'Arrhénius corrigé par la loi cinétique représentée par l'équation (7) avec n , m et p des ordres partiels correspondant aux différentes étapes du processus de dégradation. L'équation qui servira de base pour le calcul des paramètres cinétique est représentée par l'expression suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \left[(1-\alpha)^n \cdot \alpha^m \cdot \text{Log}\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)^p \right] \quad (55)$$

Il s'agit de calculer dans un premier temps les valeurs du taux de conversion par rapport à la température, en utilisant l'algorithme représenté par la figure 57.

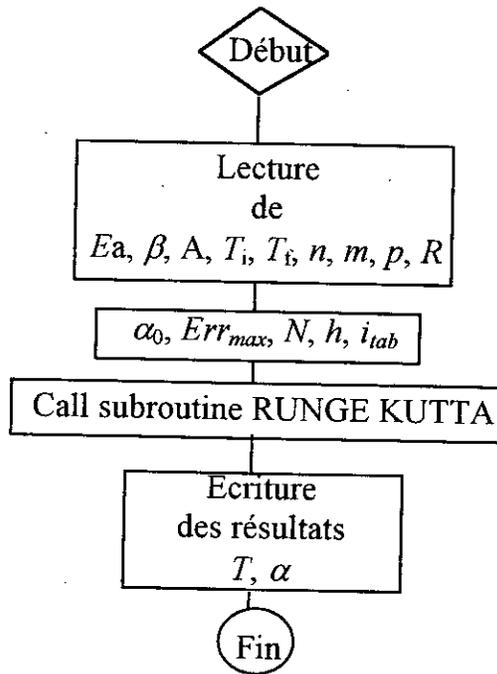


Figure 57 : Algorithme de calcul du taux de conversion en fonction de la température.

Une fois les profils du taux de conversion déterminés, le problème consiste à calculer de façon itérative l'énergie d'activation, les ordres de la réaction et le facteur préexponentiel, conformément à l'algorithme de la figure 58.

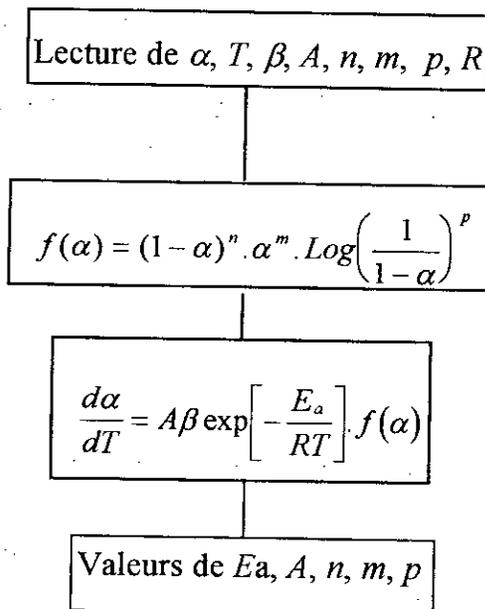


Figure 58 : Algorithme de calcul des paramètres cinétiques

7.2.5 - Test du modèle

Des tests ont été effectués pour estimer la sensibilité du modèle, les figures 59 et 60 représentent les courbes expérimentales et les courbes calculées à partir du modèle pour le PVC frais et le PVC vieilli.

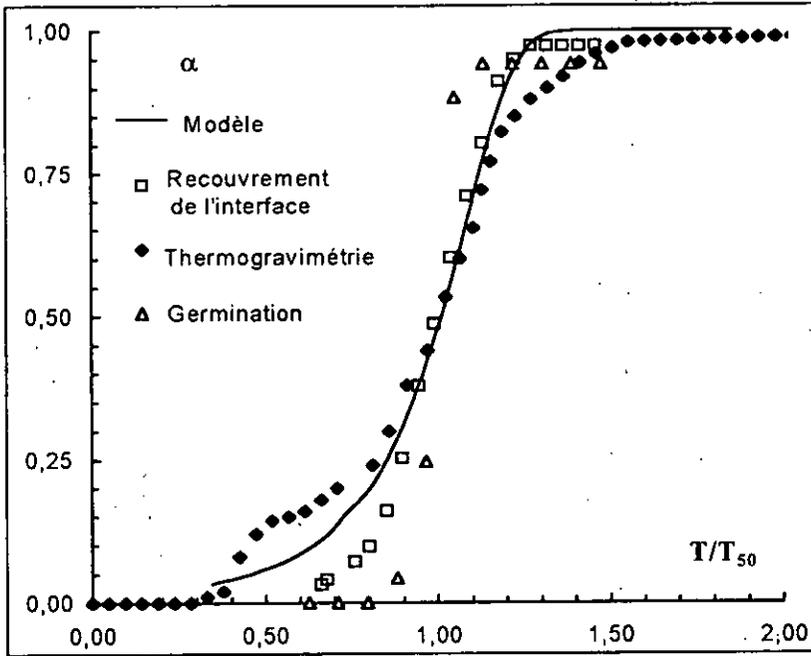


Figure 59 : Test de sensibilité du modèle sur le PVC frais non chargé

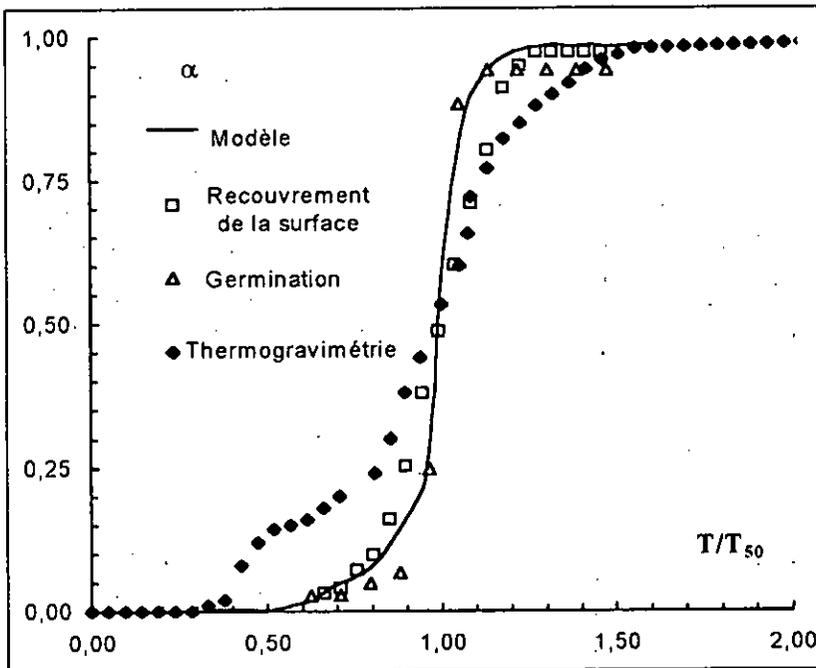


Figure 60 : Test de sensibilité du modèle sur le PVC vieilli non chargé

Résultats

Les résultats expérimentaux comparés au modèle sont représentés tableau 31.

PVC frais non chargé					
	OZAWA Thermogravimétrie	FREEMAN et CARROLL Thermogravimétrie	OZAWA Germination	Ozawa renouvellement de l'interface	Modèle
E_a (Kcal/mole)	16,79	7,85	33,62	41,77	18
n	-	-	-	-	1
m	-	-	-	-	0,1
p	-	-	-	-	2
$A(s^{-1})$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	$1,5 \cdot 10^{-2}$
PVC vieilli non chargé					
	OZAWA Thermogravimétrie	FREEMAN et CARROLL Thermogravimétrie	OZAWA Germination	Ozawa renouvellement de l'interface	Modèle
E_a (Kcal/mole)	21,13	20,08	12,88	12,30	20
n	-	-	-	-	1
m	-	-	-	-	0,1
p	-	-	-	-	2
$A(s^{-1})$	-	-	-	-	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Tableau 31 : Données du modèle

7.3 -CONCLUSION

La superposition des courbes expérimentales avec le modèle nous permet de tirer certaines conclusions quant à la sensibilité du modèle. Comme nous le constatons, le modèle ne représente pas exactement les expériences. Les résultats, dans le cas du PVC non chargé semblent représentatifs dans la zone où le taux de conversion est compris entre 0,2 et 0,8. Ceci est confirmé par les valeurs des énergies d'activation qui sont très rapprochées, tableau 31. Dans le cas du PVC vieilli un léger décalage est observé dans le cas de la thermogravimétrie. En ce qui concerne la microscopie optique les résultats sont assez bons.

Dans le cas du PVC chargé, le modèle ne converge pas et cela est dû à la loi cinétique qui, dans ce cas, ne représente pas exactement le processus de dégradation thermique.

Le modèle reste à parfaire et cela pourrait se réaliser avec le choix d'une loi cinétique convenable pour chaque méthode et par une étude approfondie de l'influence sur le modèle des paramètres cinétiques qui gouvernent cette loi.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Une recherche bibliographique sur les méthodes d'investigation des paramètres cinétiques a permis de mettre en relief les inconvénients d'une méthode classique comme la thermogravimétrie. Dans les systèmes hétérogènes gaz-solide en particulier, l'espace réactionnel est souvent limité à une interface, le second est difficilement accessible, d'où la difficulté d'éviter le gradient de concentration. Les réactions ont parfois des effets thermiques très importants, nous devons donc craindre également l'installation du gradient de température. D'autres problèmes sont à signaler quant à la conception de l'appareillage, à savoir la position des thermocouples par rapport à l'échantillon, l'emplacement de ce dernier par rapport à la paroi chauffante etc...

A ceux là est venu s'ajouter l'indisponibilité de l'analyse thermique différentielle qui aurait permis la mesure de la variation des échanges thermiques entre l'échantillon et un étalon inerte de même forme.

Malgré cela, la comparaison des résultats de la microscopie à ceux de la thermogravimétrie montrent des analogies assez intéressantes, nous citerons comme exemple l'influence de l'épaisseur de l'échantillon, l'influence de la vitesse de chauffage et du vieillissement.

Les méthodes de calcul des paramètres cinétiques sont très nombreuses et les valeurs calculées sont généralement très variables selon les conditions opératoires. En effet plusieurs facteurs influent sur la cinétique de la dégradation thermique. Certains paramètres ont été fixés au départ, tels que le temps de vieillissement du polymère pour les besoins de la modélisation. Les principaux résultats obtenus sont :

- En l'absence de vieillissement et de perchlorate d'ammonium et en présence d'air, le processus le plus lent semble être l'évolution de l'interface réactionnel.

- En l'absence de vieillissement et en présence de perchlorate d'ammonium et d'air, c'est le processus de germination qui domine.

- En présence de vieillissement avec ou sans perchlorate d'ammonium et en présence d'air le processus de dégradation est une réaction chimique en phase gazeuse.

- En l'absence de vieillissement et avec ou sans perchlorate d'ammonium et en présence d'azote le processus le plus lent est la réaction chimique en phase gazeuse.

- En présence de vieillissement et de perchlorate d'ammonium et en présence d'air c'est le processus de germination qui domine.

- En présence de vieillissement et de perchlorate d'ammonium et en présence d'azote c'est le processus d'une réaction en phase gazeuse.

La détermination des énergies d'activation et du facteur de fréquence a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La loi cinétique utilisée pour le calcul des paramètres cinétiques n'est pas convenable, puisque le facteur de fréquence est variable.
- Dans le cas du PVC chargé, les paramètres cités plus haut semblent avoir une influence sur le processus de dégradation.

Malgré la complexité du processus de dégradation, il nous a été possible de corréler le taux de conversion avec l'expérience, pour le PVC non chargé. Les résultats sont satisfaisants. Pour le PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4 les résultats du modèle sont loin de la réalité. Le problème serait lié au choix de la loi cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - ALLEN H.C., CLARKE F.W.,
"Sur l'utilisation de tetraalkyltitanates dans les propergols thermoplastiques",
US Army, Brevet américain; N° 4 p. 597-924 du 01 07 1986.
- [2] - JELLINEK H.H.G.,
"Degradation and stabilisation of polymers", tome 1,
Edition Elsevier 1983.
- [3] - J. QUINCHON, J. TRANCHANT, E. COHEN-NIR ;
"Les poudres, propergols et explosifs"; tome 4 ; les propergols;
Edition Lavoisier TEC et DOC 1991.
- [4] - KENNETH K. KUO,
" Principles of combustion"
Edition Wiley. p. 742-750. 1986
- [5] - SEGAL E., FATU D.,
"Some variants of the FREEMAN and CARROLL method",
Journal of Thermal Analysis, vol. 9, p.65-69, 1976.
- [6] - SESTAK J. ;
"Non isothermal kinetics",
Thermal Analysis, vol. 2 ,Proceeding Third Icta Davos, p. 3-30. 1971.
- [7] - ORSI F. ;
"Estimation of the activation energy on the basis of thermal curves by
OZAWA's method", *Departement of biochemistry and Food Technology*,
received, December, 11, 1974.
- [8] - BLAZEJOWSKI J.,
"Remarks on the description of reaction kinetic under non isothermal
conditions", *Thermochimica Acta*, vol. 76, 1984, p. 359-372.
- [9] - COATS A. W., REDFERN J. P.,
Nature (LONDON), vol 201, p.68.
- [10] - REICH L., STILVA S.S.,
"Kinetic parameters from thermogravimetric curves",
Thermochimica Acta, vol. 24, p. 9-16, 1978
- [11] - URBANOVICI E., SEGAL E.,
"An attempt of new classification of the methods used to evaluate non
isothermal kinetic parameters", *Thermochimica Acta*, vol. 94, p. 409-410, 1985.

- [12] - URBANOVICI E., SEGAL E.,
"Evaluation of the non isothermal kinetic parameters of heterogeneous solid-gas decomposition with the help of integral method", *Thermochimica Acta*, vol. 80, p. 379-382, 1984.
- [13] - URBANOVICI E., SEGAL E.,
"Integral method of data kinetic evaluation", *Thermochimica Acta*, vol. 78, p. 441-444, 1984.
- [14] - URBANOVICI E., SEGAL E., A
"new integral method of non isothermal kinetic data", *Thermochimica Acta*, vol. 80, p. 389-393, 1984.
- [15] - DOYLE C. D., *Jour. Polym. Sci.* 6, 639, 1962.
- [16] - EYRAUD C., CROMENBERGER M., CONIAT M.;
"Thermogravimétrie". *Techniques de l'Ingénieur*, 1984.
- [17] - HOUSE J. E.,
"Numerical solution of non isothermal rate equation and analysis of solutions by the REICH-STILVA method", *Thermochimica Acta*, vol. 55, p. 241-247, 1982.
- [18] - HOUSE J. E.,
"A general iterative method for kinetic data evaluation", *Thermochimica Acta*, vol. 57, p. 47-55, 1982.
- [19] - ROCK R.,
"Determination of kinetic parameters from thermogravimetric data", *Thermochimica Acta*, vol. 24, p. 182-185, 1978.
- [20] - MACIEJEWSKI M.,
"Thermal analysis and kinetic concept of solid state reactions", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 33, p. 1269-1277, 1988.
- [21] - CRIADO J.M.et ORTEGA A.,
"Remarks on the discrimination of the kinetics of solid state reactions from a single non-isothermal trace", *Journal of Thermal Analysis*, vol.22, p.1225-1236, 1984.
- [22] - SOMASEKHARAN K.N., KALPAGAN V.,
"A criterion for determining the mechanism of solid state reaction from TG data-constancy of the preexponential factor", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 34, p. 777-781, 1988.

- [23] - GORBACHEV V.M.,
"The problem of identifying an adequate kinetic equation for a chemical transformation in thermal analysis", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 23, p. 161-166, 1982.
- [24] - MERZHANOV A.G., ABRAMOV V.G.,
"Thermal explosion of explosives and propellants", *Propellants and explosives*, N°6, p. 130-148, 1981.
- [25] - BARRET P.,
"Thermogravimétrie et méthodes associées en cinétique chimique", *Actualité Chimique*, Janvier 1977.
- [26] - DELMON B.,
"Introduction à la cinétique hétérogène", *Ed. Technip*, 1969.
- [27] - EYRAUD C., ESCOUBES M., ROBENS E.,
"Thermogravimétrie", *Techniques de l'ingénieur*, N° 1260, p. 1-10, 1995.
- [28] - COSTER M.,
"Introduction aux traitements et à l'analyse des images de structures microscopiques", la mesure par l'image N° 24, Volume 7, p. 9 - 16.
Ed. Lavoisier Technique et Documentation, Paris 1993.
- [29] - BEUGNIES A.,
"Microscopie des milieux cristallins", *DUNOD* Paris 1969.
- [30] - ARNOLD M.,
"Microscopie optique", *Techniques de l'Ingénieur*, N° 860 p. 1-20 1995.
- [31] - ROBLIN G.,
"Microscopie micromesures", *Techniques de l'Ingénieur*, N° 6711 1-18, 1995.
- [32] - SOUCHIER C.,
"Analyse d'images", *Techniques de l'Ingénieur*, N° 855 1- 15, 1995.
- [33] - AMRANI B., SLIMANI O.,
"Suivi de la décomposition de polymères par traitement d'images",
Projet de fin d'études, ENITA 1995.
- [34] - A. BENAHMED
"Etude de la dégradation du PVC chargé au perchlorate d'ammonium par microscopie optique", *Projet de fin d'études*, ENITA 1996.
- [35] - BIRCUMHAW L.L. and NEWMAN B.,
Prc. Royal Soc. LANDON ; A 227, p. 115 , 1954.

- [36] - POWLING J.,
"Experiments relating to the combustion of ammonium perchlorate based propellants" *Symposium (International) on Combustion, The combustion Institute*, 1965 England.
- [37] - [11] P. W. M. JACOBS et A RUSSELL-JONES "The thermal decomposition and ignition of mixtures of ammonium perchlorate + copper chromite" *Eighth Symposium (International) on combustion*, p.682, Williams and Wilkins, 1962.
- [38] - VERDU J.,
"Vieillessement chimique" *Techniques de l'Ingénieur*, A 3151 année 1995.
- [39] - COWIE J. M. G.,
"Polymers chemistry and physics of modern materials" ;
Intertext books, London, 1974.
- [40] - CHAMPETIER G.,
"Chimie macromoléculaire (2)", *Ed. Herman* ; Paris 1972.
- [41] - IWAMA M. and KAMADA K.,
"Polymer Handbook" IV - 1 ; IV - 5 ; J. BRANDRUP and E. H. IMMERGUT ;
Edition. Wiley Interscience. New York 1975.
- [42] - KOLINSKY M., RYSKA M., BOHDANECKY M., KRATCHOVIL ,
SOLC K. and LIM D.,
Jour. Polymer. Sci., part C - 16 ; 485 ; 1967.
- [43] - BOHDANECKY M., SOLC K., KRATCHOVIL P., KOLINSKY M.,
RYSKA M., and LIM D.,
Jour. Polymer. Sci., part A - 2 - 5 ; 313 ; 1967.
- [44] - A. DAVNAS et coll.,
"Technologie des propergols solides" ; *Ed. MASSON*, Paris 1989.
- [45] - EDITH A. TURI
"Thermal characterisation of polymeric materials" *Edition Academic Press*,
p308 USA, 1981
- [46] - MELOUANI B., BENBARKAT A.
"Etude de cinétique de dégradation thermique du PVC chargé de NH_4ClO_4 , par thermogravimétrie"
1er Colloque sur l'Elaboration et la caractérisation des Matériaux, ELACAM
96, 4-5 juin 1996, Mostaganem.
- [47] - MELOUANI B., BENBARKAT A.
"Etude de la dégradation thermique du PVC chargé de NH_4ClO_4 ", *1er Congrès*
Algérien de Génie de Procédés (GAGEP), 24-26 décembre 1996, Alger.

- [48] - BELHADJ B. et AIDI A., MELOUANI B., BENBARKAT A.,
" Etude de la dégradation thermique du PVC chargé au perchlorate
d'ammonium", *Projet de fin d'études*, ENITA 1995.
- [49] - B. MELOUANI, A. BENBARKAT
"Etude cinétique de dégradation thermique du PVC chargé de NH_4ClO_4 , par
microscopie optique" Premier Colloque Franco-Libanais sur les sciences des
matériaux, 10-13 octobre 1996, Beyrouth.
- [50] - HIMMELBLAU, D. M.,
"Process Analysis by Statistical Methods", *Edition John Wiley*, New York, 1970
- [51] MAMPEL K.L.,
Phys. Chem. A 187, 1940.

ANNEXE I

Tableau 32 : Conditions opératoires de la microscopie optique

EXP N°	NATURE DU PVC	% DE PA	EPAISSEUR (mm)	VITESSE DE CHAUFFAGE (°C/mn)	NATURE DE L'ATMOSPHERE
1	PVC NCF	0	0,07	10	Air
2	PVC NCF	0	0,07	20	Air
3	PVC NCF	0	0,07	40	Air
4	PVC NCF	0	0,25	10	Air
5	PVC NCF	0	0,25	20	Air
6	PVC NCF	0	0,25	40	Air
7	PVC CPF	4	0,25	10	Air
8	PVC CPF	4	0,25	20	Air
9	PVC CPF	4	0,25	40	Air
10	PVC CPF	4	0,15	10	Air
11	PVC CPF	4	0,15	20	Air
12	PVC CPF	4	0,15	40	Air
13	PVC CPF	10	0,23	10	Air
14	PVC CPF	10	0,23	20	Air
15	PVC CPF	10	0,23	40	Air
16	PVC VNC	0	0,22	10	Air
17	PVC VNC	0	0,22	20	Air
18	PVC VNC	0	0,22	40	Air
19	PVC VCP	4	0,25	10	Air
20	PVC VCP	4	0,25	20	Air
21	PVC VCP	4	0,25	40	Air
22	PVC FNC	0	0,07	10	Azote
23	PVC FNC	0	0,07	20	Azote
24	PVC FNC	0	0,07	40	Azote
25	PVC FNC	0	0,25	10	Azote
26	PVC FNC	0	0,25	20	Azote
27	PVC FNC	0	0,25	40	Azote
28	PVC FCP	4	0,25	10	Azote
29	PVC FCP	4	0,25	20	Azote
30	PVC FCP	4	0,25	40	Azote
31	PVC VNC	0	0,22	10	Azote
32	PVC VNC	0	0,22	20	Azote
33	PVC VNC	0	0,22	40	Azote
34	PVC VCP	4	0,25	10	Azote
35	PVC VCP	4	0,25	20	Azote
36	PVC VCP	4	0,25	40	Azote

Tableau 32 : Conditions opératoires la thermogravimétrie

N° de l'essai	Nature de l'échantillon	Masse (g)	Epaisseur du film (mm)	Nature de l'atmosphère	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Pression (atm)	% de NH ₄ ClO ₄
1	PVC.NCF	0,0401	0,67	air	31,70	1	00
2	PVC.NCF	0,0401	0,67	air	31,70	1	00
6	PVC.NCF	0,0853	0,52	air	11,00	1	00
8	PVC.NCF	0,0897	0,67	air	08,20	1	00
11	PVC.NCF	0,0350	0,52	air	03,20	1	00
13	PVC.NCF	0,0354	0,55	air	05,20	1	00
14	PVC.NCF	0,0341	0,51	air	07,70	1	00
15	PVC.NCF	0,0340	0,64	air	09,60	1	00
16	PVC.CPF	0,0300	0,71	air	08,40	1	04
23	PVC.CPF	0,0250	0,48	air	04,20	1	04
25	PVC.CPF	0,0394	0,53	air	11,60	1	04
27	PVC.CPF	0,0380	0,67	air	10,00	1	04
29	PVC.CPF	0,0300	0,42	air	08,80	1	04
31	PVC.NCF	0,0385	0,63	air	10,80	1	00
32	PVC.NCF	0,0408	0,64	air	16,20	1	00
33	PVC.CPF	0,0300	0,42	air	08,60	1	10
34	PVC.NCF	0,0381	0,62	air	20,00	1	00
35	PVC.CPF	0,0300	0,42	air	08,60	1	20
36	PVC.NCF	0,0385	0,63	air	16,40	1	00
38	PVC.NCF	0,0420	0,72	air	10,70	1	00
44	PVC.CPF	0,0282	0,73	air	14,80	1	04
45	PVC.CPF	0,0306	0,64	air	06,40	1	04
46	PVC.CPF	0,0307	0,65	air	17,10	1	04
47	PVC.CPF	0,0359	0,64	air	23,40	1	04
48	PVC.CPF	0,0300	0,42	air	08,60	1	40
51	PVC.CPF	0,0300	0,42	air	08,60	1	30
52	PVC.NCF	0,0310	0,54	azote	10,30	1	00
53	PVC.NCF	0,0347	0,60	azote	20,80	1	00
54	PVC.NCF	0,0388	0,65	azote	07,00	1	00
55	PVC.NCF	0,0402	0,72	azote	24,80	1	00
56	PVC.NCF	0,0356	0,53	azote	03,10	1	00
57	PVC.NCF	0,0408	0,64	azote	16,20	1	00
58	PVC.CPF	0,0360	0,63	azote	23,40	1	04
59	PVC.CPF	0,0342	0,76	azote	09,50	1	04
60	PVC.CPF	0,0304	0,56	azote	10,70	1	04
61	PVC.CPF	0,0382	0,76	azote	15,80	1	04
62	PVC.CPF	0,0396	0,57	azote	04,00	1	04
63	PVC.CPF	0,0374	0,78	azote	08,40	1	04
64	PNV.NCV	0,0328	0,56	air	05,30	1	00
65	PNV.NCV	0,0328	0,54	air	15,60	1	00
66	PNV.NCV	0,0320	0,60	air	21,40	1	00
67	PNV.NCV	0,0336	0,59	air	06,30	1	00
68	PNV.NCV	0,0385	0,63	air	16,40	1	00
69	PNV.NCV	0,0300	0,42	air	08,40	1	00
70	PNV.NCV	0,0322	0,64	air	07,40	1	00
71	PNV.NCV	0,0345	0,59	azote	10,40	1	00
72	PNV.NCV	0,0324	0,54	azote	20,60	1	00
74	PNV.NCV	0,0322	0,65	azote	08,10	1	00
75	PNV.NCV	0,0340	0,70	azote	24,50	1	00
76	PNV.NCV	0,0314	0,49	azote	10,50	1	00
77	PNV.NCV	0,0331	0,63	azote	05,10	1	00
78	PNV.NCV	0,0320	0,48	azote	15,50	1	00
79	PVC.CPV	0,0345	0,65	air	09,40	1	04
80	PVC.CPV	0,0357	0,56	air	05,40	1	04
81	PVC.CPV	0,0360	0,67	air	21,80	1	04
83	PVC.CPV	0,0379	0,76	air	10,40	1	04
84	PVC.CPV	0,0356	0,64	air	23,50	1	04
85	PVC.CPV	0,0380	0,75	air	15,20	1	04
86	PVC.CPV	0,0362	0,65	azote	04,90	1	04
87	PVC.CPV	0,0370	0,78	azote	32,90	1	04
88	PVC.CPV	0,0360	0,79	azote	16,90	1	04
89	PVC.CPV	0,0340	0,58	azote	07,70	1	04
90	PVC.CPV	0,0274	0,51	azote	20,70	1	04
95	PVC.NCF	0,0300	0,42	air	08,60	1	00
97	PVC.NCF	0,0385	0,22	air	16,40	1	00

ANNEXE II

ANNEXE II.1

Echantillon	α	a	b	r^2	S^2	P_i	VAR(a)	VAR(b)
PVCNCF air	0,1	11,414	-4433,9	0,9271	0,0053	9	0,20	45 289
	0,2	13,268	-6718,4	0,925	0,0056	9	0,30	110 308
	0,3	16,181	-8883,7	0,9294	0,0050	9	0,42	170 083
	0,4	20,936	-12177	0,9096	0,0082	9	1,24	523 852
	0,5	17,330	-10026	0,9254	0,0056	9	0,55	242 902
PVCNCF azote	0,1	14,141	-5800,8	0,9655	0,0012	6	0,06	13 935
	0,2	9,5391	-4151	0,9542	0,0021	6	0,04	12 724
	0,3	13,764	-7159,4	0,9648	0,0012	6	0,06	22 112
	0,4	20,001	-11464	0,9350	0,0042	6	0,47	199 505
	0,5	19,812	-11526	0,9466	0,0029	6	0,31	134 423
PVCNCV air	0,1	11,059	-4338,5	0,9407	0,0035	7	0,16	38 710
	0,2	14,277	-7067,9	0,9248	0,0057	7	0,48	168 048
	0,3	47,604	-30098	0,9267	0,0054	7	6,54	2 889 655
	0,4	33,600	-21379	0,9315	0,0047	7	2,71	1 266 749
	0,5	80,731	-54218	0,9352	0,0042	7	15,19	7 262 063
PVCNCV azote	0,1	11,421	-4557,7	0,9509	0,0024	7	0,11	29 382
	0,2	12,94	-6478,2	0,9684	0,0010	7	0,06	24 150
	0,3	15,36	-5441,4	0,9625	0,0014	7	0,14	59 487
	0,4	17,975	-10390	0,9204	0,0063	7	0,92	414 729
	0,5	21,298	-12694	0,9918	0,0001	7	0,01	6 079
PVCCPF air	0,1	10,424	-3969,1	0,9611	0,0015	9	0,05	11 369
	0,2	7,5792	-3268,2	0,9121	0,0077	9	0,11	41 476
	0,3	10,983	-5808,2	0,9674	0,0011	9	0,04	16 986
	0,4	9,7953	-5087,3	0,9268	0,0054	9	0,15	68 584
	0,5	8,1152	-4038,6	0,9331	0,0045	9	0,07	35 858
PVCCPF azote	0,1	15,359	-6255,6	0,9332	0,0045	6	0,45	103 697
	0,2	22,699	-12990	0,9486	0,0026	6	0,64	261 673
	0,3	26,121	-16314	0,9245	0,0057	6	0,66	317 533
	0,4	25,471	-16217	0,9437	0,0032	6	1,00	490 033
	0,5	23,712	-15255	0,9664	0,0011	6	0,29	150 062
PVCCPV air	0,1	22,205	-9443	0,9601	0,0016	6	0,41	93 660
	0,2	25,331	-14209	0,9541	0,0021	6	0,73	283 141
	0,3	22,752	-14199	0,9725	0,0008	6	0,21	102 774
	0,4	24,683	-15961	0,9015	0,0097	6	3,42	1 776 766
	0,5	18,424	-11683	0,9475	0,0028	6	0,47	253 921
PVCCPV azote	0,1	29,487	-12710	0,9533	0,0022	5	0,69	153 698
	0,2	20,601	-10180	0,9688	0,0010	5	0,14	43 850
	0,3	41,076	-25878	0,9294	0,0050	5	3,40	1 538 492
	0,4	48,026	-31140	0,9200	0,0064	5	6,06	2 847 688
	0,5	41,144	-26838	0,9554	0,0020	5	1,29	625 126

Tableau 33 : Analyse de la variance pour la méthode d'OZAWA
(cas de la thermogravimétrie)

ANNEXE II.2

Nature du Polymère	Nature de l'atmosphère	Degré de conversion	$\text{Log}P(Ea/RT)$	$\text{Log}(Ea/\beta R)$	$\text{Log}A$	A	$A_{\text{moy}} (s^{-1})$
PVC.NCF	Air	0,1	2,22	3,85	-8,3123	0,000245471	$22 \cdot 10^{-4}$
		0,2	2,40	4,08	-7,9775	0,000343085	
		0,3	2,64	4,12	-7,7877	0,000414788	
		0,4	2,93	4,14	-7,7442	0,000433267	
		0,5	2,71	4,16	-7,2443	0,000714224	
	Azote	0,1	2,46	3,59	-8,2991	0,000248752	$31 \cdot 10^{-4}$
		0,2	1,96	3,76	-7,2139	0,000736290	
		0,3	2,40	3,86	-7,2900	0,000682317	
		0,4	2,87	3,86	-7,4013	0,000610432	
		0,5	2,86	3,88	-7,1014	0,000823964	
PVC.NCV	Air	0,1	2,16	3,77	-8,1798	0,000280269	$12 \cdot 10^{-4}$
		0,2	2,48	3,94	-7,9172	0,000364436	
		0,3	3,81	4,05	-8,8972	0,000136765	
		0,4	3,44	4,08	-8,1961	0,000275735	
		0,5	4,36	4,09	-8,8215	0,000147534	
	Azote	0,1	2,19	3,63	-8,0705	0,000312641	$27 \cdot 10^{-4}$
		0,2	2,32	3,85	-7,6711	0,000466124	
		0,3	2,55	3,89	-7,4786	0,000565049	
		0,4	2,74	3,90	-7,3152	0,000665363	
		0,5	2,93	3,91	-7,2104	0,000738884	
PVC.CPF	Air	0,1	2,09	3,75	-8,0852	0,000308057	$50 \cdot 10^{-4}$
		0,2	1,65	3,99	-7,1395	0,000793176	
		0,3	2,15	4,06	-7,2460	0,000713012	
		0,4	2,01	4,08	-6,7545	0,001165606	
		0,5	1,75	4,10	-6,2177	0,001993798	
	Azote	0,1	2,56	3,69	-8,5092	0,000201604	$16 \cdot 10^{-4}$
		0,2	3,01	3,98	-8,4894	0,000205631	
		0,3	3,17	4,05	-8,2484	0,000261669	
		0,4	3,14	4,07	-7,8830	0,000377085	
		0,5	3,06	4,09	-7,5167	0,000543916	
PVC.CPV	Air	0,1	2,97	3,52	-8,7444	0,000159357	$20 \cdot 10^{-4}$
		0,2	3,12	3,78	-8,4026	0,000224285	
		0,3	3,00	3,90	-7,9329	0,000358753	
		0,4	3,10	3,92	-7,6906	0,000457091	
		0,5	2,76	3,95	-7,0734	0,000847376	
	Azote	0,1	3,29	3,35	-8,8897	0,000137799	$14 \cdot 10^{-4}$
		0,2	2,89	3,53	-7,9176	0,000364265	
		0,3	3,65	3,70	-7,9176	0,000229071	
		0,4	3,81	3,72	-8,2074	0,000272616	
		0,5	3,65	3,74	-7,7535	0,000429223	

Tableau 34 : Résultats du calcul de facteur de fréquence pour la méthode d'OZAWA

ANNEXE II.3

Nature du polymère	Nature de l'atmosphère	Numéro de l'expérience	$\alpha = 0,1$		$\alpha = 0,2$		$\alpha = 0,3$		$\alpha = 0,4$		$\alpha = 0,5$	
			$d\alpha/dt$ 10^{-4}	T (K)								
PVC.NCF	Air	6	2,92	490	3,50	647	9,83	656	11,80	632	12,63	664
		8	3,93	494	2,40	626	8,80	652	8,17	595	12,42	654
		11	0,83	428	0,27	598	5,75	616	4,45	554	10,56	625
		13	2,03	460	0,90	616	7,04	635	8,00	581	12,00	646
		14	2,15	475	0,82	616	8,13	642	9,00	607	11,85	652
		31	3,67	490	2,15	641	8,90	649	10,77	609	13,50	663
		32	4,47	508	3,35	660	9,73	663	13,70	635	14,03	685
		34	5,18	519	4,67	674	10,46	678	16,00	642	15,06	705
	38	3,26	484	1,44	624	9,11	652	15,07	667	14,34	680	
	52	5,37	488	4,05	569	8,51	628	14,56	639	17,43	649	
	53	6,66	525	6,20	645	8,64	663	18,51	674	16,59	684	
	54	5,21	469	3,47	530	7,11	605	14,00	636	15,62	649	
	55	7,03	534	5,29	645	10,01	664	17,33	676	14,21	690	
	56	4,38	453	2,33	507	5,45	567	12,85	612	15,24	620	
57	6,43	506	5,09	625	9,75	667	17,77	677	19,03	686		
PVC.NCV	Air	64	0,95	455	0,50	553	5,61	654	7,84	667	5,19	684
		65	3,04	518	3,60	617	6,60	671	8,77	693	5,34	695
		66	4,34	532	3,50	617	6,51	676	8,93	695	5,43	697
		67	1,44	473	0,90	571	5,80	657	7,90	675	5,25	689
		68	4,81	534	4,37	619	6,23	669	8,77	697	5,47	696
		69	2,04	487	1,44	588	6,14	664	8,43	684	5,33	691
		70	2,42	491	1,92	583	6,00	663	7,96	676	4,95	689
		71	2,03	499	2,60	614	4,29	661	7,89	672	5,84	669
	72	4,30	540	4,64	655	6,09	697	8,98	699	6,52	694	
	74	1,52	493	2,00	592	3,78	651	7,70	662	5,53	664	
	75	5,41	564	4,88	657	6,21	696	9,38	698	6,83	702	
	76	1,70	496	3,42	622	3,52	651	7,42	662	5,59	671	
	77	0,49	472	1,18	572	2,86	620	6,89	634	5,06	644	
	78	2,66	516	3,79	634	5,03	674	8,36	672	6,15	682	
Azote	72	4,30	540	4,64	655	6,09	697	8,98	699	6,52	694	
	74	1,52	493	2,00	592	3,78	651	7,70	662	5,53	664	
	75	5,41	564	4,88	657	6,21	696	9,38	698	6,83	702	
	76	1,70	496	3,42	622	3,52	651	7,42	662	5,59	671	
	77	0,49	472	1,18	572	2,86	620	6,89	634	5,06	644	
	78	2,66	516	3,79	634	5,03	674	8,36	672	6,15	682	

Tableau 35 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le PVC non chargé.

ANNEXE II.4

Nature du polymère	Nature de l'atmosphère	Numéro de l'expérience	$\alpha = 0,1$		$\alpha = 0,2$		$\alpha = 0,3$		$\alpha = 0,4$		$\alpha = 0,5$	
			$d\alpha/dt$ 10^{+4}	T (K)	$d\alpha/dt$ t 10^{+4}	T (K)	$d\alpha/dt$ t 10^{+4}	T (K)	$d\alpha/dt$ t 10^{+4}	T (K)	$d\alpha/dt$ t 10^{+4}	T (K)
PVC.CPF	Air	16	3,01	469	2,63	575	5,50	664	6,45	679	3,14	687
		23	0,88	445	1,37	531	4,13	607	3,45	598	0,87	610
		25	3,91	502	5,00	632	5,62	668	5,79	679	4,55	703
		27	3,08	485	4,55	615	5,79	673	5,44	685	4,44	692
		29	2,30	476	5,26	632	6,00	653	5,79	665	4,13	674
		44	4,62	520	5,28	674	6,49	695	7,07	708	6,07	721
		45	1,43	471	3,22	592	5,00	646	5,37	663	2,93	660
		46	5,22	526	5,67	676	6,86	709	7,40	726	6,12	739
		47	5,10	540	1,36	726	8,56	748	6,52	758	4,02	847
	Azote	58	6,80	519	5,80	662	12,13	706	11,8	720	11,22	741
		59	3,54	474	4,29	637	9,77	684	9,81	695	9,10	706
		60	4,36	480	4,80	634	11,52	695	10,58	705	10,19	714
		61	4,80	487	5,80	657	10,64	693	11,35	720	10,97	733
		62	1,80	452	3,00	613	8,45	658	8,90	674	7,58	687
63		3,18	476	3,67	628	9,73	682	9,61	695	8,94	705	
PVC.CPV	Air	79	2,48	473	1,24	620	3,40	694	6,86	719	7,80	733
		80	1,68	462	0,29	599	2,27	676	5,09	691	5,37	694
		81	6,27	498	2,36	634	5,00	719	8,20	733	9,40	759
		83	3,87	476	1,55	620	3,89	691	7,67	720	6,56	729
		84	5,80	494	3,60	642	6,28	725	8,90	740	10,30	762
		85	3,17	480	2,00	628	5,50	712	7,00	724	8,13	740
	Azote	86	4,24	456	5,38	533	7,56	654	12,33	672	11,96	680
		87	6,88	491	8,70	595	9,83	686	14,40	699	13,82	713
		88	5,53	472	7,90	575	9,87	681	13,71	693	13,61	704
		89	4,66	466	6,42	554	8,33	666	12,48	677	12,53	685
90		6,35	480	7,47	574	8,65	676	13,09	687	13,51	700	

Tableau 36 : Conditions opératoires et résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le PVC chargé de 4% de NH_4ClO_4

ANNEXE II.5

Echantillon	α	a	b	r^2	S^2	P_i	$VAR(a)$	$VAR(b)$
PVCNCF air	0,1	19,59	-4499,6	0,9653	0,0012	9	0,04	10 261
	0,2	32,009	-14117	0,8617	0,0191	9	1,70	679 519
	0,3	18,022	-4327,2	0,9337	0,0044	9	0,75	313 509
	0,4	18,269	-4126	0,9259	0,0055	9	0,21	79 063
	0,5	14,799	-2012	0,9407	0,0035	9	0,35	153 484
PVCNCF azote	0,1	13,702	-1353,4	0,9606	0,0016	6	0,07	18 175
	0,2	13,88	-1881,5	0,9311	0,0047	6	0,09	28 796
	0,3	14,608	-2084,8	0,9376	0,0039	6	0,18	69 490
	0,4	12,931	-663,4	0,9391	0,0037	6	0,41	175 131
	0,5	12,675	-437,89	0,945	0,0030	6	0,33	142 599
PVCNCV air	0,1	19,499	-4683	0,9786	0,0005	7	0,02	5 041
	0,2	27,645	-10549	0,9644	0,0013	7	0,11	37 662
	0,3	15,837	-3201,4	0,921	0,0062	7	7,60	3 356 543
	0,4	14,527	-2182,8	0,942	0,0034	7	3,30	1 552 382
	0,5	14,411	-2441,8	0,8822	0,0139	7	50,19	23 999 411
PVCNCV azote	0,1	22,503	-6408	0,903	0,0094	7	0,44	114 674
	0,2	20,041	-6046	0,9759	0,0006	7	0,04	14 047
	0,3	17,542	-4546,4	0,9748	0,0006	7	0,01	3 219
	0,4	14,367	-2059,5	0,9258	0,0055	7	0,58	255 419
	0,5	14,994	-2367	0,9694	0,0009	7	0,19	84 650
PVCCPF air	0,1	20,039	-4780,9	0,8392	0,0259	9	0,81	194 273
	0,2	16,222	-3479,7	0,9208	0,0063	9	0,09	33 672
	0,3	14,08	-2085,2	0,9088	0,0083	9	0,30	132 935
	0,4	14,805	-2593,6	0,9314	0,0047	9	0,12	58 379
	0,5	20,441	-6813,1	0,9139	0,0074	9	0,12	59 393
PVCCPF azote	0,1	20,192	-4638,8	0,9196	0,0065	6	0,65	150 219
	0,2	19,459	-5588,8	0,9274	0,0053	6	1,28	522 042
	0,3	16,78	-3592,6	0,938	0,0038	6	1,31	618 249
	0,4	15,686	-2905,5	0,9554	0,0020	6	0,85	413 236
	0,5	16,669	-3711,7	0,9475	0,0028	6	0,72	366 362
PVCCPV air	0,1	27,881	-8363	0,9344	0,0043	6	1,10	253 172
	0,2	45,159	-22182	0,9668	0,0011	6	0,38	148 133
	0,3	23,873	-9297,2	0,9172	0,0069	6	1,89	931 701
	0,4	19,129	-5728,6	0,9472	0,0028	6	0,98	509 698
	0,5	17,999	-4955	0,9422	0,0033	6	0,57	307 776
PVCCPV azote	0,1	17,98	-3344,5	0,9596	0,0043	5	1,36	303 280
	0,2	15,618	-2516,7	0,988	0,0011	5	0,16	49 651
	0,3	17,088	-3834,2	0,9196	0,0069	5	4,68	2 116 151
	0,4	15,715	-2961,1	0,9653	0,0028	5	4,93	2 335 316
	0,5	14,858	-2142,9	0,9424	0,0033	5	2,17	1 049 913

Tableau 37 : Calcul statistique pour la méthode de FREEMAN et CARROLL

ANNEXE II.6

Cas du PVC frais non chargé

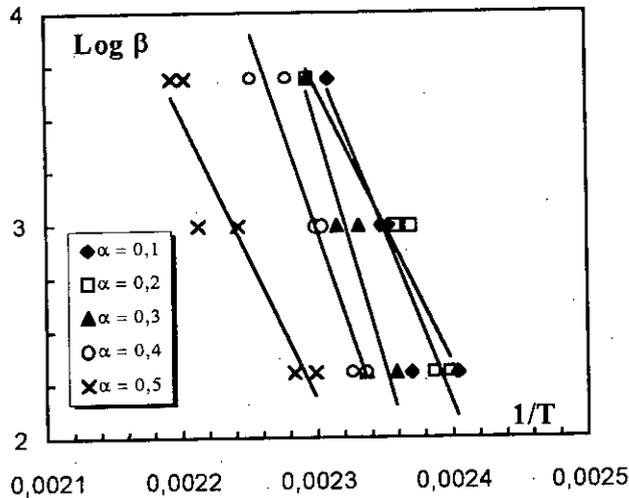


Figure 62 : Méthode d'OZAWA, pour la germination
(PVC frais non chargé, sous atmosphère d'air)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 16287 \ 1/T_1 + 41,251$	$r^2 = 0,9080$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 13067 \ 1/T_2 + 33,703$	$r^2 = 0,9311$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 22737 \ 1/T_3 + 55,775$	$r^2 = 0,8839$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 19181 \ 1/T_4 + 47,096$	$r^2 = 0,9123$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 13337 \ 1/T_5 + 32,852$	$r^2 = 0,8963$

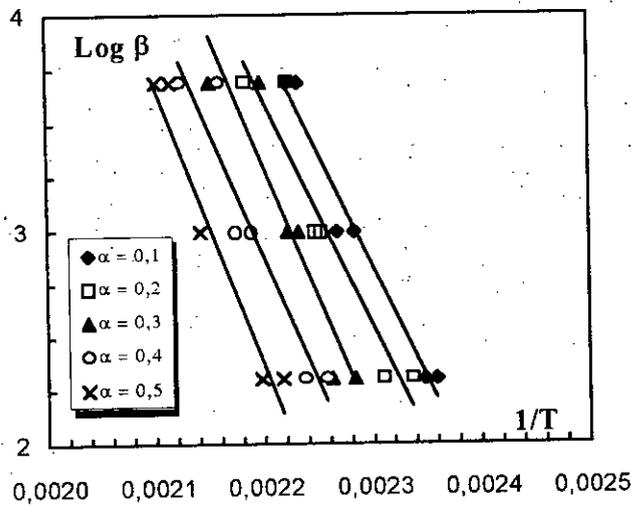


Figure 62 : Méthode d'OZAWA, pour la germination
(PVC frais non chargé, sous atmosphère d'azote)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 10671 \ 1/T_1 + 27,381$	$r^2 = 0,9682$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 10544 \ 1/T_2 + 26,810$	$r^2 = 0,9138$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 12292 \ 1/T_3 + 30,341$	$r^2 = 0,8743$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 11824 \ 1/T_4 + 28,890$	$r^2 = 0,9020$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 13038 \ 1/T_5 + 31,055$	$r^2 = 0,9409$

Cas du PVC vieilli non chargé

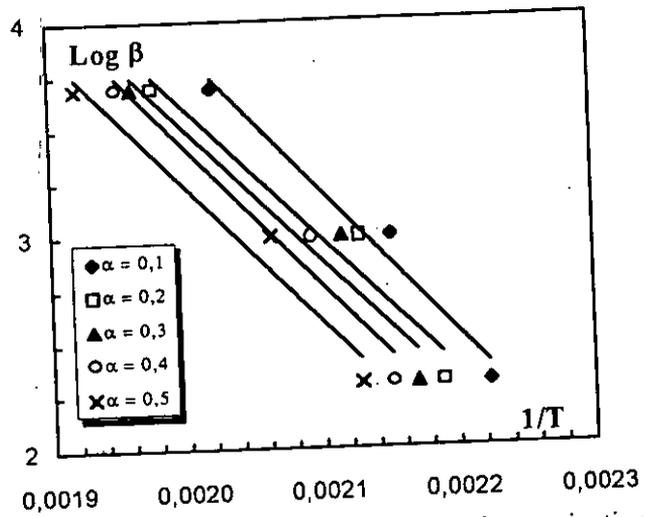


Figure 63 : Méthode d'OZAWA, pour la germination
(PVC vieilli, non chargé, sous atmosphère d'air)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 6674,6 \ 1/T_1 + 17,219$	$r^2 = 0,9727$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 6164,5 \ 1/T_2 + 15,925$	$r^2 = 0,9423$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 6192,1 \ 1/T_3 + 15,884$	$r^2 = 0,9309$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 6509,1 \ 1/T_4 + 16,430$	$r^2 = 0,9448$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 6368,5 \ 1/T_5 + 15,964$	$r^2 = 0,9588$

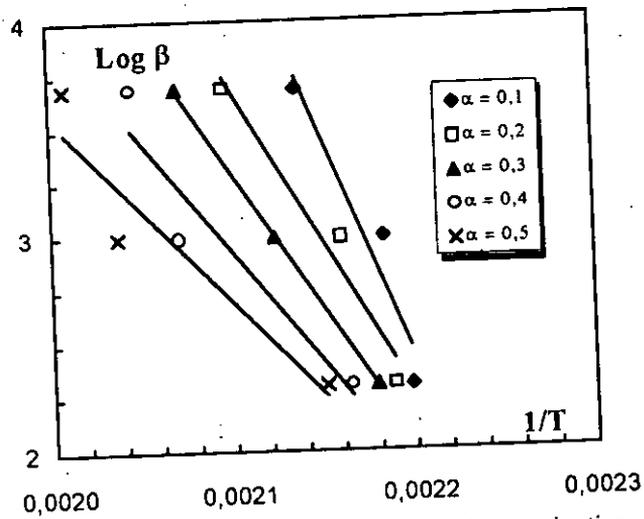


Figure 64 : Méthode d'OZAWA, pour la germination
(PVC vieilli, non chargé, sous atmosphère d'azote)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 20774 \ 1/T_1 + 48,131$	$r^2 = 0,9149$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 14409 \ 1/T_2 + 33,949$	$r^2 = 0,9536$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 12803 \ 1/T_3 + 30,190$	$r^2 = 0,9980$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 10449 \ 1/T_4 + 24,868$	$r^2 = 0,9008$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 8691,2 \ 1/T_5 + 20,940$	$r^2 = 0,9934$

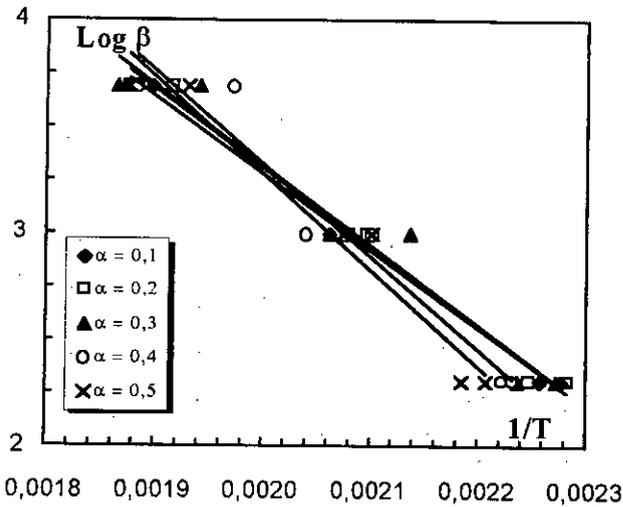
Cas du PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 

Figure 65 : Méthode d'OZAWA, pour la germination
(PVC frais, chargé de 4% de PA, sous atmosphère d'air)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 3610,4 \ 1/T_1 + 10,5$	$r^2 = 0,9916$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 3710 \ 1/T_2 + 10,723$	$r^2 = 0,9881$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 3739 \ 1/T_3 + 10,795$	$r^2 = 0,9474$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 4345,4 \ 1/T_4 + 12,014$	$r^2 = 0,9384$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 4522,3 \ 1/T_5 + 12,323$	$r^2 = 0,9555$

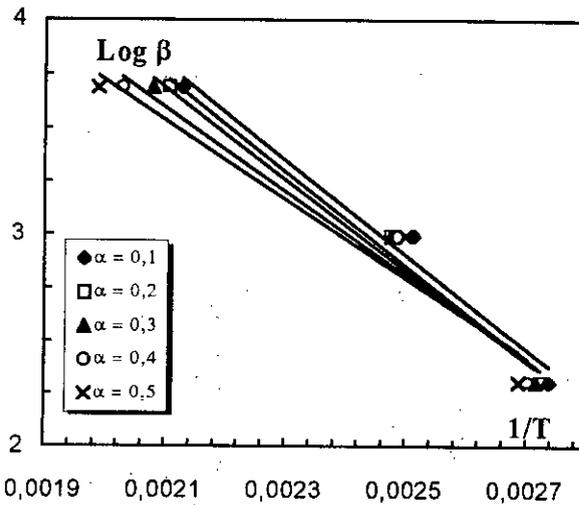


Figure 66 : Méthode d'OZAWA, pour la germination
(PVC frais, chargé de 4% de PA, sous atmosphère d'azote)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 2215,9 \ 1/T_1 + 8,447$	$r^2 = 0,9783$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 2209,8 \ 1/T_2 + 8,377$	$r^2 = 0,9876$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 2130,2 \ 1/T_3 + 8,159$	$r^2 = 0,9809$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 1969,9 \ 1/T_4 + 7,736$	$r^2 = 0,9582$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 1848,4 \ 1/T_5 + 7,417$	$r^2 = 0,9335$

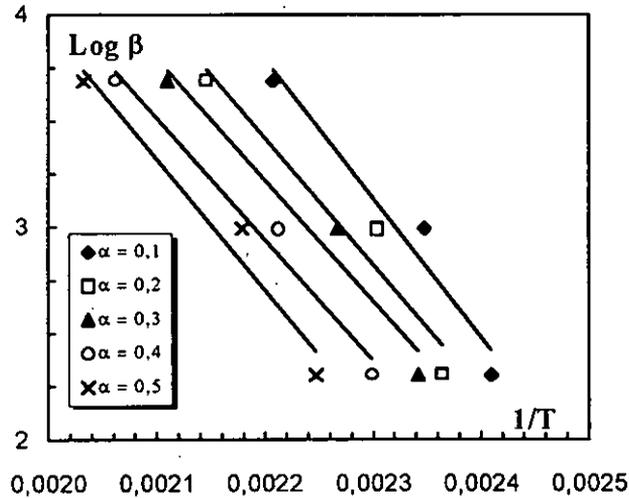
Cas du PVC vieilli chargé de 4% de NH_4ClO_4 

Figure 67 : Méthode d'OZAWA, pour la germination
(PVC vieilli, chargé de 4% de PA, sous atmosphère d'air)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 6536,4 \ 1/T_1 + 18,17$	$r^2 = 0,9531$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 5952 \ 1/T_2 + 16,515$	$r^2 = 0,9366$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 5723,1 \ 1/T_3 + 15,814$	$r^2 = 0,9587$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 5710,3 \ 1/T_4 + 15,507$	$r^2 = 0,9762$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 6188,3 \ 1/T_5 + 16,318$	$r^2 = 0,9583$

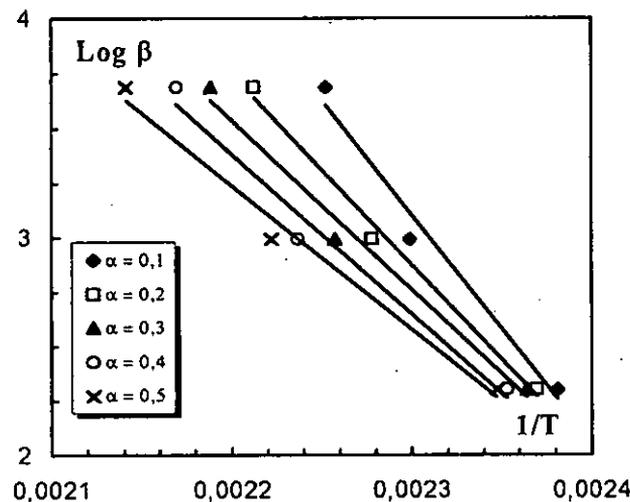


Figure 68 : Méthode d'OZAWA, pour la germination
(PVC vieilli, chargé de 4% de PA, sous atmosphère d'azote)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 10505 \ 1/T_1 + 27,27$	$r^2 = 0,9753$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 8733,2 \ 1/T_2 + 22,965$	$r^2 = 0,9908$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 7763,8 \ 1/T_3 + 20,619$	$r^2 = 0,9850$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 7377,8 \ 1/T_4 + 19,619$	$r^2 = 0,9779$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 6624,6 \ 1/T_5 + 17,815$	$r^2 = 0,9848$

ANNEXE II.7

Echantillon	α	a	b	r^2	S^2	P_i	$VAR(a)$	$VAR(b)$
PVCNCF air	0,1	41,251	-16287	0,9080	0,0085	6	7,10	1 286 614
	0,2	33,703	-13067	0,9311	0,0047	6	2,50	452 988
	0,3	55,775	-22737	0,8839	0,0135	6	22,11	4 102 224
	0,4	47,096	-19181	0,9123	0,0077	6	10,09	1 914 469
	0,5	32,852	-13337	0,8963	0,0108	6	5,57	1 110 430
PVCNCF azote	0,1	27,381	-10671	0,9682	0,0010	6	0,32	61 892
	0,2	26,810	-10544	0,9138	0,0074	6	2,40	470 403
	0,3	30,641	-12292	0,8743	0,0158	6	7,03	1 420 806
	0,4	28,890	-11824	0,9020	0,0096	6	4,68	984 070
	0,5	31,055	-13038	0,9409	0,0035	6	1,52	328 340
PVCNCV air	0,1	17,219	-6674,6	0,9727	0,0007	3	0,16	35 525
	0,2	15,925	-6194,5	0,9423	0,0033	3	0,62	139 732
	0,3	15,884	-6192,1	0,9309	0,0048	3	0,89	204 663
	0,4	16,430	-6509,1	0,9448	0,0030	3	0,90	224 349
	0,5	15,964	-6368,5	0,9588	0,0017	3	0,31	74 881
PVCNCV azote	0,1	48,131	-20774	0,9149	0,00724	3	16,785	3 555 262
	0,2	33,949	-14409	0,9536	0,00215	3	2,252	487 824
	0,3	30,190	-12803	0,998	0,00000	3	0,003	682
	0,4	24,868	-10449	0,9008	0,00984	3	96,452	22 873 050
	0,5	20,940	-8691,2	0,9934	0,00004	3	0,016	3 833
PVCCPF air	0,1	10,5	-3610,4	0,9916	0,00007	6	0,002	483
	0,2	10,723	-3710,1	0,9881	0,00014	6	0,004	1 026
	0,3	10,795	-3739,1	0,9474	0,00277	6	0,093	21 247
	0,4	12,014	-4345,4	0,9384	0,00379	6	0,212	51 212
	0,5	12,323	-4522,3	0,9555	0,00198	6	0,095	22 149
PVCCPF azote	0,1	8,447	-2215,9	0,9783	0,00047	3	0,015	2 459
	0,2	8,377	-2209,8	0,9876	0,00015	3	0,005	791
	0,3	8,159	-2130,2	0,9809	0,00036	3	0,010	1 756
	0,4	7,736	-1969,9	0,9582	0,00175	3	0,060	12 431
	0,5	7,417	-1848,4	0,9335	0,00442	3	0,098	16 844
PVCCPV air	0,1	18,17	-6536,4	0,9531	0,00220	3	0,554	102 618
	0,2	16,515	-5952,1	0,9366	0,00402	3	0,818	158 226
	0,3	15,814	-5723,1	0,9587	0,00171	3	0,305	60 647
	0,4	15,507	-5710,3	0,9762	0,00057	3	0,167	37 495
	0,5	16,318	-6188,3	0,9583	0,00174	3	0,291	60 446
PVCCPV azote	0,1	27,27	-10505	0,9753	0,00061	3	0,384	71 843
	0,2	22,965	-8733,2	0,9908	0,00008	3	0,035	6 780
	0,3	20,619	-7763,8	0,9850	0,00023	3	0,074	14 329
	0,4	19,619	-7377,8	0,9779	0,00049	3	0,763	158 722
	0,5	17,815	-6624,6	0,9848	0,00023	3	0,054	10 714

Tableau 38 : Calcul statistique pour la méthode d'OZAWA
dans le cas de la germination

ANNEXE II.8

Cas du PVC frais

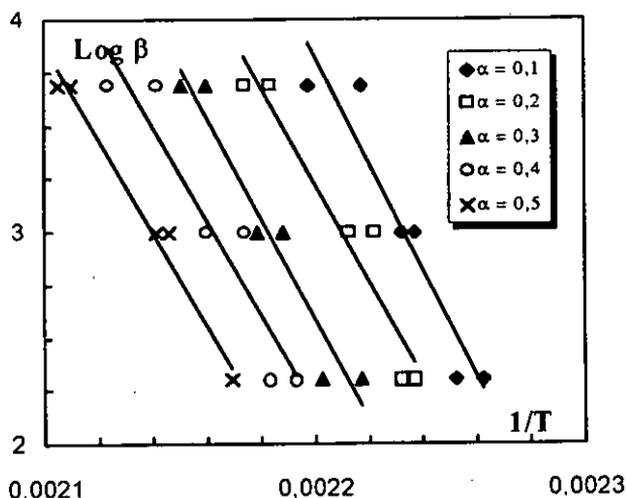


Figure 69 : Méthode d'OZAWA, pour le recouvrement de l'interface réactionnel (PVC frais, non chargé, sous atmosphère d'air)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 25189 \cdot 1/T_1 + 59,247$	$r^2 = 0,9048$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 22885 \cdot 1/T_2 + 53,577$	$r^2 = 0,9241$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 23746 \cdot 1/T_3 + 54,830$	$r^2 = 0,9384$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 22159 \cdot 1/T_4 + 50,913$	$r^2 = 0,8945$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 22128 \cdot 1/T_5 + 50,353$	$r^2 = 0,9851$

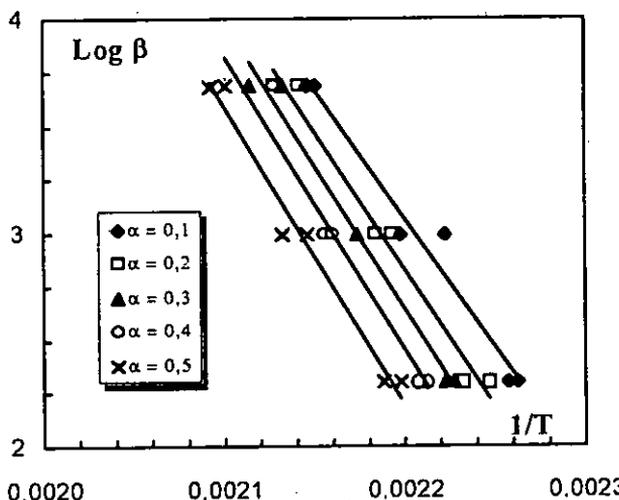


Figure 70 : Méthode d'OZAWA, pour le recouvrement de l'interface réactionnel (PVC frais, non chargé, sous atmosphère d'azote)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 12058 \cdot 1/T_1 + 29,597$	$r^2 = 0,9712$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 12885 \cdot 1/T_2 + 31,181$	$r^2 = 0,9775$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 13428 \cdot 1/T_3 + 32,187$	$r^2 = 0,9833$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 13865 \cdot 1/T_4 + 32,951$	$r^2 = 0,9571$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 13978 \cdot 1/T_5 + 32,946$	$r^2 = 0,9764$

Cas du PVC vieilli non chargé

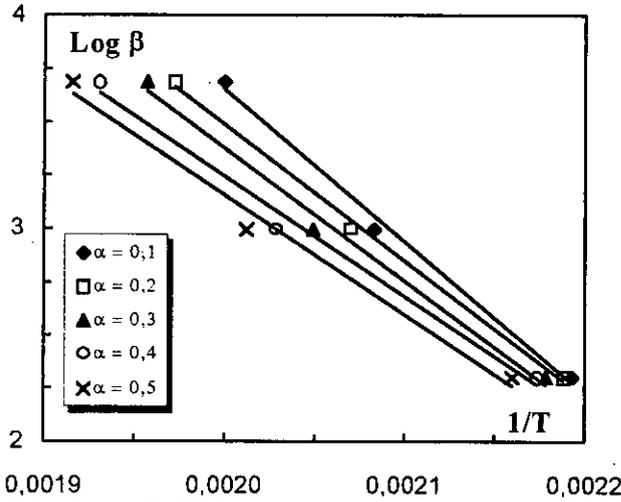


Figure 71 : Méthode d'OZAWA, pour le recouvrement de l'interface réactionnel
(PVC vieilli, non chargé, sous atmosphère d'air)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 7139,3 \cdot 1/T_1 + 17,932$	$r^2 = 0,9938$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 6406,1 \cdot 1/T_2 + 16,301$	$r^2 = 0,9972$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 6194,7 \cdot 1/T_3 + 15,767$	$r^2 = 0,9907$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 5623,5 \cdot 1/T_4 + 14,492$	$r^2 = 0,9974$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 5596,1 \cdot 1/T_5 + 14,351$	$r^2 = 0,9854$

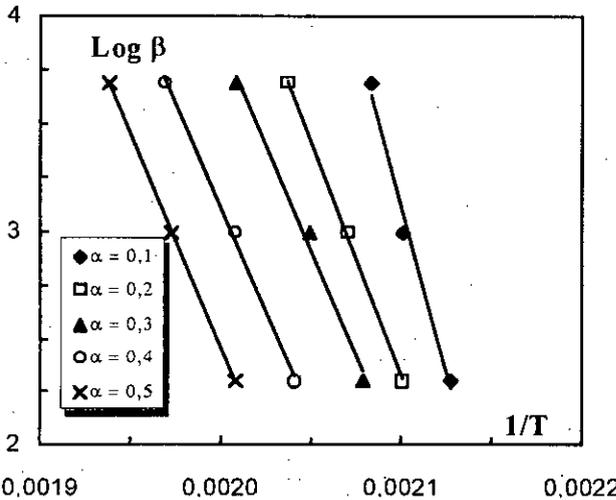


Figure 72 : Méthode d'OZAWA, pour le recouvrement de l'interface réactionnel
(PVC frais, non chargé, sous atmosphère d'azote)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 30821 \cdot 1/T_1 + 67,842$	$r^2 = 0,9855$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 21581 \cdot 1/T_2 + 47,653$	$r^2 = 0,9991$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 19369 \cdot 1/T_3 + 42,613$	$r^2 = 0,9916$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 19789 \cdot 1/T_4 + 42,035$	$r^2 = 0,9999$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 19115 \cdot 1/T_5 + 41,337$	$r^2 = 0,9971$

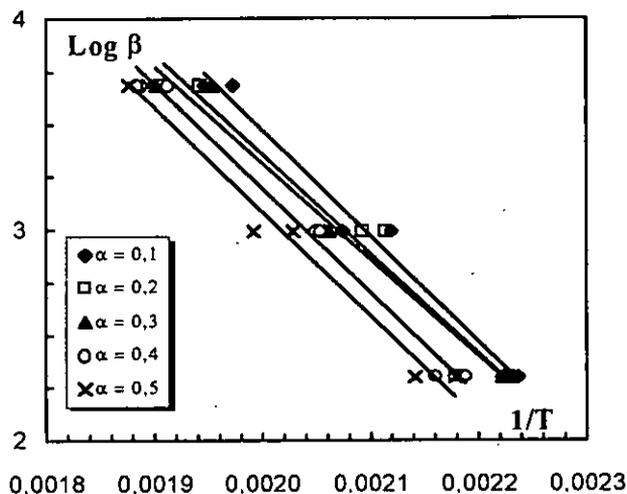
Cas du PVC frais chargé de 4% de NH_4ClO_4 

Figure 73 : Méthode d'OZAWA, pour le recouvrement de l'interface réactionnel (PVC frais, chargé de 4% de PA, sous atmosphère d'air)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 5021,7 \cdot 1/T_1 + 13,517$	$r^2 = 0,9807$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 4742,7 \cdot 1/T_2 + 12,846$	$r^2 = 0,9505$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 4570 \cdot 1/T_3 + 12,458$	$r^2 = 0,9809$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 4942,2 \cdot 1/T_4 + 13,083$	$r^2 = 0,9852$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 4930,2 \cdot 1/T_5 + 12,947$	$r^2 = 0,9778$

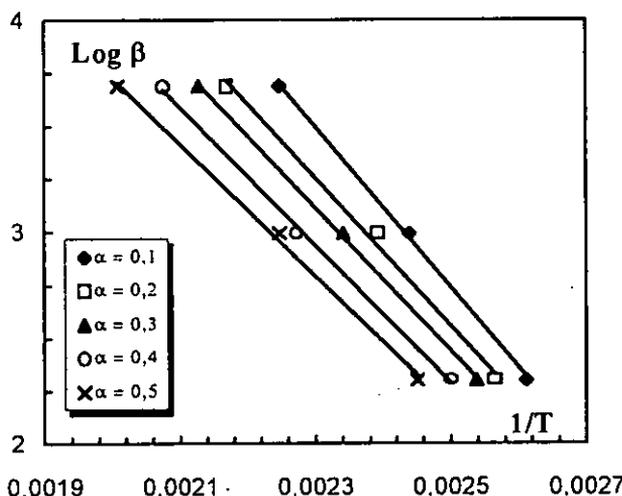


Figure 74 : Méthode d'OZAWA, pour le recouvrement de l'interface réactionnel (PVC frais, chargé de 4% de PA, sous atmosphère d'azote)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 3807,1 \cdot 1/T_1 + 12,256$	$r^2 = 0,9990$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 3490,7 \cdot 1/T_2 + 11,287$	$r^2 = 0,9944$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 3375,6 \cdot 1/T_3 + 10,881$	$r^2 = 0,9994$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 3254,4 \cdot 1/T_4 + 10,424$	$r^2 = 0,9984$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 3123,1 \cdot 1/T_5 + 9,977$	$r^2 = 0,9979$

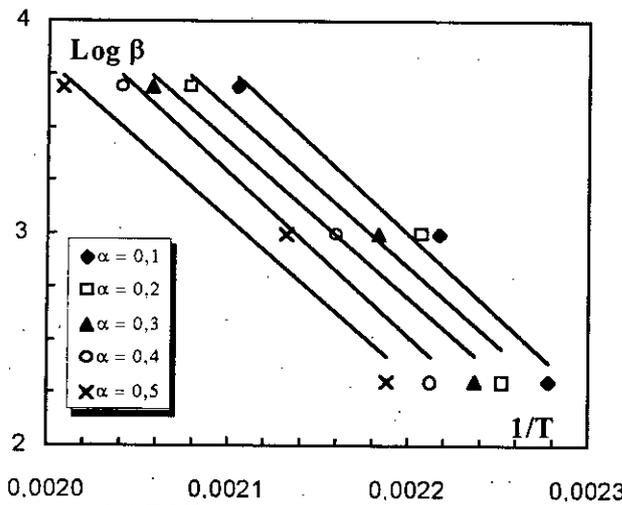
Cas du PVC vieilli chargé de 4% de NH_4ClO_4 

Figure 75 : Méthode d'OZAWA, pour le recouvrement de l'interface réactionnel
(PVC vieilli, chargé de 4% de PA, sous atmosphère d'air)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 7799,3 \cdot 1/T_1 + 20,155$	$r^2 = 0,9713$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 7423,4 \cdot 1/T_2 + 19,176$	$r^2 = 0,9277$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 7328,5 \cdot 1/T_3 + 18,821$	$r^2 = 0,9490$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 7695,2 \cdot 1/T_4 + 19,446$	$r^2 = 0,9524$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 7344,5 \cdot 1/T_5 + 18,489$	$r^2 = 0,9544$

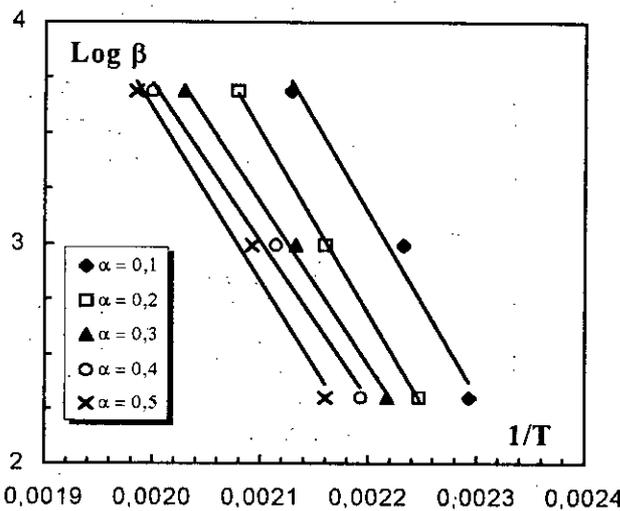


figure 76 : Méthode d'OZAWA, pour le recouvrement de l'interface réactionnel
(PVC frais, chargé de 4% de PA, sous atmosphère d'azot)

$(\alpha = 0,1)$	$\text{Log } \beta_1 = - 8171,9 \cdot 1/T_1 + 21,112$	$r^2 = 0,9781$
$(\alpha = 0,2)$	$\text{Log } \beta_2 = - 9238,3 \cdot 1/T_2 + 20,807$	$r^2 = 0,9995$
$(\alpha = 0,3)$	$\text{Log } \beta_3 = - 7315 \cdot 1/T_3 + 18,547$	$r^2 = 0,9967$
$(\alpha = 0,4)$	$\text{Log } \beta_4 = - 7104,1 \cdot 1/T_4 + 17,931$	$r^2 = 0,9889$
$(\alpha = 0,5)$	$\text{Log } \beta_5 = - 7755,1 \cdot 1/T_5 + 19,116$	$r^2 = 0,9828$

ANNEXE II.9

Echantillon	α	a	b	r^2	s^2	P_i	Var(a)	Var(b)
PVCNCF air	0,1	59,247	-25189	0,9048	0,00906	6	16,493	3 306 769
	0,2	53,577	-22885	0,9241	0,00576	6	8,300	1 698 830
	0,3	54,830	-23746	0,9384	0,00379	6	5,654	1 186 373
	0,4	50,913	-22159	0,8945	0,01113	6	20,105	4 333 537
	0,5	50,353	-22128	0,9851	0,00022	6	0,263	57 423
PVCNCF azote	0,1	29,597	-12058	0,9712	0,00083	6	0,315	64 613
	0,2	31,181	-12885	0,9775	0,00051	6	0,214	44 739
	0,3	32,187	-13428	0,9833	0,00028	6	0,126	26 611
	0,4	32,951	-13865	0,9571	0,00184	6	1,253	271 880
	0,5	32,946	-13978	0,9764	0,00056	6	0,268	58 362
PVCNCF air	0,1	17,932	-7139,3	0,9938	0,00004	3	0,009	2 052
	0,2	16,301	-6406,1	0,9972	0,00001	3	0,001	336
	0,3	15,767	-6194,7	0,9907	0,00009	3	0,015	3 487
	0,4	14,492	-5623,5	0,9974	0,00001	3	0,004	1 058
	0,5	14,351	-5596,1	0,9854	0,00021	3	0,029	7 050
PVCNCF azote	0,1	67,842	-30821	0,9855	0,00021	3	0,934	210 912
	0,2	47,653	-21581	0,9991	0,00000	3	0,002	393
	0,3	42,613	-19369	0,9916	0,00007	3	0,116	27 782
	0,4	42,035	-19789	0,9999	0,00000	3	0,000	10
	0,5	41,337	-19115	0,9971	0,00001	3	0,013	3 428
PVCCPF air	0,1	13,517	-5021,7	0,9807	0,00037	6	0,0219	4 984
	0,2	12,846	-4742,7	0,9505	0,00245	6	0,1306	30 171
	0,3	12,458	-4570	0,9809	0,00036	6	0,0174	4 042
	0,4	13,083	-4942,2	0,9852	0,00022	6	0,0146	3 665
	0,5	12,947	-4930,2	0,9778	0,00049	6	0,0261	6 375
PVCCPF azote	0,1	12,256	-3807,1	0,9990	0,00000	3	0,0001	15
	0,2	11,287	-3490,7	0,9944	0,00003	3	0,0023	400
	0,3	10,881	-3375,6	0,9994	0,00000	3	0,0000	4
	0,4	10,424	-3254,4	0,9984	0,00000	3	0,0004	98
	0,5	9,977	-3123,1	0,9979	0,00000	3	0,0002	45
PVCCPV air	0,1	20,155	-7799,3	0,9713	0,00082	3	0,2601	53 684
	0,2	19,176	-7423,4	0,9277	0,00523	3	1,5368	323 131
	0,3	18,821	-7328,5	0,9490	0,00260	3	0,7151	153 182
	0,4	19,446	-7695,2	0,9524	0,00227	3	1,0394	239 956
	0,5	18,489	-7344,5	0,9544	0,00208	3	0,5449	122 301
PVCCPV azote	0,1	21,112	-8171,9	0,9781	0,00048	3	0,1678	34 079
	0,2	20,807	-9238,3	0,9995	0,00000	3	0,0001	18
	0,3	18,547	-7315	0,9967	0,00001	3	0,0028	608
	0,4	17,931	-7104,1	0,9889	0,00012	3	0,0589	14 180
	0,5	19,116	-7755,1	0,9828	0,00030	3	0,0695	15 712

Tableau 39 : Calcul statistique pour la méthode d'OZAWA
dans le cas du recouvrement de l'interface réactionnel

RESUME

Les polymères chargés qui nous concernent sont utilisés comme combustibles solides, dans certains moteurs à combustion. Le travail est mené sur des échantillons de polychlorure de vinyle (PVC), chargé de perchlorate d'ammonium (NH_4ClO_4).

La détermination des paramètres cinétiques est indispensable pour l'estimation de leur degré de vieillissement.

Nous avons mis au point un dispositif expérimental, afin d'étudier l'influence de différents paramètres : - la granulométrie et le taux de chargement de perchlorate d'ammonium, l'épaisseur du film de polymère, la vitesse de chauffage et la nature de l'atmosphère.

Deux méthodes d'analyse sont utilisées :

- l'analyse thermogravimétrique**
- la microscopie optique couplée à un traitement d'images.**

Les résultats ont montré que les deux méthodes aboutissent aux mêmes conclusions.

Enfin, un modèle mathématique de la théorie de germination, basé sur les analyses de la microscopie optique, est proposé en vue de décrire le processus de dégradation du PVC chargé de NH_4ClO_4 .

Mots clés :

- Polymère chargé,**
- Vieillissement,**
- Germination,**
- Thermodégradation,**
- Microscopie optique,**
- Paramètres cinétiques.**