

M0014/04B

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de Magister

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Présenté par : N. GALLOUZE
Ingénieur d'état en Génie des Procédés organiques
de l'Université de Blida

THEME

Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

Soutenue publiquement le 30/ 06/ 2004 devant le jury suivant :

- | | | | |
|--------------|---------------------|-----------------------|-----|
| Président : | R.KERBACHI | Professeur | ENP |
| Rapporteur : | N.BELHANECHÉ | Professeur | ENP |
| Examineurs : | D.HARIK | Maître de conférences | ENP |
| | A.MEKHALDI | Maître de conférences | ENP |

ملخص :

محتوى هذا البحث يتمثل في دراسة التزمن الطبيعي لمادة (PVC) نصف الصلب و اللين المستقر بزيت عباد الشمس تم إخضاع عينات من هذه المادة لعوامل طبيعية خارجية لمدة 12 شهر على مستوى ثلاث محطات بالجزائر العاصمة حيث كل محطة تتميز بأحد الملوثات الجوية التالية :

(فحوم هيدروجينية، أوزون، أكسيد الأزوت) مع اقتطاع بعض العينات كل ثلاثة أشهر. قمنا بتتبع مستوى التغيير في هذه المادة بدراسة : الخاصة الفيزيائية وذلك بقياس الكتلة الحجمية، الخصائص الحرارية باستعمال (DSC) والاستقرار الحراري، الخصائص الميكانيكية باستعمال تجارب الجر والصلابة، تغيرات بنية البوليمر تتبعناها باستعمال وسائل التحليل الطيفية تحت الحمراء (IRTF) وفوق البنفسجية - المرئي. النتائج المحصل عليها أظهرت أن الكتلة الحجمية بقيت ثابتة وتناقص طفيف في كل من الخصائص الحرارية والميكانيكية.

التحاليل الطيفية أثبتت بروز مجموعة كربونيل، بوليان المتعلقة بتفكك مادة PVC. كلمات مفاتيح : ملوثات جوية، تزمن طبيعي، خصائص حرارية، خصائص ميكانيكية، تحاليل طيفية.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du vieillissement du polychlorure de vinyle (PVC) semi-rigide et plastifié stabilisé à l'huile de tournesol époxydée. Pour cela, les plaques de PVC ont été exposées à Alger durant 12 mois au niveau de trois sites où les teneurs en polluants atmosphériques (NO_x , O_3 , hydrocarbures) sont connues. Des prélèvements ont été effectués tous les trois mois et caractérisés.

L'évolution de la masse volumique, de la température de transition vitreuse (T_g), de la stabilité thermique résiduelle ainsi que celle des propriétés mécaniques (essai de traction et dureté shore D) a été suivie en fonction du temps d'exposition. Les modifications de structure du polymère ont été suivies par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et UV-visible.

Les résultats ont montré que certaines de ces propriétés sont demeurées pratiquement constantes pendant toute la durée d'exposition (densité et dureté) tandis que d'autres ont légèrement chuté (T_g , stabilité thermique résiduelle, contrainte et allongement à la rupture). Des structures chimiques liées à la dégradation du polymère telles que les groupes carbonyles et les polyènes courts ont été mises en évidence.

Mots clé : Polychlorure de vinyle (PVC), polluants atmosphériques, vieillissement naturel, propriétés thermique, propriétés mécaniques, analyses spectroscopiques.

Abstract

The aim of this work is to study the natural ageing of rigid and plasticized polyvinyl chloride (PVC) stabilized with epoxidized sunflower oil. For that purpose, PVC sheets were exposed in Algiers for twelve months in three sites where the concentration of atmospheric pollutants (NO_x , O_3 , hydrocarbons) are known. Samples were taken off every three months and characterized.

The evolution of density, glass transition temperature (T_g), residual thermal stability and mechanical properties (tensile test and shore D hardness) was followed as a function of the time of exposition. The structural modifications of the polymer were followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-visible spectroscopy.

The results shown that some properties remained practically constant (density and hardness) during all the year while some others decreased lightly (T_g , residual thermal stability, stress and strain at break). Chemical structures due to the polymer degradation such as carbonyls and short polyenes were evidenced.

Keywords : Polyvinyl chloride (PVC), atmospheric pollutants, natural ageing, thermal properties, mechanical properties, spectroscopic analysis.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

DEDICACES

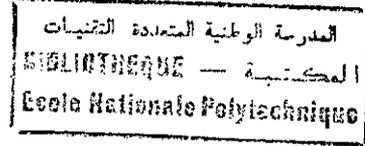
A mes très chers parents

A mes frères

A mes grands-parents

A tous mes amis (es)

REMERCIEMENTS



Le présent travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame N.BELHANECHÉ, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'a guidé tout au long de ce travail et qui était toujours disponible, sans oublier sa gentillesse et son soutien permanent.

Je tiens à remercier tout particulièrement, Monsieur R.KERBACHI Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame D.HARIK, maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, à Monsieur A.MEKHALDI, maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, à Monsieur A.BENOUDAH, maître de recherche (Laboratoire central de l'intendance, Beaulieu) pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur K.OUREBIH, Chef de Département (Société CABEL, Gué de Constantine) pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'invité, ainsi pour toute l'aide qu'il nous a fournie pendant la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur A.BENBAKHTI, maître de recherches (Sonatrach de Dar El Beida), pour m'avoir permis d'effectuer les essais mécaniques et l'analyse enthalpique différentielle à balayage au sein de son laboratoire ainsi que pour tous ses conseils précieux.

Mes remerciements vont également à Madame LASSAS chef de service au Laboratoire de chimie (Société CABEL) ainsi qu'à tout le personnel de la société CABEL pour leur aide.

Je remercie aussi Monsieur ZAKRI chef de Département de Chimie de la police scientifique, pour m'avoir permis d'effectuer les analyses par infrarouge à transformée de Fourier au sein de son laboratoire.

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

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

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
<i>CHAPITRE I : Généralités sur le polychlorure de vinyle</i>	
I.1. Historique	05
I.2. Présentation du polychlorure de vinyle (PVC).....	05
I.3. Obtention du chlorure de vinyle.....	06
I.3.1. A partir de l'acétylène	06
I.3.2. A partir de l'éthylène	06
I.3.2.a. Chloruration de l'éthylène	06
I.3.2.b. Oxychloration	07
I.4. Polymérisation du chlorure de vinyle	07
I.5. Techniques de polymérisation	08
I.5.1. Polymérisation en masse	09
I.5.2. Polymérisation en solution	09
I.5.3. Polymérisation en suspension	09
I.5.4. Polymérisation en émulsion	10
I.5.5. Comparaison entre les différentes méthodes de polymérisation	10
I.6. Structure du polychlorure de vinyle	12
I.6.1. Processus de déshydrochloruration thermique	13
I.6.2. Photodégradation du PVC	13
I.6.2.1. Mécanisme de photo-oxydation	14
I.7. Les additifs de transformation	17
I.7.1. Les stabilisants	17
I.7.1.a. Anti-oxygènes	17
I.7.1.b. Stabilisants thermiques	18
I.7.1.c. Stabilisants « Lumière » ou anti-UV	19
I.7.2. Les plastifiants	19
I.7.3. Les lubrifiants	20
I.7.3.a. Lubrifiants de moules	20
I.7.3.b. Lubrifiants de matières à mouler	20

I.7.4. Les colorants	21
I.7.4.a. Les pigments minéraux	21
I.7.4.b. Les pigments organiques	21
I.7.4.c. Les colorants	21
I.7.5. Les charges	22
I.8. Propriétés du polychlorure de vinyle	22
I.8.1. Propriétés physiques	22
I.8.2. Propriétés chimiques	23
I.8.3. Propriétés mécaniques	24
I.8.3.1. Dureté	24
I.8.3.2. Contrainte à la rupture en traction	24
I.8.3.3. Allongement à la rupture en traction	24
I.8.4. Propriétés thermiques	24
I.8.4.1. Température de transition vitreuse	24
I.8.4.2. Tenue du feu	25
I.9. Applications du polychlorure de vinyle	25
I.10. Avantages et inconvénients du polychlorure de vinyle	26
I.11. Risques particuliers du polychlorure de vinyle	26
 CHAPITRE II : Vieillessement des polymères	
II.1. Définition du vieillissement	28
II.1.1. Vieillessement physique	28
II.1.2. Vieillessement chimique	29
II.2. Facteurs de dégradation	29
II.2.1. Facteurs internes de dégradation	30
II.2.1.1. Composition	30
II.2.1.2. La structure chimique	30
II.2.1.3. Les conditions de mise en œuvre du polymère	30
II.2.1.4. Impuretés	30
II.2.2. Facteurs externes de dégradation	30
II.2.2.1. Rayonnement solaire (UV)	31
II.2.2.2. Température	31

II.2.2.3.Humidité	32
II.2.2.4.Pluie	32
II.2.2.5.Oxygène de l'air	32
II.2.2.6.Polluants atmosphériques	34
II.2.2.6.a - Action des hydrocarbures	34
II.2.2.6.b - Action des oxydes de soufre	35
II.2.2.6.c -Action des oxydes azotés	35
II.2.2.6.d-Action de l'ozone	37
II.2.2.6.e- Action des particules solides sur les polymères	37
II.3. Manifestations du vieillissement	38
II.3.1. Discoloration et décoloration	38
II.3.2.Fissuration	38
II.3.3.Corrosion	39
II.4. Prévision et prévention du vieillissement	39
II.4.1.Choix des matériaux	39
II.4.2.Essais prévisionnels	39
II.4.2.1. Vieillessement naturel	40
II.4.2.2. Vieillessement artificiel	40
CHAPITRE III : Description des méthodes de caractérisation utilisées	
III.1.Propriétés physico-chimiques	41
III.1.1.Masse volumique	41
III.1.2.Analyse enthalpique différentielle à balayage	42
III.1.3. Stabilité thermique	43
III.1.4.Spectroscopie Infra-Rouge	43
III.1.5.Spectroscopie UV-visible	45
III.2.Propriétés mécaniques	46
III.2.1.Essai de traction	46
III.2.2. Essai de dureté	47
CHAPITRE VI : Méthodologie expérimentale	
IV.1. Produits utilisés	49
IV.2. Préparation des plaques de PVC	50

IV.3. Mise en œuvre des plaques de PVC	51
IV.4. Exposition des plaques de PVC au vieillissement naturel	51
IV.5. Caractérisation des échantillons vieillis	52
IV.5.1. Propriété physique	52
IV.5.2. Propriétés thermiques	53
IV.5.2.1. Analyse enthalpique différentielle à balayage	53
IV.5.2.2. Stabilité thermique résiduelle	53
IV.5.3. Propriétés mécaniques	54
IV.5.3.1. Essai de traction	54
IV.5.3.2. Essai de dureté	55
IV.5.4. Caractérisation spectroscopique	55
IV.5.4.1. Préparation des films	55
IV.5.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)	55
IV.5.4.3. Analyse par spectroscopie UV visible	56

CHAPITRE V : Résultats et interprétations

V.1. Propriétés d'aspect	57
V.2. Propriété physique	57
V.3. Propriétés thermiques	58
V.3.1. Température de transition vitreuse	58
V.3.2. Stabilité thermique résiduelle	59
V.4. Propriétés mécaniques	61
V.4.1. Essai de traction	61
V.4.2. Essai de Dureté	65
V.5. Dégradation chimique	67
V.5.1. Analyse spectroscopique UV-visible	67
V.5.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge	74
Conclusion générale	94

Références bibliographiques.

Annexe

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction Générale

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère très présent dans notre vie quotidienne. Il couvre tous les secteurs de l'activité économique. C'est aussi l'un des plus utilisés ces dernières années, avec une consommation mondiale de plus de 20 millions de tonnes dans le monde ; ceci est dû à l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié [01].

Cette diversité de propriétés et son aptitude à répondre favorablement à plusieurs exigences cumulées en font un matériau de choix pour les secteurs du bâtiment, de l'emballage, de l'électricité et de l'électronique, des transports et de la santé.

Afin d'obtenir l'éventail des propriétés nécessaires dans les produits finis, un certain nombre d'additifs sont mélangés au polymère. Selon l'application à laquelle est destiné le PVC, sa composition (résine + additifs) peut varier énormément en fonction des quantités d'additifs différents qui sont incorporés dans le polymère : stabilisants, lubrifiants, plastifiants, pigments ou retardateurs de flamme [02,03]. L'utilisation de plastifiants (principalement des phtalates) dans des quantités assez élevées constitue une caractéristique spécifique de la fabrication du PVC par rapport aux autres types de matières plastiques [02]. Les plastifiants sont nécessaires pour fabriquer des produits en PVC souple [04]. Les stabilisants sont ajoutés au polymère afin d'empêcher la dégradation par la chaleur et la lumière [05].

Le présent travail porte sur l'étude du vieillissement naturel du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action des polluants atmosphériques.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale [06-08]. Il s'agit d'un additif (stabilisant thermique) obtenu à partir d'une matière première renouvelable qui est l'huile de tournesol. Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques, d'une façon générale et, plus particulièrement, à celle des emballages plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, des produits pharmaceutiques, cosmétiques,...

Les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus largement utilisés, en particulier, le sulfate de plomb et le phosphite de plomb. Environ 112000 tonnes de stabilisants à base de plomb ont été utilisés en Europe en 1998, contenant environ 51.000 tonnes de métal de plomb et représentant 70 % de la consommation totale de stabilisants [09].

Selon la directive 67 / 548 / CEE du conseil de la Communauté Economique Européenne concernant la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, la plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement (écotoxiques) et présentant un danger d'effets cumulés. Le plomb est persistant et certains composés à base de plomb s'accumulent dans certains organismes [10]. Ainsi, une contamination potentielle de l'environnement à la suite de l'utilisation de stabilisants à base de plomb dans le PVC est possible durant les phases de production et d'élimination.

Actuellement, dans le domaine de l'industrie des stabilisants, la tendance est de remplacer les stabilisants à base de métaux lourds tels que le plomb et le cadmium et de développer de nouveaux produits « verts », c'est-à-dire non toxiques et plus respectueux de l'environnement.

C'est dans cette optique que s'intègre l'HTE. Benaniba [06,08] a procédé à la réaction d'époxydation de l'huile de tournesol et à l'étude de ses performances en tant que stabilisant thermique du PVC. L'étude de son alimentarité a été abordée par Atek [11] dans le cas du PVC rigide et Boussoum [12] dans le cas du PVC plastifié. De plus, une étude de toxicité aigüe de l'HTE a été effectuée et a permis d'avancer la non toxicité de la substance à court-terme [11]. Par ailleurs, comme les conditions de service mettent en jeu différentes contraintes que les matériaux doivent supporter pendant un temps raisonnable, le présent mémoire porte sur la durabilité des matériaux à base de PVC stabilisé à l'HTE.

Il est connu que l'oxygène combiné avec la chaleur ou le rayonnement solaire engendre des réactions de thermo-oxydation ou de photo-oxydation dont les conséquences sont le changement d'aspect et la perte des performances mécaniques initiales des matériaux polymères [04,13-16]. De multiples travaux ont traité de la thermodégradation [07,17,18] et de la photo-oxydation [14,19,20] du PVC. En revanche, il existe peu de travaux relatifs au vieillissement des matériaux polymères sous l'action des polluants atmosphériques [18]. Or, les émissions annuelles de tels polluants (particules solides, oxydes de soufre, oxydes d'azote, hydrocarbures, ozone, pluies acides, dérivés oxygénés,...) sont devenues un fléau mondial et leurs effets éventuels sur les matériaux en service doivent être pris en considération en plus des effets de la température, du soleil et de l'humidité.

Dans une étude de vieillissement naturel du PVC rigide utilisé dans le domaine du bâtiment où la garantie décennale est exigée, OUAZENE [22] a montré que des réactions de dégradation avaient lieu dès les premiers mois d'exposition entraînant la chute de certaines propriétés mécaniques telles que l'allongement et la contrainte à la rupture et a trouvé le classement suivant par ordre décroissant vis-à-vis de l'accélération de la photodégradation du polymère : ozone (O_3) > hydrocarbures (HC) > oxydes d'azote (NO_x).

Ainsi, le présent travail a pour objectifs :

- 1- de connaître les performances à long terme de l'HTE
- 2- d'étudier l'influence de polluants atmosphériques tels que l'ozone, les hydrocarbures et les oxydes d'azote sur le vieillissement du PVC stabilisé à l'HTE.

Pour cela, deux formulations à base de PVC stabilisé à l'HTE contenant 10 et 45 % de plastifiant ont été réalisées. Des échantillons carrés de 25 cm de côté ont été exposés pendant 12 mois à Alger dans des conditions naturelles au niveau de trois sites où les teneurs en polluants atmosphériques (O_3 , NO_x , Hydrocarbures) sont connues.

Des prélèvements ont été effectués tous les trois mois et caractérisés. L'évolution des propriétés physiques (densité), thermiques (température de transition vitreuse et stabilité thermique résiduelle) et mécaniques (allongement et contrainte à la rupture ainsi que la dureté) a été suivie en fonction du temps d'exposition.

Les modifications structurales subies par le polymère au cours du vieillissement ont été analysées par spectroscopies infra-rouge à transformée de Fourier et UV-visible.

Le présent mémoire est constitué des 05 chapitres suivants :

- Les chapitres I et II, comportent respectivement des généralités sur le polychlorure de vinyle et le vieillissement des polymères.
- Le chapitre III présente les techniques de caractérisations physico-chimiques et mécaniques utilisées dans cette étude.
- Le chapitre IV décrit la méthodologie expérimentale adoptée.
- Le chapitre V comporte les résultats obtenus et leurs interprétations.

C
h
a
p
i
t
r
e

I

*Généralités sur le
Polychlorure de Vinyle*

I.1. Historique

L'existence du chlorure de vinyle monomère (CVM) a été connue dès 1838, période à laquelle on a supposé qu'il fut obtenu par synthèse pour la première fois par le chimiste français, V.REGNAULT, à partir du dichloréthylène. La propriété de ce monomère de se polymériser n'était pas connue à cette époque, bien que REGNAULT ait rapporté qu'une substance blanche s'était formée lorsqu'il mettait le monomère dans un tube bien bouché et qu'il l'exposait à la lumière du soleil [23]. En 1872, l'allemand BAUMAN précise l'action des radiations lumineuses sur le chlorure de vinyle [01].

En 1912, le chimiste russe, I.OSTROMISLENSKY, rapporta que la lumière catalysait la polymérisation des halogénures de vinyle pour donner naissance à des produits résineux [23]. En 1913, les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste allemand F.KLATTE [03]. De 1927 à 1933, de nombreux brevets sur la polymérisation du chlorure de vinyle furent déposés par les sociétés « Carbide and Carbon chemical corp » et « Dupont et I.G.Farben » [02]. Vers le milieu des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages alimentaires ou non [02].

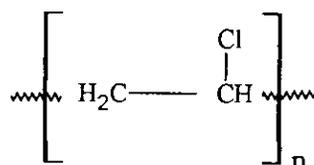
I.2. Présentation du polychlorure de vinyle

Ce polymère est le plus souvent désigné par les initiales de sa dénomination anglaise polyvinyl-chloride (PVC). Selon la nomenclature de l'IUPAC (International union of pure and applied chemistry) son nom est poly (1-chloroéthylène).

Le polychlorure de vinyle est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère [24,25]. Les structures générales du monomère chlorure de vinyle et du polymère sont les suivantes [26,27] :



Chlorure de vinyle



Polychlorure de vinyle

I.3. Obtention du chlorure de vinyle :

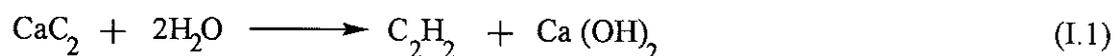
Actuellement les matières de base nécessaires sont le chlore, l'acétylène ou l'éthylène.

On l'obtient [04,28,29] :

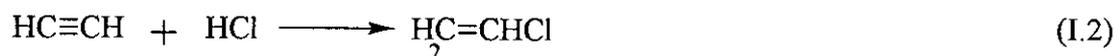
- par le procédé classique : partant de l'acétylène
- par le procédé récent : éthylène + chlore

I.3.1. A partir de l'acétylène :

L'acétylène est préparé par action de l'eau sur le carbure de calcium [24,30,31].



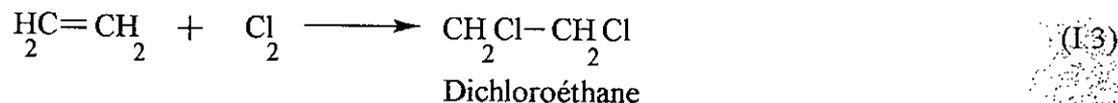
En présence de chlorure mercurique, vers 150°C, il fixe une molécule d'acide chlorhydrique et donne le chlorure de vinyle monomère :



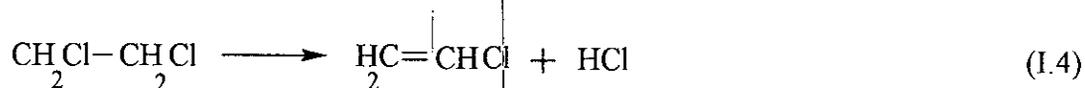
I.3.2. A partir de l'éthylène :

I.3.2.a. Chloruration de l'éthylène :

Cette méthode fait intervenir la chloruration de l'éthylène qui est suivie par l'extraction de l'acide chlorhydrique, et se produit de la façon suivante [23,32] :



Par déshydrochloration à haute température, le dichloroéthane fournit une molécule de chlorure de vinyle et une molécule d'acide chlorhydrique [30].



I.3.2.b. Oxychloration:

L'acide chlorhydrique formé lors de la déshydrochloration est brûlé par l'oxygène en présence d'éthylène. Le chlore libéré s'y fixe et fournit à nouveau du chlorure de vinyle. La difficulté réside dans les risques d'oxydation directe de l'éthylène [30,32].

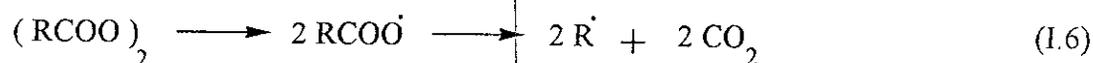


I.4. Polymérisation du chlorure de vinyle :

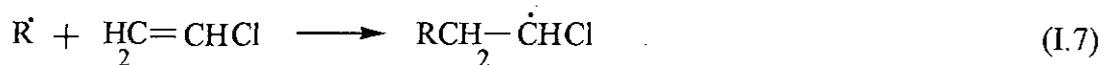
La polymérisation est la formation de macromolécules par réunion de molécules simples comportant au moins une double liaison éthylénique [33].

La polymérisation du chlorure de vinyle est une réaction en chaîne du type radicalaire [34] :

- La formation initiale de radicaux libres R^\bullet peut se faire à l'aide de divers composés appelés promoteurs ; les peroxydes, les percarbonates, les persulfates et les composés azoïques sont parmi les promoteurs les plus utilisés. Ils se décomposent en donnant naissance à des radicaux libres [31-34] :



- La propagation de la réaction se fait par addition de chaque radical sur la double liaison du monomère, ce qui produit une chaîne porteuse d'un radical qui peut réagir de façon similaire avec une nouvelle molécule de monomère :

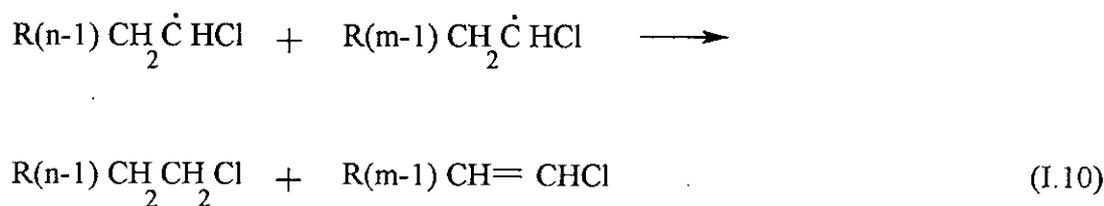


L'arrêt de la croissance d'un macroradical peut se produire selon les réactions suivantes :

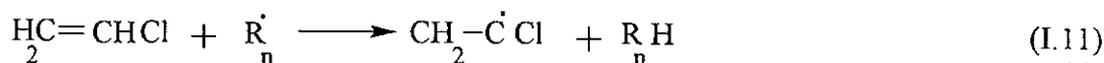
- Soit par addition de deux macroradicaux \dot{R}_m et \dot{R}_n (m et n désignant le nombre de molécules qu'ils contiennent)



- Soit par disproportion pour donner deux chaînes :



- soit par transfert de chaîne ; le principal exemple de ce type de réaction est le transfert de chaîne au monomère :



I.5. Techniques de polymérisation :

Il existe quatre types de polymérisation utilisés industriellement. Il s'agit de la polymérisation : en masse, en solution, en suspension, et en émulsion. En principe, tous les monomères vinyliques peuvent être polymérisés par un de ces quatre procédés [38, 39].

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

I.5.1. Polymérisation en masse :

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant. Un initiateur organo-soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le polychlorure de vinyle (PVC), insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.

Le procédé comporte deux étapes :

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

Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. La grosseur des grains est assez régulière de 120 à 150 microns de diamètre moyen. Les performances des résines obtenues par le procédé en masse sont en général voisines de celles des résines fabriquées par le procédé en suspension [01, 03].

I.5.2. Polymérisation en solution :

Ce procédé est pratiquement abandonné. Il consistait à ajouter au monomère une certaine quantité de solvant, dans lequel le polymère est insoluble. Le solvant le plus courant est le n-butène, mais bien d'autres sont possibles tels le benzène, le cyclohexane ou les solvants aliphatiques chlorés. On séparait le polymère par simple filtration. Ce procédé présentait l'inconvénient de ne conduire qu'à des polymères de poids moléculaire trop bas [03, 34].

I.5.3. Polymérisation en suspension :

Dans ce procédé, on disperse le monomère en gouttelettes de 0,1 à 5 mm par agitation rapide dans une phase aqueuse additionnée d'un agent stabilisateur (polymère hydrosoluble,

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

agent tensioactif...). Avant sa dispersion, le monomère est additionné d'un amorceur soluble en milieu organique [38, 40].

Le monomère en dispersion est ensuite polymérisé par chauffage du réacteur à une température comprise entre 80 et 110 °C. A la fin de la réaction, le polymère se retrouve sous forme de perles si le polymère est soluble dans son monomère ou sous forme de granulés s'il est insoluble. On lave les perles ou les granulés pour éliminer l'agent de stabilisation.

La cinétique de la polymérisation en suspension est identique à celle de la polymérisation en masse. Son principal avantage est de permettre une dispersion aisée de la chaleur de la réaction [38, 41].

1.5.4. Polymérisation en émulsion :

Le monomère est émulsionné dans un milieu aqueux comportant un agent tensioactif (ou émulsionnant) [03, 42, 43].

L'émulsion est en fait, une suspension très fine de PVC solide dans l'eau, suspension rendue stable grâce aux agents émulsifiants. Les agents émulsifiants les plus courants sont des alkyl-sulfonates alcalins et le catalyseur du persulfate de potassium.

L'inconvénient du procédé en émulsion est la pollution du produit, en particulier par l'émulsifiant, dont le taux dans la résine est de l'ordre de 2,5 à 3%. Les émulsifiants, à caractère basique, améliorent la lubrification, lors du passage sur machine de transformation, mais nuisent à la transparence et aux propriétés d'isolation électrique de la résine.

Suivant le procédé de séchage de l'émulsion la grosseur des grains peut varier de 15/25 microns jusqu'à 250 microns [03, 44].

Dans la polymérisation du polychlorure de vinyle, la méthode principale utilisée est la méthode de suspension et comme méthode secondaire [03, 44] :

- méthode d'émulsion
- méthode de masse

1.5.5. Comparaison entre les différentes méthodes de polymérisation :

Le tableau I.1 rassemble quelques éléments de comparaison des diverses méthodes de polymérisation [41].

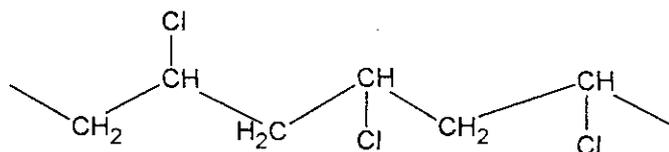
Tableau I.1 Comparaison entre les diverses méthodes de polymérisation [41].

Méthode	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	- polymère contenant un minimum d'impuretés résiduelles	- difficulté de contrôle des échanges de chaleur. - difficulté de contrôle de polymérisation et distribution large des masses molaires moyennes pour les fortes conversions.
Polymérisation en solution	- contrôle aisé du dégagement thermique. - Pureté du polymère	- difficulté pour débarrasser totalement le polymère du solvant résiduel. - Equipement complexe et onéreux pour la récupération et la purification du solvant. - réaction relativement lente.
Polymérisation en suspension	- contrôle aisé du dégagement thermique. - séparation aisée du polymère.	- contrôle critique de l'agitation. - réaction relativement lente. - contamination du polymère.
Polymérisation en émulsion	- polymérisation rapide, conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevé. - contrôle aisé du dégagement thermique. - souplesse du procédé en copolymérisation.	- contamination du polymère par l'émulsifiant et l'agent de coagulation, d'où une coloration variable du polymère et une limitation des domaines d'applications.

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

I.6. Structure du polychlorure de vinyle :

La structure de base du polychlorure de vinyle est la suivante :

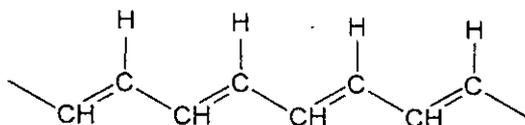


On peut voir que les gros atomes de chlore se trouvent des deux côtés de la chaîne et que les groupes se suivent à la queue-leu-leu.

Il existe de puissantes forces de cohésion dans le polychlorure de vinyle qui sont dues en grande partie aux moments dipolaires exercés par les atomes de chlore. Cette polarité rend le polychlorure de vinyle incompatible avec les hydrocarbures non polaires et celui-ci résiste au pétrole et aux huiles minérales. Par contre, cette polarité rend le polymère soluble dans les solvants polaires forts (par exemple : cétones et hydrocarbures chlorés) [23].

Le chauffage ne produit pas seulement une modification structurelle mais une série de changements de couleur, du jaune clair au jaune foncé, puis à l'orange et finalement au marron et même au noir.

La libération d'acide chlorhydrique (HCl) pendant cette réaction indique qu'une dégradation s'est produite, pouvant donner naissance à la structure suivante d'un polyène conjugué [23].



La présence de cette structure insaturée responsable du phénomène de coloration a été confirmée par des études d'absorption.

La stabilité thermique du PVC apparaît donc limitée par le processus de déshydrochloruration.

I.6.1. Processus de déshydrochloruration thermique :

L'énergie d'activation de la réaction initiale est relativement élevée (30 Kcal/mole). Il est admis que le processus de dégradation purement thermique du PVC est un processus de réaction en chaîne dont l'origine est liée à l'existence de points faibles constitués par les irrégularités structurales des chaînes polymériques telles que [15] :

- bouts de chaînes,
- points de branchement,
- enchaînement tête-à-tête,
- double liaisons réparties sur la chaîne

Trois facteurs sont importants :

- la vitesse d'initiation ou d'amorçage des réactions en chaîne,
- la longueur des chaînes résultantes,
- la vitesse des réactions d'arrêt ou de terminaison.

I.6.2. Photodégradation du PVC

C'est l'aspect le plus important de vieillissement climatique, celui qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études. Le principal agent qui régit ce phénomène est la lumière.

Les résultats ultimes d'une photodégradation dépendent des conditions dans lesquelles elle est menée [04, 13] :

- à l'abri de l'oxygène, ce type de dégradation est plus justement nommé photolyse ;
- en présence d'oxygène ; il s'agit de la photodégradation oxydante.

La photodégradation est un phénomène relativement complexe dont beaucoup de facteurs influencent le déroulement :

- la nature des chromophores et la présence d'impuretés absorbantes ;
- la nature de l'atmosphère environnante et la possibilité qu'elle a de diffuser dans le matériau ;

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

- la température à laquelle est étudié le phénomène ; particulièrement par rapport à la température de transition vitreuse, puisque c'est de cette température que dépend la mobilité des chaînes qui détermine la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau et celle des produits de dégradation vers l'extérieur.

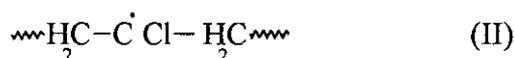
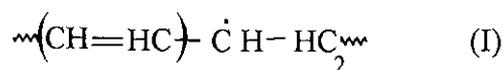
- la forme de l'échantillon joue un rôle très important : poudre, éprouvette, granulé, solution et film.

Le principal agent de dégradation atmosphérique est le rayonnement.

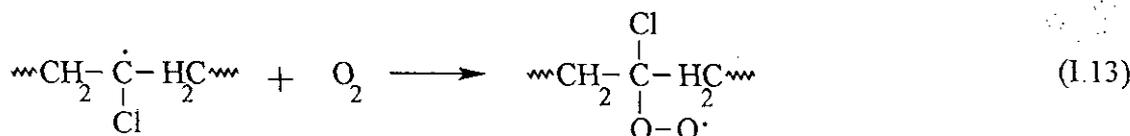
Les radiations reçues à la surface terrestre, sont comprises entre 290 et plus de 5000 nm. Mais la composante la plus énergétique correspond aux radiations UV ($300\text{nm} < \lambda < 450\text{ nm}$)

I.6.2.1. Mécanisme de photo-oxydation :

La réaction des radicaux alkyles avec l'oxygène donne des radicaux peroxy sur la chaîne du polymère [20, 45]. Les radicaux les plus réactifs avec l'oxygène sont :



Le départ de l'hydrogène mobile conduit à la formation de nouveaux sites d'amorçage d'où la formation de structure peroxy (radicaux peroxy secondaires et tertiaires) sur la chaîne après l'addition de l'oxygène.



-la température à laquelle est étudié le phénomène ; particulièrement par rapport à la température de transition vitreuse, puisque c'est de cette température dont dépend la mobilité des chaînes qui détermine la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau et celle des produits de dégradation vers l'extérieur.

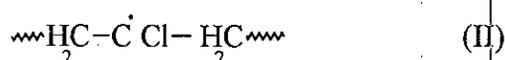
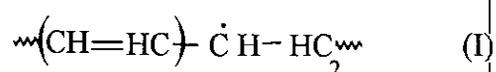
- la forme de l'échantillon joue un rôle très important : poudre, éprouvette, granulé, solution et film.

Le principal agent de dégradation atmosphérique est le rayonnement.

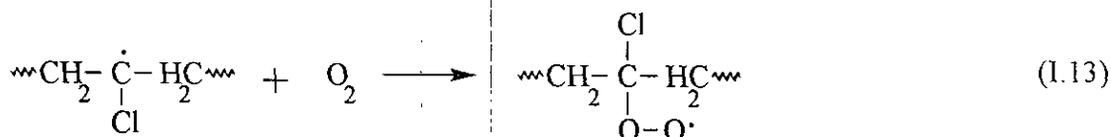
Le rayonnement reçu à la surface terrestre, est compris entre 290 et 5000 nm. Mais la composante la plus énergétique correspond aux radiations UV ($300\text{nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$)

I.6.2.1. Mécanisme de photo-oxydation :

La réaction des radicaux alkyles avec l'oxygène donne des radicaux peroxy sur la chaîne du polymère [20, 45]. Les radicaux les plus réactifs avec l'oxygène sont :

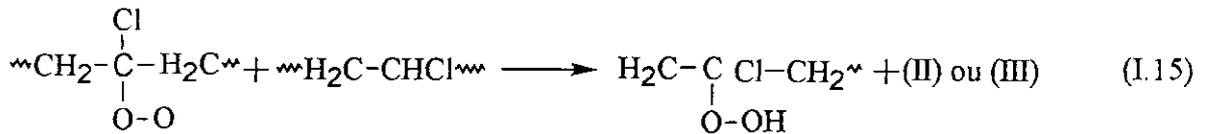
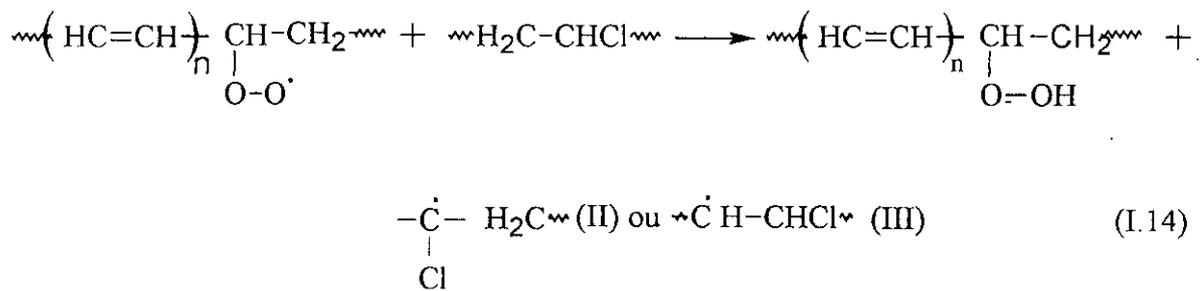


Le départ de l'hydrogène mobile conduit à la formation de nouveaux sites d'amorçage d'où la formation de structure peroxy (radicaux peroxy secondaires et tertiaires) sur la chaîne après l'addition de l'oxygène.



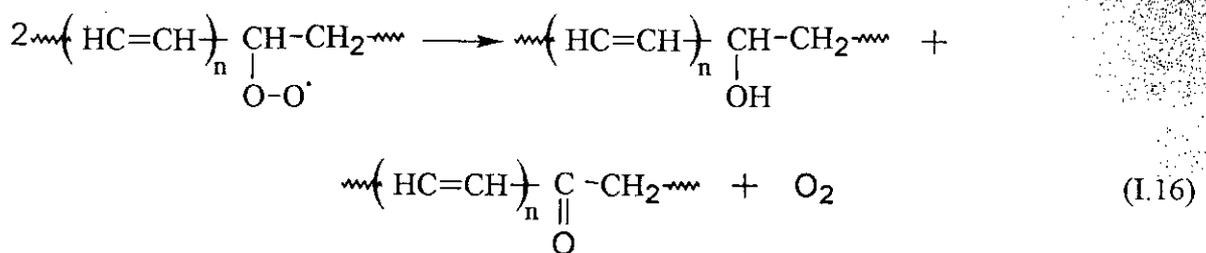
Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

Les radicaux peroxy sont considérés comme les précurseurs directs des structures oxygénées détectées (carbonyles et hydroperoxydes) dans le polymère dégradé et des modifications de structure observées (scissions de chaîne et réticulations). Ils peuvent arracher facilement des atomes d'hydrogène aux groupes $-CHCl-$ ou $-CH_2-$ du polymère pour donner des hydroperoxydes et générer les radicaux (II) et (III) comme le montrent les réactions suivantes [20] :

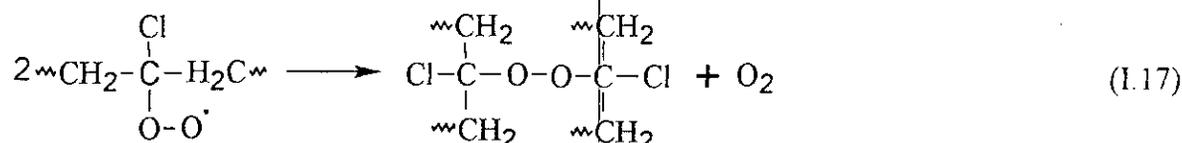


Comme l'hydroperoxydation est une réaction en chaîne, elle se développe d'une façon considérable.

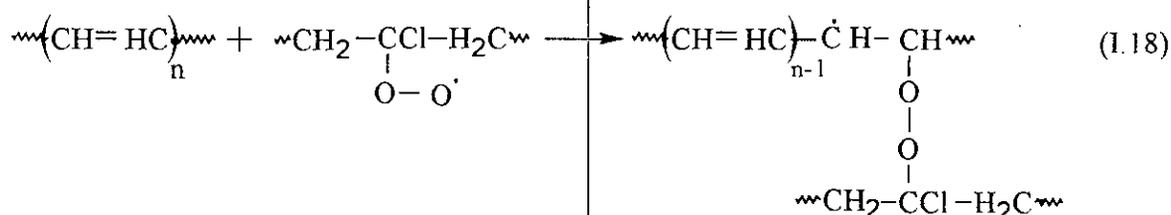
Quand deux radicaux alkyles peroxy sont formés l'un à proximité de l'autre, ils peuvent réagir pour donner un alcool et une cétone :



ou bien un peroxyde de dialkyle :



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



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

C'est finalement le radical chloro-peroxyde $\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CCl}-\text{H}_2\text{C}\sim \\ | \\ \text{O}-\text{O}^\bullet \end{array}$ qui apparaît comme

devant jouer le rôle essentiel dans les processus de photooxydation du PVC.

Il convient de remarquer que la décomposition des radicaux alcoyles tertiaires s'accompagne d'une production supplémentaire de radicaux chlore qui vont propager la dégradation en chaîne du PVC. Ceci permet d'expliquer pourquoi le rendement quantique de déshydrochloruration est plus élevé, d'environ 40%, en présence d'oxygène qu'en atmosphère inerte [45].

I.7. Les additifs de transformation :

Le polychlorure de vinyle doit sa polyvalence à ses propriétés avantageuses; ces propriétés peuvent être modifiées en faisant varier les conditions de production et par adjonction de substances diverses appelées additifs de transformation [02] .

Les principaux additifs intervenant dans la transformation du polychlorure de vinyle sont les stabilisants, les plastifiants, les pigments, les charges, les lubrifiants et éventuellement les produits ignifugeants [02] .

I.7.1. Les stabilisants :

Les stabilisants sont des composés chimiques susceptibles d'empêcher le vieillissement prématuré d'une résine dans laquelle ils ont été incorporés en général, à faible dose (1 à 2%) [05]. On utilise fréquemment des systèmes de stabilisation, c'est-à-dire des mélanges de stabilisants agissant en synergie.

Les principaux types de stabilisants sont les suivants [04] :

1.7.1.a. Anti-oxygènes :

Leur but est de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation et de l'utilisation.

- ❖ Les phénols à encombrement stérique sont les plus répandus avec le noir de carbone.
- ❖ Les amines sont très efficaces mais se colorent en brun au cours de l'oxydation.
- ❖ Les mercaptans et phosphites donnent des synergies très intéressantes avec les stabilisants ci-dessus.
- ❖ Dans le cas du contact avec les métaux (en particulier le cuivre) on utilise des additifs spéciaux (« anticuivres ») capables de désactiver leur effet catalytique vis-à-vis de l'oxydation

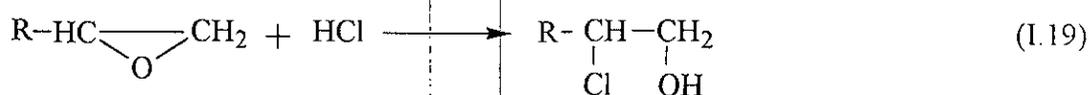
I.7.1.b. Stabilisants thermiques :

Spécifiques des polymères chlorés, ces stabilisants retardent le dégagement de l'acide chlorhydrique et la formation des structures conjuguées très colorées. On les emploie en concentration en poids de 1 à 3 % environ. Les systèmes binaires et ternaires sont très fréquents [04].

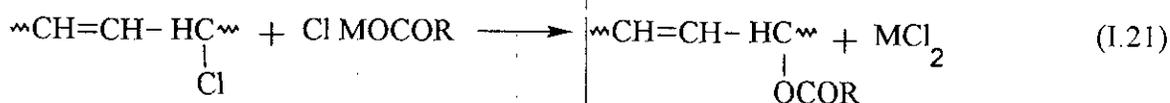
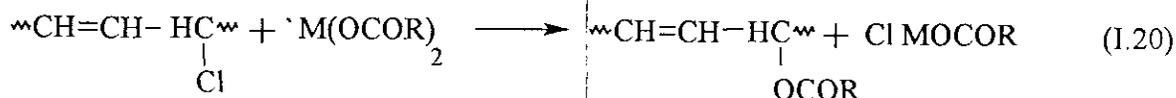
Dans notre étude on a opté pour l'utilisation d'un système stabilisant ternaire composé de stéarate de zinc de stéarate de calcium et de l'huile de tournesol époxydé.

Mode d'action de l'HTE sur la dégradation thermique :

L'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC peut être considéré comme résultant de la réaction facile de l'HCl avec le groupe époxy (réaction I.19) ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique.

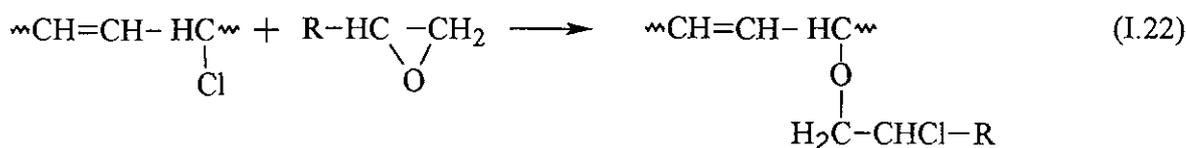


Les réactions de substitution des chlores allyliques instables du PVC par les groupes esters provenant des carboxylates métalliques (réactions I.20 et I.21) et les groupes éthers provenant de l'HTE (réaction I.22) fournissent une explication aux effets stabilisants de l'HTE utilisée en combinaison avec les carboxylates métalliques. Les effets combinés de ces deux réactions limitent le départ d'HCl en chaîne, ce qui provoque la formation de courtes séquences polyéniques [46].



Avec : M = Zn ou Cd ; R = C₁₇H₃₅

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydé sous l'action de la pollution atmosphérique



1.7.1.c. Stabilisants « Lumière » ou anti-UV :

Les principaux stabilisants « lumière » appartiennent à quatre familles :

- Les pigments (et en particulier le noir de carbone)
- Les absorbeurs UV (qui empêchent la pénétration des UV au sein du matériau).
- Les extincteurs (« quenchers ») qui désactivent les états excités créés par absorption de photons, et sont particulièrement intéressants dans les objets de faible épaisseur (< 100µm) pour lesquels les absorbeurs UV sont inopérants.
- Les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes.

Les concentrations utilisées sont inférieures à 1% pour les stabilisants « lumière » organiques [04].

1.7.2. Les plastifiants :

Ce sont des composés ou mélange de composés, généralement organiques ayant une faible tension de vapeur [05] . Ils diminuent les forces de liaisons intermoléculaires et modifient la rigidité de l'objet fini [04, 46, 47] .

Un bon plastifiant pour le polychlorure de vinyle, doit être un corps neutre, liquide ou solide, à bas point de fusion de préférence insoluble dans l'eau, non hydrolysable, stable à la chaleur, incolore, inodore, ininflammable, non toxique, donnant des mélanges résistant à la lumière, à la chaleur , au vieillissement et au froid.

Il est bien évident qu'un tel produit rassemblant toutes les qualités n'existe pas. C'est pourquoi dans la majorité des cas, il n'y a pas un seul, mais plusieurs plastifiants, chacun apportant au produit fini ses qualités propres [30] .

La plupart des plastifiants sont des alcools à base d'acide phtalique. Le dioctylphtalate (DOP) est le plus utilisé, et il existe d'autres plastifiants comme : le phtalate de butyle (DBP) et le tricrésylphosphate (TCP). Leur incorporation est aisée. Ils confèrent au PVC de bonnes propriétés mécaniques et n'exsudent pas [04, 30, 48] .

I.7.3. Les lubrifiants :

Le lubrifiant est un adjuvant qui, ajouté en faible quantité, abaisse la contrainte mécanique nécessaire à la mise en œuvre d'un plastique.

A cet effet, il doit réduire l'adhésivité de la résine sur l'outil et améliorer le glissement des molécules de cette dernière à l'état fluide.

Le rôle d'un tel corps incorporé à la dose d'environ 1% est donc complémentaire de celui du plastifiant, puisqu'il améliore la fluidité de la résine à la température de la mise en œuvre (extrusion ou moulage) ou la plasticité dans le cas du formage à chaud.

D'autre part, le même lubrifiant, ou un autre lubrifiant, est, à chaque moulage, appliqué sur le moule, afin d'éviter le collage et d'améliorer l'aspect de l'objet moulé [49] .

On distingue deux types de lubrifiants [49] :

I.7.3.a. Lubrifiants de moules :

Ce sont, en principe, des fluides inertes projetés sur le moule (silicones) ou des produits fluidifiés sur le moule chaud dans le cas de moulage en compression ou en transfert des thermodurcissables.

On peut citer principalement :

- les stéarates (Al, Ba, Ca, Pb, Mg, et surtout Zn)
- les huiles et cires : huiles minérales, cires de pétrole

I.7.3.b. Lubrifiants de matières à mouler :

Ce sont surtout des stéarates déjà mentionnés .

I.7.4. Les colorants :

Un colorant est une matière minérale ou organique donnant à un plastique déterminé ou à un autre matériau, une couleur résistant à la mise en œuvre de ces matériaux et à leur emploi [49].

Trois colorants principaux sont utilisés avec les polymères. Ce sont [23, 49] :

Les pigments minéraux, les pigments organiques et les colorants.

I.7.4.a. Les pigments minéraux :

Ce sont en général des oxydes métalliques qui ont été calcinés à environ 2000°C. Les exemples types sont le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc et le trioxyde d'antimoine.

Ces pigments présentent certains avantages par rapport à leurs homologues en ce qu'ils possèdent une plus grande stabilité à la lumière.

Les pigments minéraux se caractérisent normalement par leur densité élevée et par une faible absorption d'huile et de plastifiant. Ils résistent en général à la plupart des produits chimiques, mais ils donnent des polymères opaques. Ce groupe de pigments est très couramment utilisé du fait que les températures élevées de moulage qui s'imposent aujourd'hui ne s'obtiennent qu'avec ces pigments qui sont stables aux températures élevées.

I.7.4.b. Les pigments organiques :

Ils ont une stabilité à la chaleur inférieure à celle des pigments minéraux et peuvent, pour des raisons pratiques, se subdiviser en pigments purs et en laques qui se caractérisent par une faible solubilité, une basse densité et une grande absorption d'huile et de plastifiant.

Les pigments organiques confèrent également un meilleur lustre et une meilleure brillance aux objets finis, par rapport aux autres types de pigments.

I.7.4.c. Les colorants :

Les colorants peuvent se définir comme des produits chimiques organiques synthétiques ou naturels qui sont solubles dans la plupart des solvants, tels que l'alcool et l'eau. Ils possèdent une très bonne résistance à la décoloration et existent dans une grande gamme de couleurs.

La densité des colorants est normalement basse et ils se caractérisent en général par une faible absorption de plastifiant. Ils présentent cependant certains inconvénients, notamment une stabilité thermique et une résistance à la lumière médiocre.

Les colorants ont une tendance à se séparer du polymère par migration et à s'user à la surface.

1.7.5. Les charges :

Les charges sont des matériaux pulvérulents ou fibreux, en nappe ou en feutre, qui seront liés entre eux par la résine [49].

Elles sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient du polychlorure de vinyle, d'en accroître la résistance thermique ou d'en renforcer certaines autres propriétés telles que [02,23] :

- la résistance mécanique, à savoir au choc et à la traction ;
- la résistance aux produits chimiques ;

Les charges se divisent en : charges minérales et charges organiques [02].

Les principales charges minérales sont : l'amiante, le verre, le mica, la silice diatomite .

Les principales charges organiques sont : la farine de bois, les flocons de coton, le papier, le tissu en morceaux, la farine de coquilles de noix,.....

1.8. Propriétés du polychlorure de vinyle :

1.8.1. Propriétés physiques :

- Le PVC de vinyle pur a 57% de chlore environ, il est thermoplastique, incolore, inodore, insipide, non toxique, ininflammable [50].
- Le PVC de vinyle est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement, sur de courts segments de chaînes, le polychlorure de vinyle soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15%.
- La masse volumique du PVC varie en moyenne entre 1,0 et 2,0 g/cm³ à température ambiante. L'addition de charges (kaolin, carbonate de calcium,) a pour effet d'augmenter la masse volumique jusqu'à des valeurs de l'ordre de 2,0 g/cm³.

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

- Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau.
- La masse moléculaire moyenne du PVC est généralement donnée par le « K-wert » ou « valeur K ».

Lorsque le K-wert augmente, la résilience, la stabilité dimensionnelle à chaud et la résistance au fluage augmentent alors que la transformation devient plus difficile [04].

I.8.2. Propriétés chimiques :

Le polychlorure de vinyle non plastifié possède une excellente résistance à de nombreux produits chimiques tels que :

Les acides et bases, huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques.

A l'inverse, le PVC plastifié :

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

La résistance du PVC plastifié aux agents chimiques varie en fonction du type et de la qualité de plastifiant incorporé dans la composition.

- Imputrescibilité (résistance biochimique) :

Les objets à base de PVC rigide sont imputrescibles. En revanche, certains PVC plastifiés peuvent être sensibles à l'action de microorganismes : il est alors nécessaire d'incorporer des fongicides dans les formulations.

- Tenue à la lumière (résistance photochimique) :

S'ils ont été correctement formulés puis transformés, les PVC présentent une bonne résistance au vieillissement naturel, qui peut être encore améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV [01, 04].

I.8.3. Propriétés mécaniques :**I.8.3.1. Dureté :**

Selon la teneur en plastifiant de la composition de PVC initiale, on mesure la dureté shore A ou D :

- pour les mélanges plastifiés (souples), elle varie de 40 à 80 unités shore A ;
- pour les mélanges peu ou non plastifiés (semi-rigides ou rigides), elle est d'environ 30 à 80 unités shore D.

I.8.3.2. Contrainte à la rupture en traction :

Elle varie environ de 35 à 60 MPa pour les PVC non plastifiés et de 10 à 25 MPa pour la plupart des PVC plastifiés.

I.8.3.3. Allongement à la rupture en traction :

Il est de l'ordre de 2 à 100 % pour les PVC non plastifiés et de 200 à 500 % pour les PVC plastifiés (valeurs dépendant fortement de la vitesse de sollicitation et de la teneur en plastifiant) [01, 04].

I.8.4. Propriétés thermiques :**I.8.4.1. Température de transition vitreuse :**

Elle est désignée par T_v (en anglais T_g : glass transition température) [04, 15]. La température de transition vitreuse est la température de transition de phase, elle marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

Le PVC (amorphe) présente sa température de transition vitreuse entre 75 et 80°C, c'est à dire qu'à température ambiante il est rigide et qu'au dessus de 90°C il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation).

L'addition de plastifiants, en diminuant les forces de liaison intermoléculaires, diminue la température de transition vitreuse, ce qui permet de proposer un PVC souple à température ambiante (T_v étant alors inférieure à 0°C) [04].

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

I.8.4.2. Tenue du feu :

Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto-extinguible. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement [04].

Le tableau I.2 illustre les propriétés du PVC rigide et plastifié [51, 52].

Tableau I.2 Propriétés du PVC rigide et plastifié [51, 52].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC plastifié
Masse volumique	g/cm ³	1,4	1,16 – 1,35
Contrainte à la rupture	MPa	35 – 60	10 – 25
Allongement à la rupture	%	2 – 100	200 – 500
Dureté shore D		70 - 80	20 - 40
Température de fusion	°C	160 – 170	140 – 170
Température de transition vitreuse	°C	75 - 105	(-50) – (-5)

I.9. Applications du polychlorure de vinyle :

Elles sont multiples et variées, à titre d'exemples, on peut citer les applications suivantes [53, 54] :

Polychlorure de vinyle rigide :

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

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

- Cartes de crédit.
- Jouets .

Polychlorure de vinyle souple :

- Revêtements de sol.
- Isolation de câbles et fils électriques.
- Chaussures et semelles.
- Couvertures de classeurs et cahiers, trousse, housses,
- Bagagerie souple.

I.10. Avantages et inconvénients du polychlorure de vinyle :

Le tableau I.3 récapitule les avantages et les inconvénients du polychlorure de vinyle rigide et souple [04].

Tableau I.3 Avantages et inconvénients du PVC souple et rigide [04].

Polychlorure de vinyle	Avantages	Inconvénients
Souple	- Souple - Utilisable à basse température	- Tenue chimique moins bonne que le PCV rigide - Non alimentaire
Rigide	- Bonne rigidité jusqu'à 70°C - Bonne stabilité dimensionnelle - auto extinguable - Alimentaire - Bonne tenue chimique	- Fragile à basse température - Sensible aux UV

I.11. Risques particuliers du polychlorure de vinyle :

Le polychlorure de vinyle n'est pas considéré comme dangereux par lui-même à température ambiante. Cependant, une étude fondée sur l'expérimentation animale et une

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

observation sur l'homme évoquent la possibilité de lésions granulomateuses pulmonaires par inhalation des poussières fines de polymère.

D'autre part, les résines, homopolymères ou copolymères, peuvent contenir des teneurs variables (de 1 à 100 p.p.m dans des cas exceptionnels) du monomère résiduel : le chlorure de vinyle. Ces teneurs, qui tendent actuellement à diminuer, dépendent des procédés de fabrication et du traitement final du polymère

Le chlorure de vinyle est un produit gazeux très dangereux en raison notamment de ses propriétés cancérogènes : l'inhalation de vapeurs de chlorure de vinyle est susceptible de provoquer des lésions osseuses et angioneurotiques et d'induire certains cancers (angiosarcomes), notamment du foie.

De faibles quantités de chlorure de vinyle sont susceptibles d'être libérées dans l'atmosphère au cours de traitements divers : manipulations et stockage à température ambiante et pendant la première mise en œuvre à chaud [52].

Chapitre

I I

Vieillessement des polymères

II.1. Définition du vieillissement :

On appelle vieillissement toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau dans le temps. Ce phénomène est encore insuffisamment expliqué. On l'étudie surtout expérimentalement.

Cette altération est due principalement aux causes ci-après ou à leurs combinaisons (avec effet de synergie) [16, 53].

- | | | |
|---|---|-----------------------|
| - contrainte mécanique | } | conditions de service |
| - température | | |
| - contamination chimique | | |
| - oxydation (O ₂ , O ₃) | } | agents atmosphériques |
| - pluie | | |
| - rayonnement UV | | |

Le phénomène irréversible ou le vieillissement est dû essentiellement aux différents points suivants [55] :

- Fissuration (exemple : Séparation des chaînes par agents tensio actifs).
- Corrosion (exemple : Dissolution, oxydation, hydrolyse .
- Dépolymérisation.
- Fluage (Exemple : déformation).
- Contraintes associées. (Exemple : Ionisation sous tension).

On distingue deux types de vieillissements :

- vieillissement physique
- vieillissement chimique

II.1.1. Vieillissement physique :

Le vieillissement physique est un phénomène d'évolution irréversible du matériau non induit par une modification chimique des macromolécules. On peut distinguer [04, 16] ;

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

- vieillissement avec transfert de masse qui est lié
 - à la pénétration de solvants
 - à la disparition d'adjuvants
- vieillissement sans transfert de masse qui est lié :
 - à l'évolution de la morphologie
 - à la fissuration sous contrainte mécanique en milieu tensio-actif

II.1.2. Vieillissement chimique :

On désigne par vieillissement chimique tout processus impliquant une modification de la structure chimique du polymère ou de ses adjuvants.

On distingue différents types de vieillissement chimique qui sont généralement classés en fonction de la cause externe (température, rayonnement UV,...) [16].

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

II.2. Facteurs de dégradation :

Quels que soient les facteurs de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison.

L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique,...

La stabilité d'un matériau polymère dépend de l'énergie de ses liaisons chimiques. Ainsi, le processus de dégradation sera gouverné par la liaison la plus faible [13, 56].

On distingue deux facteurs de dégradation :

- Facteurs internes
- Facteurs externes

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

II.2.1. Facteurs internes de dégradation :

La dégradation des polymères est inséparable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. Cette dégradation est liée à quelques éléments internes du polymère tels que [13, 53, 55, 56] :

II.2.1.1. Composition :

La nature de la résine et celle des adjuvants divers éventuels tels : le plastifiant, le lubrifiant, le stabilisant..., ainsi que leurs pourcentages relatifs jouent un rôle variable dans la résistance à la corrosion par différents agents.

II.2.1.2. La structure chimique :

Elle dépend essentiellement de l'énergie des liaisons (la nature chimique des constituants des chaînes et les fonctions terminales).

Exemple : la liaison hydrogène sur le carbone tertiaire est plus sensible que celles des carbones primaire et secondaire du polymère.

II.2.1.3. Les conditions de mise en œuvre du polymère :

Ce sont toutes les conditions de préparation des polymères telles que : séchage, pression, température, refroidissement,....

II.2.1.4. Impuretés :

On appelle impureté toute substance qui provoque l'altération du polymère telle que : résidus de polymérisation, intermédiaires incomplètement transformés, agents de synthèse (catalyseurs, solvants,...) non entièrement éliminées, d'où des sources de réaction à l'oxydation.

II.2.2. Facteurs externes de dégradation :

Ce sont ceux qui conduisent à des transformations irréversibles du matériau sous l'action de contraintes telles que : le rayonnement solaire, la température, les polluants atmosphériques,....

Les différents facteurs qui agissent sur le matériau sont représentés dans le tableau II.1 [04] :

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

Tableau II.1 Les différents facteurs externes qui agissent sur les polymères [04]

Facteur influent	Phénomène
Lumière solaire (UV)	Photodégradation
Température	Thermo-oxydation, migration d'adjuvants
Humidité	Hydrolyse, gonflement
Pluie	Extraction d'adjuvants par lavage
Air (O ₂ , O ₃ , polluants)	Oxydation
Vent, grêle, sable	fissuration

II.2.2.1. Rayonnement solaire (UV) :

Le rayonnement solaire a une influence capitale sur le vieillissement des matériaux exposés dans l'atmosphère terrestre. Il est suffisant pour provoquer la dégradation photochimique des polymères qui comportent des groupements chromophores absorbant dans le domaine 200-290 nm.

L'absorption se traduit par une atténuation de l'intensité lumineuse traversant l'échantillon et qui est régie par la loi de Beer-Lambert [16, 57, 58] :

$$I / I_0 = \exp (- \zeta C x)$$

Où I est l'intensité transmise à travers l'épaisseur x d'un milieu comportant une espèce absorbante d'absorptivité molaire ζ , de concentration C et I₀ l'intensité du rayonnement initial.

II.2.2.2. Température :

La température est un paramètre externe qui joue un rôle très important dans la dégradation des polymères, cette dernière est amplifiée avec l'élévation de la température.

Une élévation de la température de l'ordre de 10°C double la vitesse d'une réaction, les surchauffes accidentelles des plastiques, peuvent provoquer des modifications du réseau par l'intervention des facteurs internes favorables au vieillissement tels que la structure chimique, la morphologie, ... [04, 16, 55].

La dégradation thermique n'a pas lieu tant que la température n'est pas suffisamment élevée pour provoquer la rupture de la première liaison chimique [14].

II.2.2.3. Humidité :

Un certain nombre de plastiques ont une tendance naturelle à absorber de l'eau (1 à 4%), ce qui peut provoquer un gonflement néfaste (produits de condensation). En effet, les propriétés mécaniques et dimensionnelles varient avec le taux d'humidité [53].

II.2.2.4. Pluie :

Les effets de l'eau, s'ajoutent à ceux de la lumière dans le cas des polymères hydrophiles. Le lavage des surfaces par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction [53].

II.2.2.5. Oxygène de l'air :

L'oxygène de l'air peut exercer une action importante sur les polymères (polyéthylène, polypropylène...) en créant des groupements carbonyles. Il serait ainsi facilement absorbé à chaud en relation sensiblement proportionnelle avec le pourcentage de la partie amorphe pour rendre la matière cassante par oxydation [55].

Il existe ce que l'on peut appeler un « schéma standard » des mécanismes d'oxydation, que l'on peut écrire comme suit [16] :

Amorçage :



L'amorçage peut se faire par voies : thermique, photochimique, radiochimique, chimique.

- Thermique (thermolyse des liaisons les plus faibles du matériau) ;
- Photochimique (photolyse des espèces photoréactives) ;

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

- Radiolyse du polymère ;
- Chimique (mise en contact avec un réactif oxydant de type acide nitrique fumant, permanganate de potassium,...) ;

Propagation :

Transformation des radicaux primaires P[•] en radicaux peroxytes.

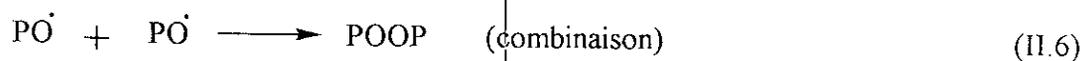
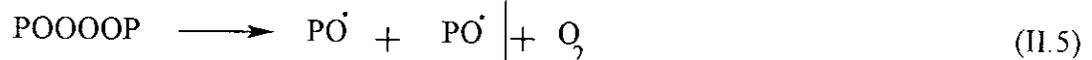
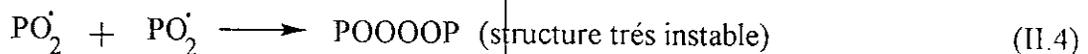


La réaction (II.2) gouverne la vitesse de propagation du processus ; il s'agit d'un arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère.

Terminaison :



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



Dans un polymère donné, ce sont les énergies de dissociation des liaisons C – H les plus faibles qui déterminent le site d'attaque préférentiel de l'oxydation.

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

II.2.2.6. Polluants atmosphériques :

Les polluants atmosphériques émis résultent d'un grand nombre d'activités : sources fixes de pollution (activités industrielles, domestiques, agricoles,...). Les concentrations des polluants dans l'atmosphère sont toujours très faibles, bien inférieures aux millièmes de gramme par mètre cube d'air en général, mais suffisantes pour présenter des risques [59].

Il existe deux groupes de polluants atmosphériques [60, 61] :

- Les polluants primaires, qui sont directement émis dans l'air comme les composés soufrés, les composés carbonés, les composés azotés, les composés hydrocarbonés, les fines particules ($\varnothing < 100\mu\text{m}$), les particules grossières ($\varnothing > 100\mu\text{m}$)
- Les polluants secondaires : produits dans l'atmosphère par interaction entre différents polluants primaires ou réaction entre les polluants et les constituants normaux de l'atmosphère, on peut citer comme exemple l'ozone.

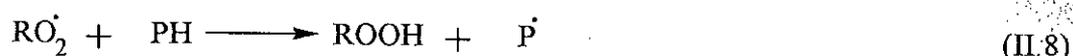
Les composés soufrés et nitrés engendrent respectivement les acides sulfurique et nitrique (H_2SO_4 et HNO_3), lesquels peuvent à leur tour attaquer certains polymères [61, 62].

II.2.2.6.a - Action des hydrocarbures :

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

L'analyse de l'air a permis d'identifier beaucoup d'hydrocarbures différents tels que le benzène, le méthane... [60]

Les radicaux organiques libres (R^\bullet) contenus dans l'atmosphère polluée réagissent avec l'oxygène pour produire des radicaux peroxy (RO_2^\bullet) qui peuvent arracher un hydrogène à un polymère (PH) pour produire des radicaux polymériques (P^\bullet) [63] :



Les radicaux P^\bullet s'oxydent pour former des radicaux peroxy polymériques (POO^\bullet) qui vont encore arracher un hydrogène à la même chaîne ou à une chaîne voisine. De cette façon un

cycle d'oxydations radicalaires libres connu sous le nom de processus d'auto oxydation a lieu :



II.2.2.6.b - Action des oxydes de soufre :

La catégorie de polluants la plus destructrice et la plus nuisible est celle dont les constituants renferment un atome de soufre. Elle comprend plusieurs oxydes de soufre et un grand nombre de composés.

Le dioxyde de soufre (SO_2) constitue la principale émission industrielle des polluants de ce groupe. Dans l'atmosphère, le SO_2 peut réagir photochimiquement avec l'oxygène pour former le trioxyde de soufre SO_3 , qui a son tour, se combine immédiatement avec la vapeur d'eau pour former des brouillards d'acide sulfurique, ces aérosols acides attaquent les surfaces polymériques [63, 64].

Sous l'action de l'irradiation solaire (jusqu'à 288 nm), le SO_2 passe à un état excité très réactif avec plusieurs polymères tels que les polyoléfines, le polystyrène, les acrylates, le nylon et les caoutchoucs. La principale réaction est la photosulfonation accompagnée de la formation de radicaux libres, de scissions de chaînes et / ou de réticulations [63].

II.2.2.6.c -Action des oxydes azotés :

Les oxydes azotés (NO_x) sont surtout émis sous deux formes : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2).(x dans NO_x se réfère au nombre d'atomes d'oxygène présents dans la molécule gazeuse).

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

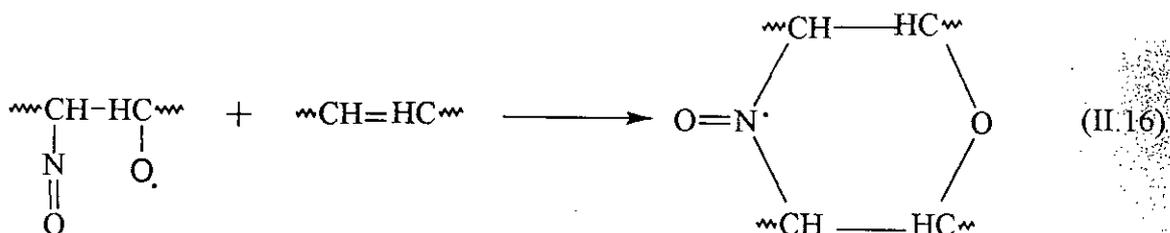
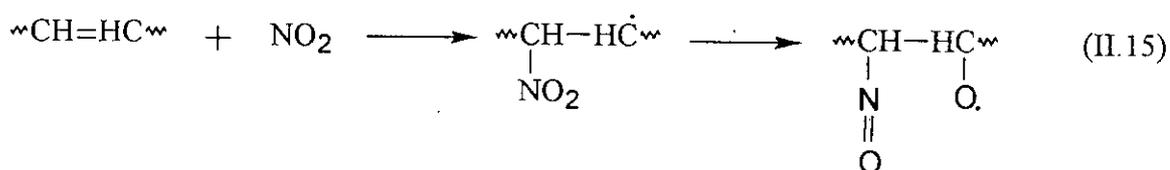
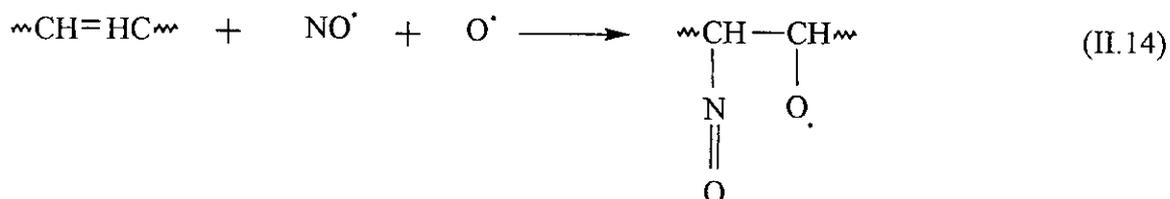
L'oxyde d'azote est l'un des plus importants polluants qui contribue au développement du smog et aux pluies acides [60, 63].

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

La principale réaction de NO_2 avec les polymères consiste à arracher un atome d'hydrogène [63] :



Le radical NO' peut aussi réagir avec les insaturations contenues dans les polymères pour donner :



II.2.2.6.d- Action de l'ozone :

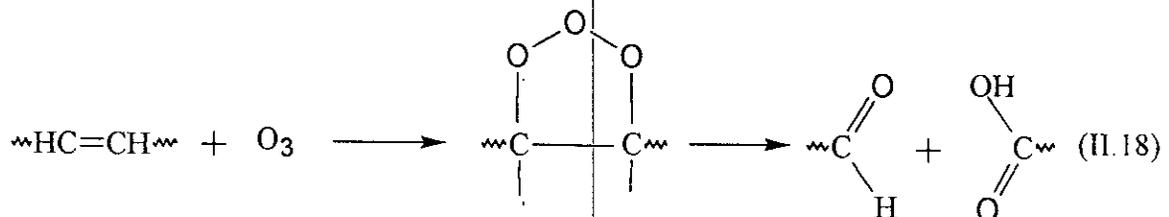
L'ozone, dont on connaît le rôle bénéfique d'écran protecteur vis-à-vis du rayonnement ultra-violet dans la stratosphère est un polluant majeur à basse altitude (de 0 à 2000^m) pour les êtres humains, les animaux et les végétaux [65, 66].

Il peut se former par une succession de réactions photochimiques où interviennent préférentiellement les hydrocarbures et les oxydes d'azote rejetés par les différents systèmes de combustion (moteurs, chaudières...) [65].

L'ozone joue un rôle important dans l'oxydation et la dégradation de plusieurs polymères. Il peut arracher un atome d'hydrogène au polymère et former ainsi des radicaux peroxy polymériques [07].



Il peut également s'additionner sur les liaisons doubles pour former des ozonides instables qui se décomposent facilement entraînant la fragmentation de la molécule et la formation d'aldéhydes et d'acides [07, 67] :



Par ailleurs, il a été rapporté que l'ozone peut accélérer la dégradation des polymères en provoquant leur durcissement et leur fragilisation [68].

II.2.2.6.e- Action des particules solides sur les polymères :

La matière particulaire représente toutes les particules, solides ou liquides qui se trouvent dans l'atmosphère comme : la poussière, les suies, les gouttes d'eau, le pollen,

Cet ensemble extrêmement divers peut être classé de différentes façons en fonction de l'effet considéré, mais la taille des particules est un point commun à la plupart des considérations [60, 64]. Trois échelles de tailles sont les plus utiles pour discuter de la nature, des propriétés et des effets des matières particulaires. Ce sont, en microns, inférieur à 0,1, compris entre 0,1 et 1 et supérieur à 1.

Les particules de diamètres supérieurs à dix microns ont tendance à se déposer rapidement et jouent, de ce fait deux rôles importants :

- Corrosion abrasive des surfaces polymériques ;
- Protection en diminuant l'intensité des processus photochimiques (dégradation, réticulation et oxydation) par absorption et diffusion des radiations solaires nuisibles.

Quant aux particules de diamètre inférieur à dix microns, les mouvements de turbulence de l'air peuvent les maintenir en suspension pour des périodes plus ou moins longues, mais elles peuvent aussi constituer une fine couche à la surface du matériau. Elles peuvent également absorber et diffuser le rayonnement solaire mais elles ne protègent pas la surface du polymère contre les radiations nuisibles comme le font les particules de diamètre supérieur. Les particules les plus fines, de diamètre inférieur à 0,1 micron, quelle que soit leur teneur dans l'air, n'ont pas d'effet de corrosion et peuvent être négligées [07].

II.3. Manifestations du vieillissement :

Généralement le vieillissement se manifeste de différentes façons [55] :

II.3.1. Discoloration et décoloration :

La manifestation la plus subjective est celle de la discoloration ou changement de teinte qui est aussi frappante que celle de la décoloration, c'est-à-dire l'effacement de la couleur.

II.3.2. Fissuration :

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

II.3.3. Corrosion :

L'exposition des polymères à l'air, se traduit par des scissions de chaînes, des pontages, la présence de peroxydes qui altèrent gravement la résistance mécanique, la coloration, et l'aspect des objets [67].

II.4. Prévission et prévention du vieillissement :

La question du vieillissement ou, sous un autre vocable, celle de la durabilité s'impose quel que soit le matériau. La durabilité dépend fortement des conditions dans lesquelles le matériau a été mis en œuvre [55].

II.4.1. Choix des matériaux :

Une connaissance approfondie de leurs caractéristiques et de leur évolution habituelle dans le temps est indispensable.

Suivant les applications envisagées et dans l'ordre habituel déjà utilisé pour les principales contraintes qui peuvent intervenir, ces connaissances visent donc les domaines énergétiques suivants :

- Thermique
- Chimique
- Mécanique
- Electrique

II.4.2. Essais prévisionnels :

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

On peut utiliser deux techniques pour étudier ces dégradations dans le temps [04, 53, 55] :

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

- Vieillessement naturel
- Vieillessement artificiel

II.4.2.1. Vieillessement naturel :

Le vieillissement naturel résulte de l'exposition d'échantillons aux intempéries (lumière solaire, humidité, température, pluie ...) en notant périodiquement les décolorations, foncements, opacifications, craquelures, fissurations, clivages,...

II.4.2.2. Vieillessement artificiel :

Le vieillissement artificiel se réalise dans le laboratoire. Généralement les essais se font dans un appareil type « Xenotest » qui reproduit les variables naturelles à des fréquences variables.

Chapitre

II

*Description des Méthodes
de Caractérisation Utilisées*

III.1. Propriétés physico-chimiques :

III.1.1. Masse volumique :

La masse volumique ρ est la masse par unité de volume d'une matière à une température donnée $T(^{\circ}\text{C})$. La masse volumique d'un plastique pris dans un état physico-chimique donné est fréquemment utilisée pour suivre les variations de la structure physique de différents lots d'un même plastique, ainsi que pour le calcul de la quantité de matière nécessaire pour obtenir un objet de volume donné.

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

Dans notre étude, nous avons mesuré la masse volumique de la matière en utilisant la méthode dite par immersion (NF T56-561) [69].

Cette méthode s'applique aux thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères et adhésifs thermodurcissables, à l'exception des plastiques alvéolaires et des polymères présentant des réactions structurelles ou chimiques au contact du milieu d'immersion.

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

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

ρ : masse volumique (g / cm³)

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

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

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

La masse volumique des plastiques sans charge est le plus souvent voisine de 1000 Kg/m³ ; la présence de charges minérales l'élève jusqu'à 1600 ou 1800 Kg/m³

III.1.2. Analyse enthalpique différentielle à balayage :

L'analyse enthalpique différentielle à balayage ou Differential scanning calorimetry (DSC) est la technique la plus courante pour la caractérisation des polymères. Le principe de cette technique repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin, pour imposer un programme de température contrôlé.

En pratique, on mesure la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset référence (celui-ci est généralement vide, mais peut aussi contenir un matériau inerte thermiquement dans le domaine de température étudié). Parmi les applications classiques de cette technique, on peut citer [70] :

- la détermination de la température de transition vitreuse ;
- les mesures de taux de cristallinité ;
- la détermination de la température de fusion ;
- l'analyse de la pureté de produits (pharmacologie) ;
- les mesures de taux de polymérisation des résines ;
- le suivi de la dégradation des polymères ;
- l'étude de la ségrégation de phases ;

les faibles masses d'échantillon nécessaires, la rapidité des mesures, font de cette technique un outil de première importance pour l'étude des propriétés thermiques des polymères.

Sur un thermogramme (DSC), on distingue deux types de phénomènes :

- a. les phénomènes endothermiques : fusion, transition vitreuse, évaporation...
- b. les phénomènes exothermiques : cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation,...

Conventionnellement, on oriente les pics endothermiques vers le bas du thermogramme et les pics exothermiques vers le haut

III.1. 3. Stabilité thermique :

Les essais de mesure de la stabilité thermique des plastiques permettent d'apprécier quel sera leur comportement à température élevée, par exemple lors de leur transformation (moulage, calandrage,...), ou quand des pièces en plastiques sont exposées à la chaleur dans leurs conditions normales de service. Ils peuvent également être utilisés pour effectuer des contrôles de fabrication [71].

III.1.4. Spectroscopie Infra-Rouge :

La spectroscopie infra-rouge est la technique la plus utilisée dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères [72,73].

Les possibilités offertes par la spectroscopie infra-rouge permettent ainsi d'obtenir des informations détaillées sur :

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

La spectroscopie infra-rouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [73]. Cette méthode repose sur le phénomène d'absorption qui est lié aux fréquences de vibrations et de rotation des groupements fonctionnels et qui est régi par la loi de Beer Lambert [74, 75].

$$D.O = A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon . C . l$$

A: absorbance;

D.O: densité optique

I_0 et I : intensité des radiations incidente et transmise ;

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

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

l : trajet optique (cm)

Les spectromètres infra-rouge les plus classiques exploitent la région du spectre comprise entre 4000 cm^{-1} et 600 cm^{-1} .

Les progrès de la technique permettent d'atteindre des zones jusqu'à 100 cm^{-1} d'une part, et à 10000 cm^{-1} , d'autre part.

Parmi les applications de la spectroscopie infra-rouge dans le domaine des polymères, on peut citer :

➤ **l'identification de polymères :**

Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de références de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier [73].

Quand l'analyse par transmission n'est pas possible pour des raisons d'opacité de l'échantillon, on peut mettre en œuvre l'analyse par ATR (attenuated total reflectance) ce qu'on appelle analyse par réflexion totale atténuée. Le choix du cristal est alors essentiel, c'est soit le : cristal de Germanium (Ge), soit le cristal de Sélénium de Zinc (Zn Se).

➤ **identification d'adjuvants, plastifiants, anti UV :**

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infra-rouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants.

Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les composants [73].

➤ **les modifications de structure des polymères lors du vieillissement**

➤ **réactivité de monomères :**

La spectroscopie infrarouge est une méthode efficace pour suivre l'avancement d'une réaction de polymérisation ou de polycondensation. En enregistrant périodiquement le spectre du milieu

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

en cours de réaction, on peut observer la disparition du ou des monomères et la formation du polymère [68].

III.1.5. Spectroscopie UV-visible

Méthode d'analyse beaucoup moins sensible que la spectroscopie infra-rouge, la spectroscopie d'absorption UV-visible n'est pourtant pas utilisée comme une méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infra-rouges, les spectres UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons.

Les principales applications de la spectroscopie UV-visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et l'analyse du vieillissement des polymères abordées sur un plan qualitatif (identification des chromophores) ou purement quantitatif (mesure du « jaunissement ») [73].

L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par application de la loi de Beer & Lambert.

La dégradation thermique ou photochimique du PVC conduit, par élimination d'HCl, à la formation de polyènes conjugués. Cette réaction est à l'origine du développement d'une coloration très marquée, qui résulte de la superposition des absorptions des polyènes [73].

L'expression suivante a été utilisée pour le calcul à une bande du nombre de séquences polyéniques de rang n [76,77].

$$N = (A_n \cdot 62.5) / (\epsilon_n \cdot C \cdot l)$$

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

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

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

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

l : Largeur de la cellule de mesure (1 cm) ;

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont celles données dans la littérature et elles correspondent au maximum principal d'absorption de chaque séquence polyénique de rang n [76].

Tableau III.1 Longueurs d'ondes d'absorption des maxima (λ) et coefficients d'absorption molaires (ϵ_n) pour les polyènes conjugués de rang n de type H-(CH=CH)_n-H [76].

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

III.2. Propriétés mécaniques :

III.2.1. Essai de traction :

Les machines d'essai à vitesse de traction constante à vide et comprennent essentiellement les éléments suivants [78] :

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

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

Ces dispositifs d'attache fixent, autant que possible sans glissement, chaque extrémité de l'éprouvette qui se trouve ainsi placée entre la partie fixe et la partie mobile.

- un mécanisme d'entraînement communiquant, à la partie mobile, à vide, un mouvement uniforme de vitesse contrôlée.

- un indicateur d'allongement : l'indicateur d'allongement doit permettre de déterminer à tout instant la distance séparant deux points particuliers de l'éprouvette.

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

La contrainte à la rupture σ_r et l'allongement à la rupture ε_r sont définis à l'aide des relations suivantes [78] :

La contrainte à la rupture σ_r (MPa)

$$\sigma_r = F / S$$

F : force de traction (N)

S : section transversale de l'éprouvette (mm^2)

L'allongement à la rupture ε_r (%)

$$\varepsilon_r = (l - l_0) / l_0 \times 100$$

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

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

La section de l'éprouvette est obtenue en mesurant la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette à l'aide d'un micromètre.

III.2.2. Essai de dureté :

Cette méthode est un essai empirique essentiellement conçu dans un but de contrôle. L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le matériau à essayer.

La mesure sur le cadran se fait entre 100 et 0 (100 dureté maximale pénétration nulle, 0 pénétration maximale) [04, 79].

La dureté est mesurée à l'aide d'un duromètre shore.

Mémoire de Magister : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique

Un duromètre shore comporte essentiellement les parties suivantes :

- Un pied presseur, d'une dimension au moins égale à celle d'un cercle de 06 mm de rayon, percé en son centre d'un trou de 2,5 à 3,5 mm de diamètre.
- Un pénétreur (voir figure III.1) constitué d'une barre d'acier trempé de forme et de dimensions indiquées dans le tableau III.2 ci-après [75]

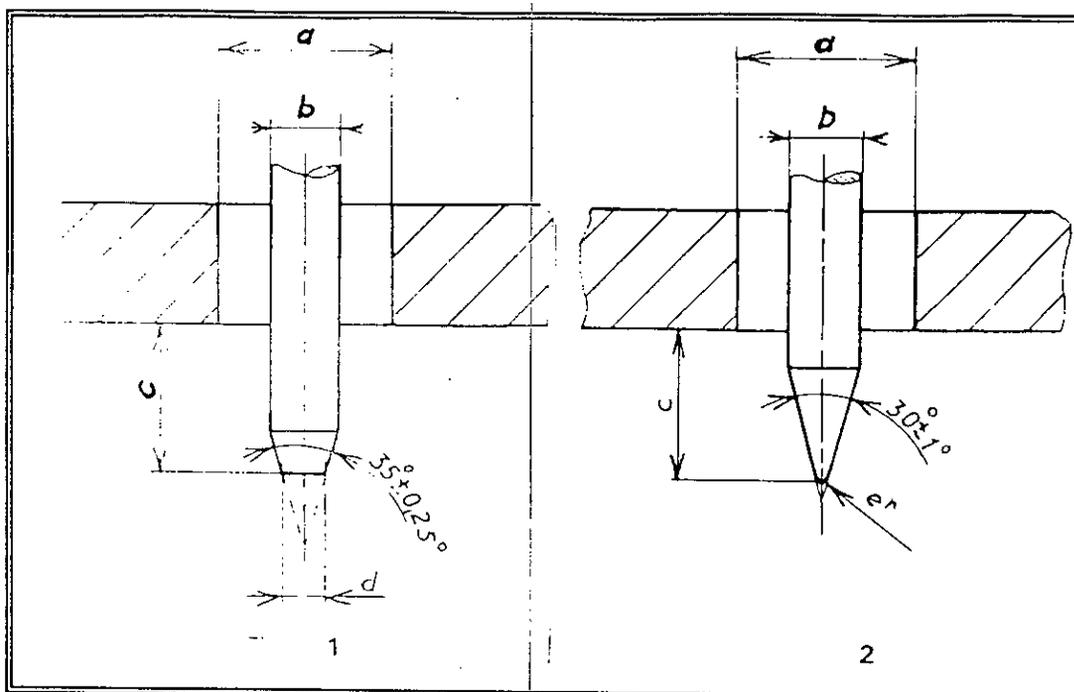


Figure III.1 Pénétreurs pour le duromètre du type A(1) et D(2) [79]

Tableau III.2. Dimensions du pénétreur (mm) [79]

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

Chapitre

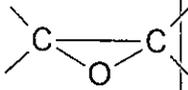
IV

Méthodologie Expérimentale

IV.1. Produits utilisés :

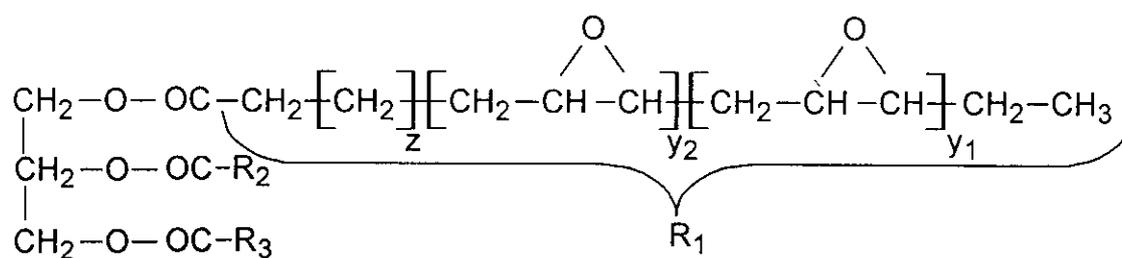
Les produits utilisés sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 Produits utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
PVC	Poly chlorure de vinyle	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	Petvinil S39/71	PETKIM (TURQUIE)	Poudre blanche
Lubrifiant	Acide Stéarique	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$	Stéarine J05	SO.G.I.S.SPA (ITALIE)	Ecailles blanches
Plastifiant	Dioctyle phtalate	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_2$	DOP	SO.GE.Plastifi (TUNISIE)	Liquide huileux limpide
Stabilisant thermique	Stéarate de Zinc	$\text{Zn}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	/	ALDRICH (FRANCE)	Poudre blanche
Stabilisant thermique	Stéarate de Calcium	$\text{Ca}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	/	PROLABO (FRANCE)	Poudre blanche
Stabilisant thermique	Huile de tournesol époxydée		/	Université de Sétif (ALGERIE)	Liquide jaune clair

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50°C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6,4% [07].

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



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

IV.2. Formulations réalisées :

Pour l'étude de vieillissement, deux formulations ont été préparées :

- Formulation de PVC semi rigide ;
- Formulation de PVC plastifiée ;

Les proportions sont données dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées pour 100g de PVC)

PRODUIT	TENEUR (% EN POIDS)	
	Formulation semi-rigide	Formulation plastifiée
PVC	100	100
Acide stéarique	1	1
Stéarate de Ca	1	1
Stéarate de Zn	1	1
HTE	5	5
DOP	10	50

IV.3. Mise en œuvre des plaques de PVC :

La mise en œuvre des plaques de PVC semi-rigide et plastifié a nécessité plusieurs étapes et des conditions opératoires spécifiques pour chaque formulation.

Les étapes de la mise en œuvre sont les suivantes :

➤ Introduction de la résine et des additifs indiqués dans le tableau (IV.2) dans un mélangeur à hélice (Papenneir TGHK8, Allemagne) qui tourne à 2000-3000 tr/min pour bien homogénéiser le produit pendant un temps de 20 minutes à une température de 80 à 100°C.

➤ introduction du mélange obtenu dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffés à une température de 140-145°C pour la formulation plastifiée et à une température de 170°C pour la formulation semi- rigide pendant un temps de 20 minutes.

➤ le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux d'une presse de table FONTIJINE à 70°C sous une pression de 340 KN pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2mm environ). Les plaques ainsi obtenues sont des carrés de 25 cm de coté.

IV.4. Exposition des plaques de PVC au vieillissement naturel :

Les plaques de PVC semi-rigide et plastifié ont été exposées durant 12 mois dans des conditions naturelles (du mois de Mai 2002 à Mai 2003).

Pour cette étude on a choisi trois sites pour le vieillissement, chaque site est caractérisé par un taux élevé en un polluant atmosphérique donné. Les polluants atmosphériques auxquels on s'est intéressé sont : l'ozone, les hydrocarbures, les oxydes d'azotés NO_x.

Parallèlement, des plaques semi-rigides et plastifiées ont été gardées dans une ambiance intérieure comme éprouvettes témoins.

Des prélèvements ont été effectués tous les trois mois, au niveau de chaque site et caractérisés. Les témoins ont été traités de la même façon.

Les trois sites choisis sont :

❖ *Site I :*

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

- les teneurs moyennes sur 24 heures pour le NO sont de l'ordre de 60 ppb avec des teneurs horaires atteignant parfois 300 ppb.

- les teneurs moyennes sur 24 heures pour le NO_2 sont de l'ordre de 30 ppb (dans 30 % des cas, les teneurs horaires sont supérieures à 60 ppb avec des maximums atteignant 179 ppb) [80].

❖ *Site II :*

Situé au niveau du siège de l'administration de l'ORLAC à la rue Tripoli au premier étage du bâtiment. Il se caractérise par des teneurs élevées en hydrocarbures. Les teneurs moyennes en benzène et en toluène s'élèvent respectivement à 28 et 38 $\mu\text{g} / \text{m}^3$, l'ensemble des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) avoisinant les 100 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ [81].

❖ *Site III :*

Situé à 500 m de l'office national de la météo à Dar-El-Beida à quelques 20 Km à l'est du centre d'Alger. Ce site est caractérisé par un trafic routier peu intense et des teneurs élevées en ozone. La moyenne journalière de ces teneurs, s'élève à 50 ppb, en milieu de journée des teneurs maximales atteignant sur plusieurs heures 90 ppb et plus par contre les NO_x restent très faibles (10 à 15 ppb) [80].

IV.5. Caractérisation des échantillons vieilliss :

IV.5.1. Propriété physique :

La masse volumique du PVC a été mesurée au niveau du laboratoire de chimie de l'unité TP1/G selon la norme N FT 51-561 (1990). Cette mesure a été réalisée à l'aide d'une balance graduée de marque LHOMARGY (France) permettant de faire successivement une

pesée de l'échantillon dans l'air puis dans l'eau. La masse volumique est la moyenne de cinq mesures.

IV.5.2. Propriétés thermiques :

IV.5.2.1. Analyse enthalpique différentielle à balayage

La DSC a été utilisée afin de suivre l'influence de la dégradation du PVC sur la température de transition vitreuse.

Cette dernière a été déterminée à l'aide d'un appareil de marque Dupont DSC 910 relié à un terminal de type Thermal analysis 210 TA. Les échantillons, dont la masse varie entre 12 et 18 mg, sont introduits dans des capsules. Ces dernières sont ensuite fermées pour qu'il n'y ait pas de dissipation de HCl à l'intérieur de l'appareil, en cas de son dégagement. Après introduction de l'échantillon dans la tête de mesure, le chauffage est enclenché jusqu'à ce que la température finale soit atteinte. A la suite de cela, on obtient sur l'écran de contrôle le thermogramme DSC relatif à l'échantillon.

Conditions opératoires :

- Le domaine de température utilisé est compris entre 10°C et 140°C.
- La vitesse de chauffe a été fixée à 10°C/mn
- Les essais ont été effectués sous atmosphère inerte (N₂)
- Les capsules utilisées sont en aluminium

IV.5.2.2. Stabilité thermique résiduelle:

La méthode selon la norme ISO 182-2 consiste à mettre une masse de 0,5 mg d'échantillon de PVC vieilli avec du papier indicateur de pH dans un tube à essai fermé. L'ensemble est plongé dans un bain d'huile chauffé au préalable à 200°C. la température est maintenue constante.

On mesure le temps pris pour l'apparition de la couleur rouge sur le papier pH. La couleur rouge est une indication du dégagement de l'acide chlorhydrique et représente le début de dégradation thermique du PVC et au même moment on peut observer un changement de couleur de l'échantillon, qui passe du blanc opaque au marron.

Le temps mesuré est associé à la stabilité thermique déterminée par pH-métrie (pHs).

IV.5.3. Propriétés mécaniques :

IV.5.3.1. Essai de traction :

Avant de procéder à l'essai de traction, on doit mesurer la largeur et l'épaisseur des éprouvettes à l'aide d'un micromètre, afin de déterminer la section des éprouvettes.

Des éprouvettes haltères de type H2- ont été testées à l'aide d'une machine de traction de marque INSTRON modèle 1185 (France) selon la norme Française T51-034 (1981).

La vitesse de déformation qui a été maintenue constante est de 100 mm/s.

La contrainte à la rupture σ_r ainsi que l'allongement à la rupture ϵ_r sont mesurés en fonction du temps de vieillissement.

Les résultats représentent une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes.

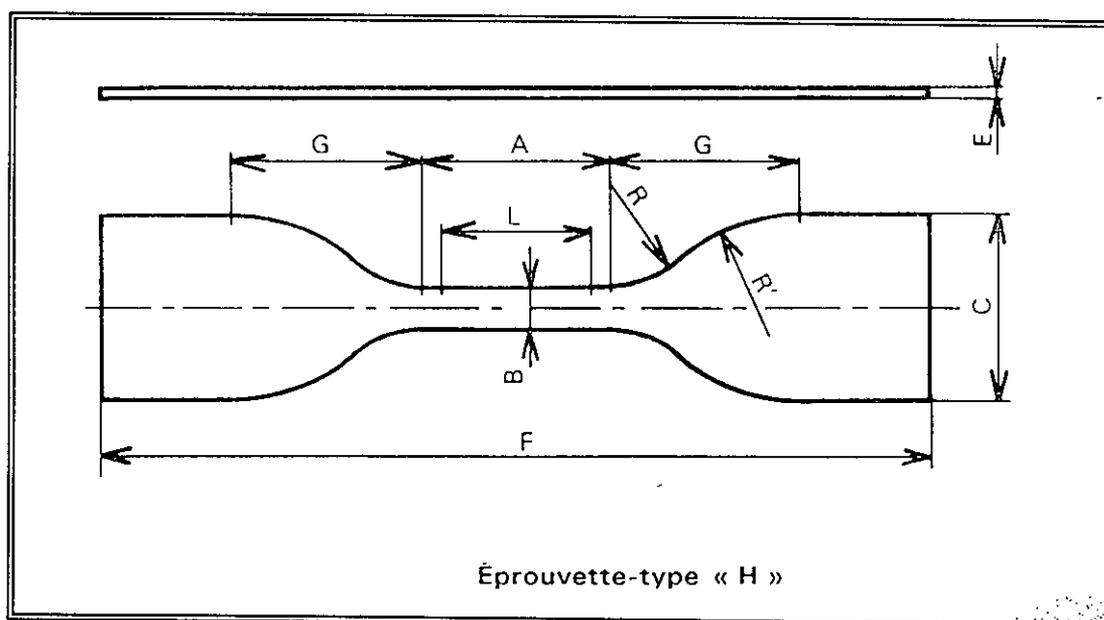


Figure IV.1 Schéma de l'éprouvette haltère [78]

Tableau IV.3 Dimensions (mm) de l'éprouvette haltère utilisée – H2 –

L	A	B	E	F	C	G	R	R
20	25 ± 0,5	4 ± 0,1	1,5 à 3	75 ± 2	12,5 ± 1	12,5 ± 0.1	8 ± 0,3	12,5 ± 0.3

IV.5.3.2 Essai de dureté :

La dureté des échantillons de PVC semi-rigides et plastifiées a été mesurée à l'aide d'un duromètre type shore D, de marque Harterpruter selon la norme AFNOR NF T51-109 (juillet 1981). La valeur de la dureté est la moyenne obtenue en cinq points différents sur une même éprouvette.

IV.5.4. Caractérisation spectroscopique :

L'analyse du PVC vieilli a été effectuée par deux méthodes spectroscopiques d'analyse :

- Spectroscopie Infra-rouge
- Spectroscopie UV-visible

IV.5.4.1. Préparation des films :

Avant de procéder à ces analyses, les échantillons ont été traités et préparés sous forme de films très fins avec et sans purification selon le mode opératoire suivant :

Une masse de 0,2 g d'échantillon a été dissoute dans le tétrahydrofurane, la solution obtenue est divisée en deux, une partie a été étalée sur verre de montre sous forme de film très fin et séchée à une température de 40°C (films non purifiés) tandis que l'autre partie a été précipitée avec du méthanol, filtrée puis redissoute dans le THF, étalée sur verre de montre et séchée à 40°C pendant 24 heures (films de PVC purifiés).

IV.5.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Les films de PVC vieilli sans et avec purification ainsi que les additifs entrant dans la formulation ont été caractérisés qualitativement par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque JASCO : FT/IR-430 relié à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

Conditions opératoires :

- Résolution : 8 cm^{-1} ;
- Nombre de scans : 120
- Domaine de fréquence : $\left\{ \begin{array}{l} (4000-400) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique DRIFT} \\ (4000-650) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique HATR} \end{array} \right.$

La technique DRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform) est surtout utilisée pour l'analyse des poudres et l'analyse des fibres.

L'échantillon est mélangé et broyé avec du KBr (1 à 5% en poids) puis analysé.

La technique HATR (horizontal attenuated total reflectance) est utilisée pour l'analyse des échantillons liquides et des pâtes.

S'il s'agit de :

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

IV.5.4.3. Analyse par spectroscopie UV visible :

Les échantillons de PVC vieillis et les additifs ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible de 200 à 500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Uvmini-1240.

Les échantillons de PVC vieillis ont été analysés sous forme de film tandis que les additifs ont été mis en solution dans le THF puis analysés.

Chapitre
v

Résultats et Interprétations

V.1. Propriétés d'aspect

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

- formation de micro craquelures ou fissurations visibles
- développement de colonies de microorganismes

les deux phénomènes remarquables sont :

- présence de dépôts de particules solides ou poussières au niveau des trois sites
- évolution de la couleur des plaques de PVC semi-rigide en fonction du temps de la nuance jaunâtre à l'opaque.

V.2. Propriété physique

Les tableaux V.1 et V.2 regroupent, respectivement, les masses volumiques des échantillons de PVC semi-rigide et plastifié prélevés dans les trois sites considérés..

Tableau V.1 Evolution de la masse volumique (g/cm^3) du PVC semi-rigide en fonction du temps d'exposition (en mois).

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Témoin	1,302	1,299	1,304	1,305	1,297
Site I	1,302	1,301	1,304	1,316	1,312
Site II	1,302	1,307	1,303	1,311	1,322
Site III	1,302	1,304	1,309	1,310	1,314

Tableau V.2 Evolution de la masse volumique (g / cm^3) du PVC plastifié en fonction du temps d'exposition (en mois).

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Témoin	1,201	1,196	1,187	1,190	1,194
Site I	1,201	1,187	1,191	1,204	1,208
Site II	1,201	1,192	1,184	1,203	1,203
Site III	1,201	1,186	1,186	1,193	1,210

D'après les résultats des tableaux V.1 et V.2, les masses volumiques mesurées du PVC semi-rigide et du PVC plastifié sont restées pratiquement constantes pendant tout le temps de vieillissement et cela pour les trois sites considérés. Ceci indique que les éprouvettes vieilles n'ont pratiquement pas perdu de leurs poids ou de leurs tailles pendant la durée de vieillissement considérée.

V.3. Propriétés thermiques

V.3.1. Température de transition vitreuse :

Le tableau V.3 regroupe les températures de transitions vitreuses (T_v) du PVC brut, du témoin semi-rigide et celles des échantillons semi-rigides exposés au vieillissement pendant 12 mois au niveau des sites I et III.

Les thermogrammes correspondants sont donnés dans l'annexe 1.

Tableau V.3 Evolution de T_v en fonction du temps de vieillissement pour les sites I et III.

Echantillon	PVC brut	Témoin (0 mois)	Site I (12 mois)	Site III (12 mois)
T_v (°C)	86,20	57,44	57,46	58,25

D'après les résultats obtenus on voit que les températures de transition vitreuse des échantillons de PVC semi-rigide sont moins élevées par rapport à celle du PVC brut, ceci peut être attribué à l'effet du plastifiant contenu à 10% dans la formulation du PVC semi-rigide et dont le rôle est d'abaisser la température de transition vitreuse du polymère [04]. Par ailleurs, on peut noter que la température de transition vitreuse du PVC semi-rigide exposé au vieillissement pendant 12 mois au niveau du site III a légèrement augmenté. Ceci peut être expliqué par une perte de plastifiant ou par d'éventuelles modifications structurales subies par le polymère.

V.3.2. Stabilité thermique résiduelle:

La stabilité thermique résiduelle a été évaluée en se basant sur le temps au bout duquel le papier pH change de couleur, ce qui est une indication du dégagement de l'acide chlorhydrique et représente le début de la dégradation thermique du PVC. Les deux formulations étudiées contiennent les mêmes teneurs initiales en système stabilisant (stéarate de Zn, stéarate de Ca et huile de tournesol époxydée). Pendant la préparation des plaques semi-rigide et plastifiée correspondantes, une certaine quantité de stabilisants a été consommée suite à des réactions chimiques avec l'acide chlorhydrique libéré par le PVC et se retrouve transformée en une forme inactive ($ZnCl_2$, $CaCl_2$ et $\sim CHCl-CHOH-$). De ce fait, la détermination de la stabilité thermique résiduelle renseigne sur la quantité de stabilisant thermique encore actif dans l'échantillon prélevé.

Les tableaux V.4 et V.5 regroupent les stabilités thermiques résiduelles respectives des échantillons semi-rigides et plastifiés prélevés au niveau des trois sites considérés.

La comparaison des résultats figurant dans les deux tableaux permet de noter que les stabilités résiduelles des échantillons semi-rigides sont légèrement supérieures à celles des échantillons plastifiés, ce qui est un comportement normal car le plastifiant permet une meilleure homogénéisation des constituants de la formulation et par conséquent une meilleure efficacité du système stabilisant, d'où des stabilités thermiques résiduelles plus petites.

Tableau V.4 Evolution de la stabilité thermique (minutes) du PVC semi-rigide en fonction du temps de vieillissement dans les différents sites (mois).

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Témoin	16	16	15	16	15
Site I	16	15	15	14	15
Site II	16	15	14	15	14
Site III	16	15	15	14	14

Tableau V.5 Evolution de la stabilité thermique (minutes) du PVC plastifié en fonction du temps de vieillissement dans les différents sites (mois).

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Témoin	12	11	12	12	12
Site I	12	12	12	11	11
Site II	12	11	12	11	11
Site III	12	11	10	09	09

Les tableaux V.4 et V.5 permettent de noter que le temps de dégagement d'HCl est pratiquement constant pour les échantillons témoins et ceci est tout à fait normal car ces derniers sont à l'abri de toutes sortes d'agressions telles que les rayons UV, les changements climatiques, la baisse ou l'élévation de température qui peuvent favoriser la dégradation. En revanche, au niveau des autres sites on constate une très légère baisse du temps de dégagement d'HCl surtout au niveau du site III, riche en ozone, ce qui montre l'influence de ce dernier sur le vieillissement du PVC.

V.4. Propriétés mécaniques

V.4.1. Essai de traction :

Les figures V.1, V.2, V.3 et V.4 représentent, respectivement, l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture des échantillons de PVC semi-rigides et plastifiés en fonction du temps de vieillissement au niveau des trois sites ainsi que celles des témoins.

D'après toutes les figures, les résultats obtenus pour les échantillons témoins sont restés constants, cela indique le non-changement de leurs propriétés mécaniques tout au long de l'étude. Par contre, celles des échantillons vieillis au niveau des trois sites ont légèrement baissé. Il est à noter que la chute la plus importante a été observée au niveau du site III riche en ozone. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par OUAZENE [22, 82]. Par ailleurs, il a été montré que les propriétés mécaniques en traction sont très sensibles aux modifications structurales qui ont lieu pendant le vieillissement naturel. En général, elles baissent en fonction du temps [72]. Cette baisse de propriétés est liée aux scissions des chaînes principales dues à la photo-oxydation du polymère [20].

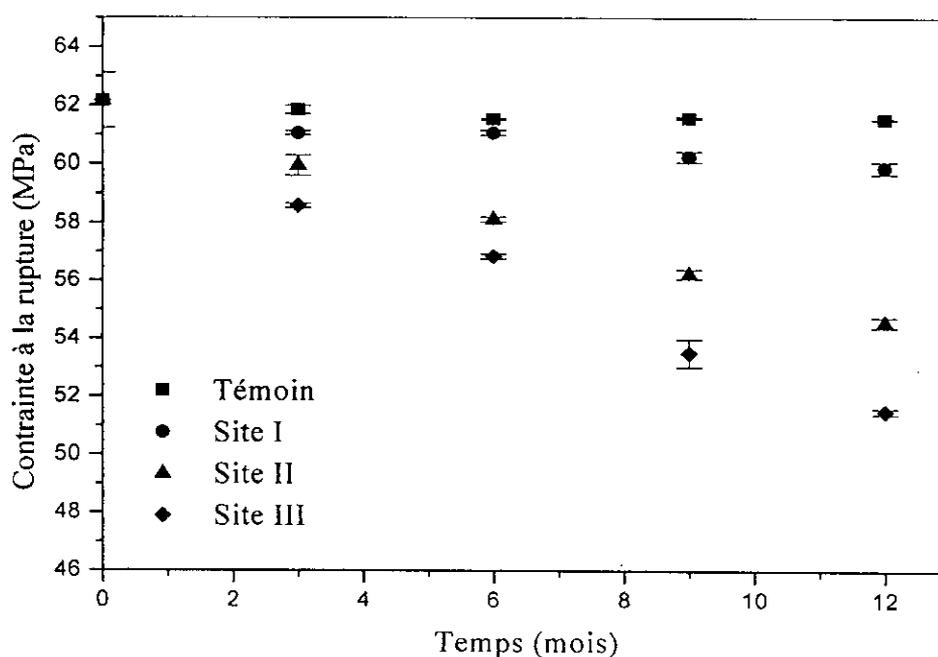


Figure V.1 Evolution de la contrainte à la rupture du PVC semi-rigide en fonction du temps de vieillissement.

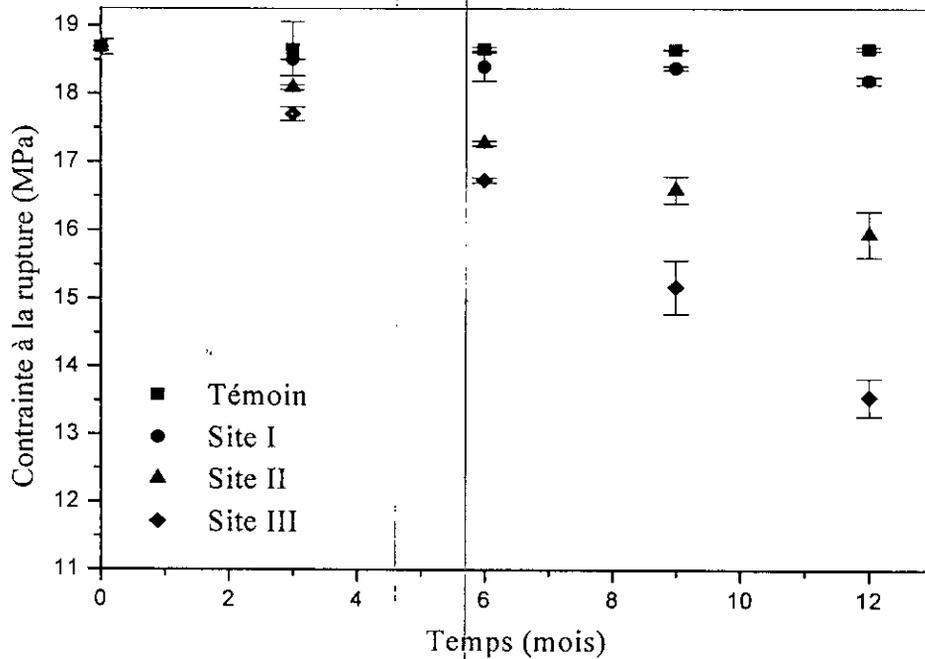


Figure V.2 Evolution de la contrainte à la rupture du PVC plastifié en fonction du temps de vieillissement.

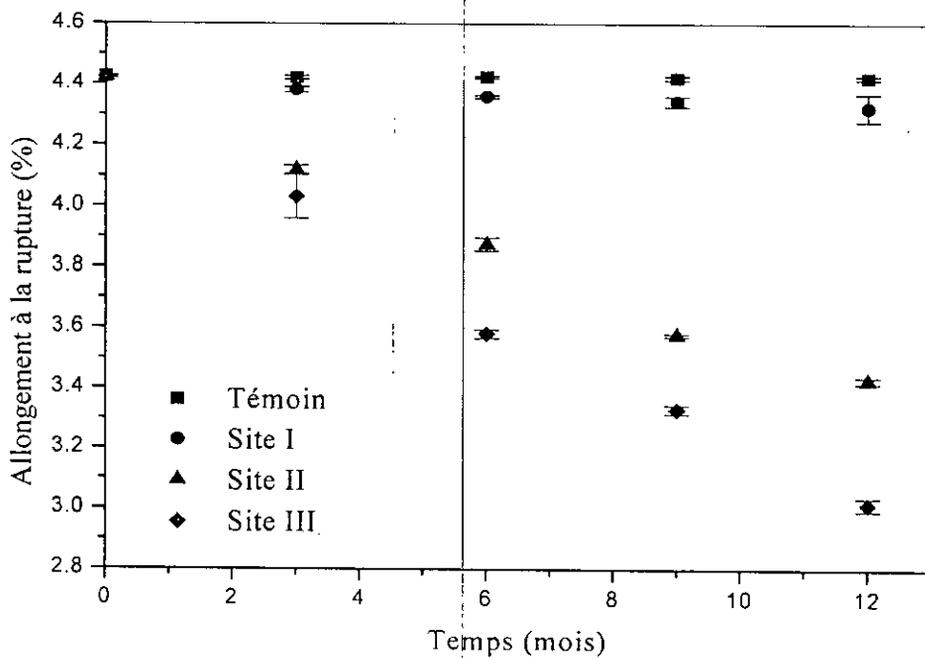


Figure V.3 Evolution de l'allongement à la rupture du PVC semi-rigide en fonction du temps de vieillissement.

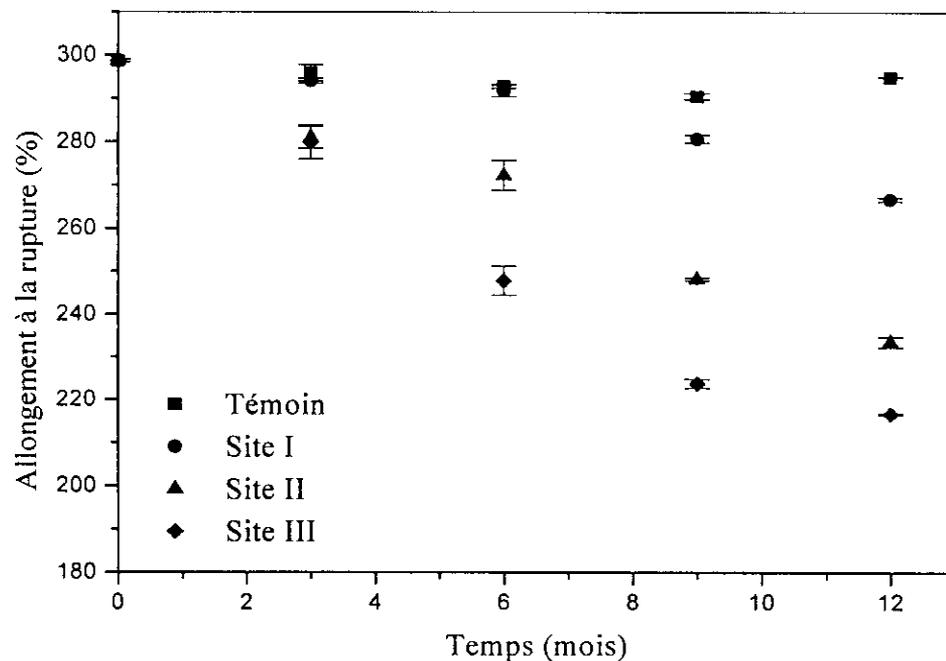


Figure V.4 Evolution de l'allongement à la rupture du PVC plastifié en fonction du temps de vieillissement

Afin de bien mettre en évidence les changements des propriétés mécaniques du polymère, au cours du vieillissement on a procédé à la détermination de la chute des caractéristiques en pourcentage en utilisant les relations suivantes :

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

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

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

σ_{r0} : valeur de la contrainte à la rupture obtenue au temps t_0

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

ε_{r0} : valeur de l'allongement à la rupture obtenue au temps t_0

Les tableaux V.6, V.7, V.8 et V.9 illustrent l'évolution en pourcentage de la contrainte et de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les deux formulations considérées.

Tableau V.6 Evolution de la contrainte à la rupture $\Delta\sigma_r$ (%) du PVC semi-rigide en fonction du temps.

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0	1,78	1,77	3,08	3,67
Site II	0	3,58	6,50	9,57	12,24
Site III	0	5,77	8,57	13,95	17,16

Tableau V.7 Evolution de la contrainte à la rupture $\Delta\sigma_r$ (%) du PVC plastifié en fonction du temps.

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0	0,99	1,57	1,65	2,64
Site II	0	3,18	7,67	11,2	14,67
Site III	0	5,28	10,48	18,78	27,50

Tableau V.8 Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon_r$ (%) du PVC semi-rigide en fonction du temps.

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0	0,94	1,46	1,82	2,27
Site II	0	6,84	12,38	19,13	22,49
Site III	0	8,85	19,05	24,7	31,82

Tableau V.9 Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon_r$ (%) du PVC plastifié en fonction du temps

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0	1,55	2,34	6,03	10,73
Site II	0	6,23	8,86	16,93	21,84
Site III	0	6,29	17,05	25,10	27,46

Il est à noter que notre PVC exposé au vieillissement dans les trois sites a subi les mêmes changements climatiques du fait que les sites étudiés ne sont pas éloignés les uns des autres, ce qui les différencie est la composition et la teneur en polluants atmosphériques.

Globalement, d'après les résultats regroupés dans les tableaux V.6, V.7, V.8 et V.9 on constate une chute des caractéristiques mécaniques en traction au niveau des trois sites considérés. Cependant la chute la plus notable a eu lieu au niveau du site III, suivi du site II et, enfin, du site I, ce qui permet de conclure que le PVC est beaucoup plus sensible à l'ozone et aux hydrocarbures qu'aux NO_x .

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par OUAZENE [12].

Les résultats des essais de traction sont donnés en annexe II.

V.4.2. Essai de Dureté :

Les tableaux V.10 et V.11 représentent, respectivement, les valeurs mesurées de la dureté shore D en fonction du temps de vieillissement dans les trois sites pour les échantillons de PVC semi-rigides et plastifiés.

D'après les résultats obtenus, la dureté est restée pratiquement constante pendant toute la durée d'étude de vieillissement pour le PVC témoin. Par contre, une très légère augmentation est observée au niveau des trois sites. Cette augmentation est un peu plus notable dans le cas de la formulation plastifiée et elle pourrait être liée à une perte de plastifiant ou à des modifications structurales subies par le polymère.

Tableau V.10 Evolution de la dureté shore D en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC semi-rigide.

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Témoin	79,00 ± 0,82	78,00 ± 0,45	79,00 ± 0,45	80,00 ± 0,58	80,00 ± 0,84
Site I	79,00 ± 0,82	80,00 ± 0,71	80,00 ± 0,55	80,00 ± 0,50	80,00 ± 0,58
Site II	79,00 ± 0,82	79,00 ± 0,58	79,00 ± 0,58	80,00 ± 0,82	80,00 ± 0,48
Site III	79,00 ± 0,82	79,00 ± 0,57	80,00 ± 0,71	80,00 ± 0,58	80,00 ± 0,71

Tableau V.11 Evolution de la dureté shore D en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC plastifié.

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Témoin	37,00 ± 0,44	37,00 ± 0,55	37,00 ± 0,50	38,00 ± 0,50	38,00 ± 0,55
Site I	37,00 ± 0,44	38,00 ± 0,58	39,00 ± 0,58	39,00 ± 0,58	39,00 ± 0,58
Site II	37,00 ± 0,44	39,00 ± 0,58	39,00 ± 0,50	39,00 ± 1,00	39,00 ± 0,58
Site III	37,00 ± 0,44	39,00 ± 0,58	40,00 ± 0,50	40,00 ± 0,58	40,00 ± 0,50

V.5. Dégradation chimique

V.5.1. Analyse spectroscopique UV-visible :

Le PVC est très sensible au rayonnement solaire qui conduit à sa déshydrochloruration et à la formation de séquences polyinsaturées conjuguées du type $(-CH=CH-CH=CH-)_n$. La distribution des polyènes formés est déterminée par spectroscopie UV-visible.

L'absorption en UV varie de 230 nm pour les diènes jusqu'à 400 nm pour les octaènes. Au delà de huit doubles liaisons conjuguées, l'absorption se déplace dans le domaine du visible et la coloration du polymère apparaît [16, 20].

Les figures V.5 et V.6 illustrent, respectivement, de 200 à 500 nm, les évolutions des spectres UV-visible des échantillons de PVC semi-rigide et plastifiés vieillis au niveau du site I en fonction du temps de vieillissement, sans purification préalable. Les spectres des échantillons vieillis au niveau des deux autres sites et enregistrés sans purification préalable sont donnés en annexe III.

L'analyse globale des spectres obtenus permet de noter que l'allure générale est la même. Trois maxima d'absorption qui se situent à 210, 225 et 275 nm peuvent être observés. Ils sont liés à la présence du plastifiant (DOP) et de l'huile de tournesol époxydée (HTE) dans les deux formulations. Les spectres UV-visibles de ces deux additifs sont donnés, respectivement dans les figures V.7 et V.8 et on peut noter qu'ils présentent des maxima d'absorption dans les mêmes positions. Ces bandes d'absorption liées aux deux additifs masquent les bandes d'absorption liées aux polyènes conjugués. Ainsi l'analyse des échantillons vieillis purifiés a montré la disparition de ces bandes d'absorption comme le montrent les figures V.9, V.10, V.11, V.12, V.13 et V.14. De plus, elle a permis d'obtenir des spectres UV-visible typiques de PVC peu dégradés aussi bien pour les témoins que pour les sites I, II et III [16,83].

Par ailleurs, ce qui est remarquable, c'est que tous les polyènes formés au bout des 12 mois d'exposition au niveau des trois sites n'absorbent qu'en dessous de 250 nm. D'après le tableau III.1, ces polyènes comportent un nombre de doubles liaisons conjuguées inférieur ou égal à 3. Ainsi, l'analyse UV-visible n'a pas permis de détecter d'éventuelles différences entre les échantillons vieillis dans les trois sites.

De plus, comme la zone d'absorption de 200 à 250 nm est attribuée aux composés insaturés, dans notre cas, on a les carbonyles et les polyènes qu'on ne peut pas dissocier à cause du recouvrement des bandes des polyènes purs [- (CH = CH)_n-] avec celles des polyènes oxydés [O = C - (CH = CH)_{n-1}-][84, 85]. Afin de dissocier les polyènes des carbonyles et de déterminer la nature de ces derniers, il est nécessaire de procéder à des analyses par spectroscopie infra-rouge.

Ainsi, le problème d'analyse quantitative des polyènes formés s'avère très complexe. Néanmoins, vu leurs coefficients d'extinction molaires élevés qui varient pour n = 3 de $\epsilon_{\max}=34600$ l / mole.cm jusqu'à 261000 l / mole.cm pour n = 10, la spectroscopie UV – visible constitue une méthode très sensible pour l'étude de l'évolution chimique du PVC dégradé. D'autre part, la contribution des groupes carbonyles à l'absorption UV est négligeable puisque leur coefficient d'extinction molaire est inférieur à 50 l / mole.cm dans le domaine 250 – 500 nm [84].

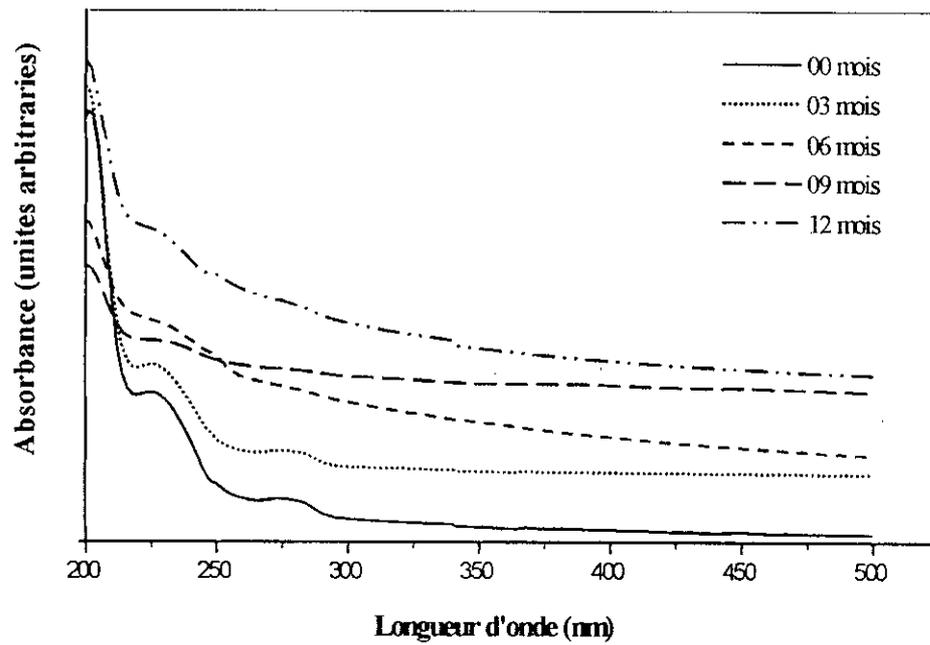


Figure V.5 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps vieillissement naturel du PVC semi-rigide du site I sans purification

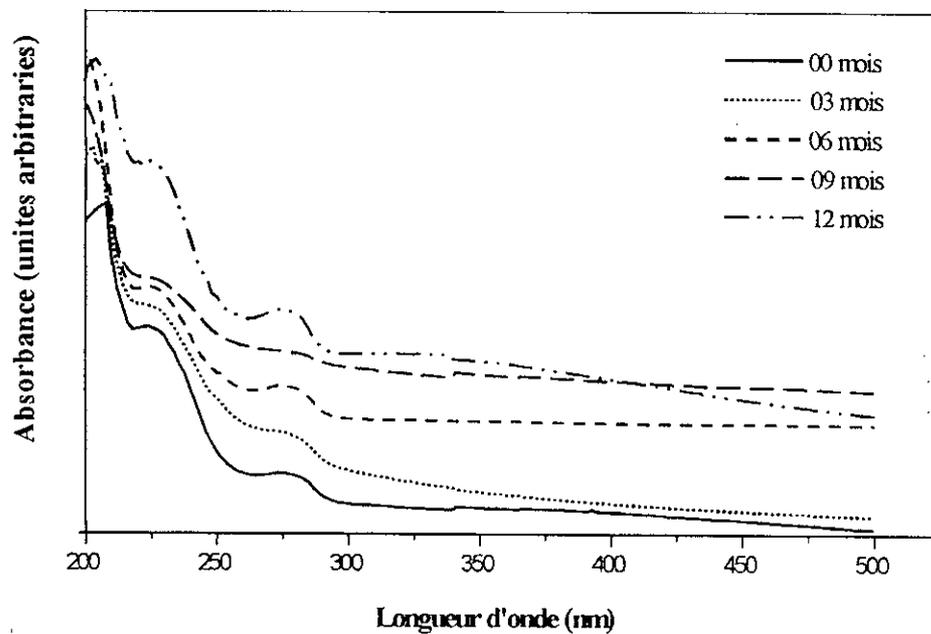


Figure V.6 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC plastifié du site I sans purification.

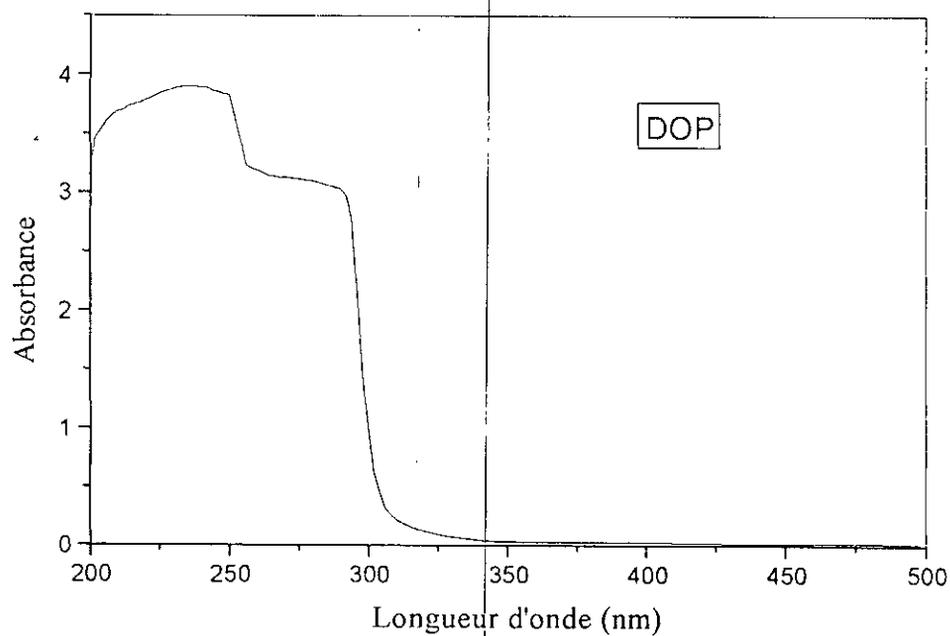


Figure V.7 Spectre UV-visible du dioctyle phtalate (DOP).

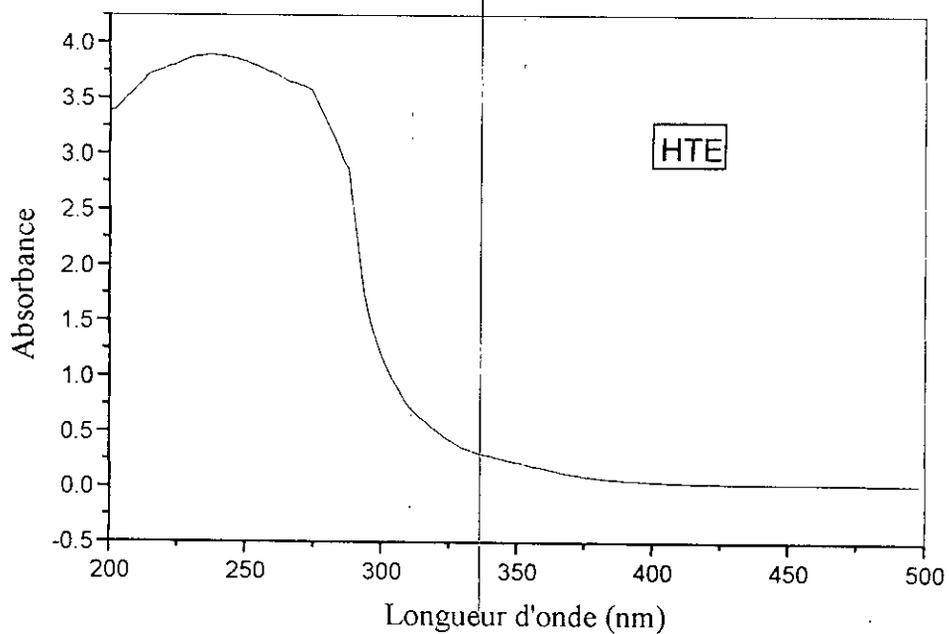


Figure V.8 Spectre UV-visible de l'huile de tournesol époxydée (HTE)

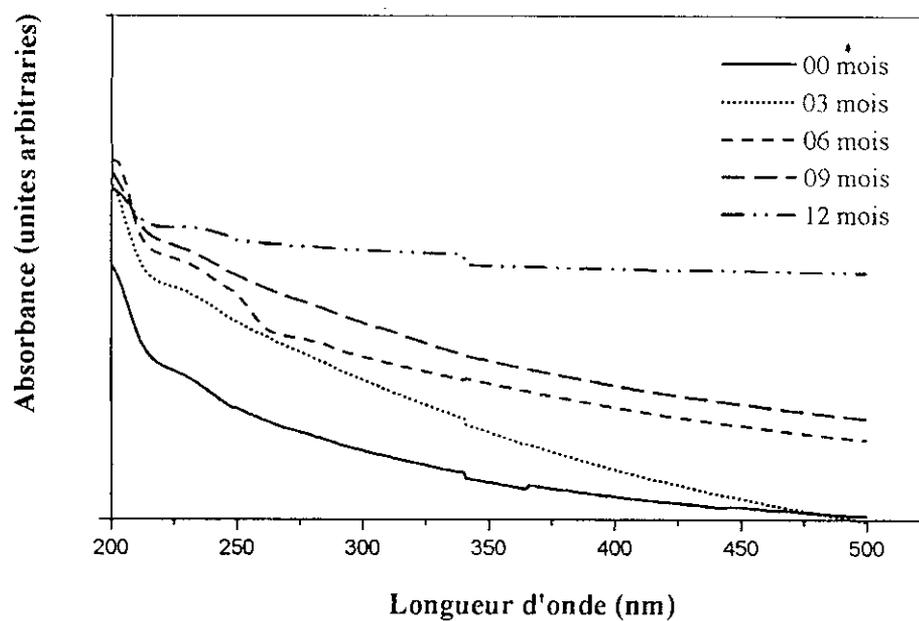


Figure V.9 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC rigide du site I avec purification.

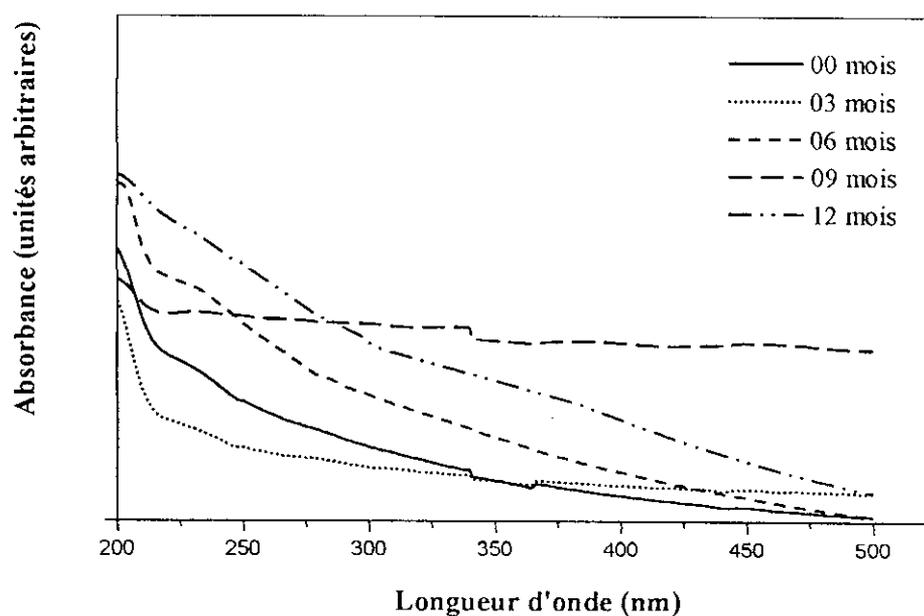


Figure V.10 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC rigide du site II avec purification.

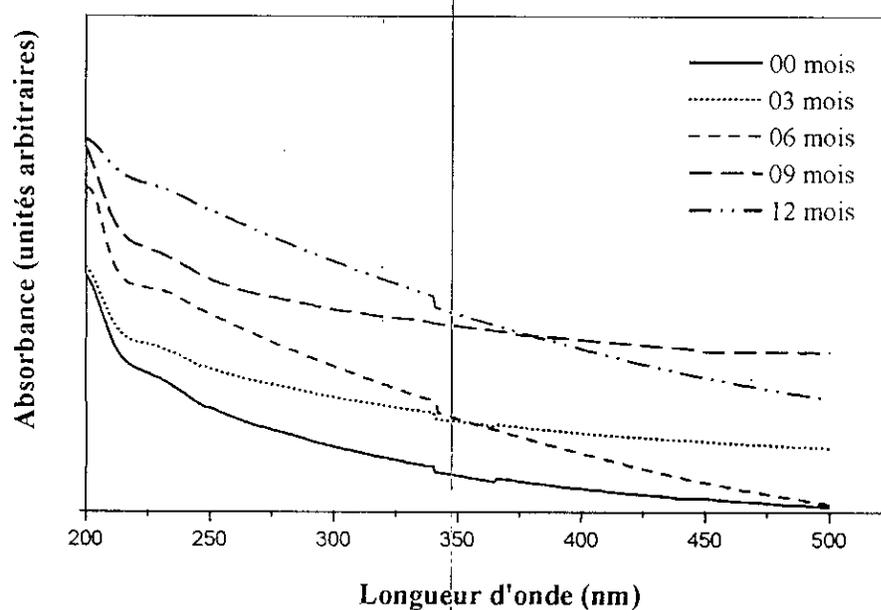


Figure V.11 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC rigide du site III avec purification.

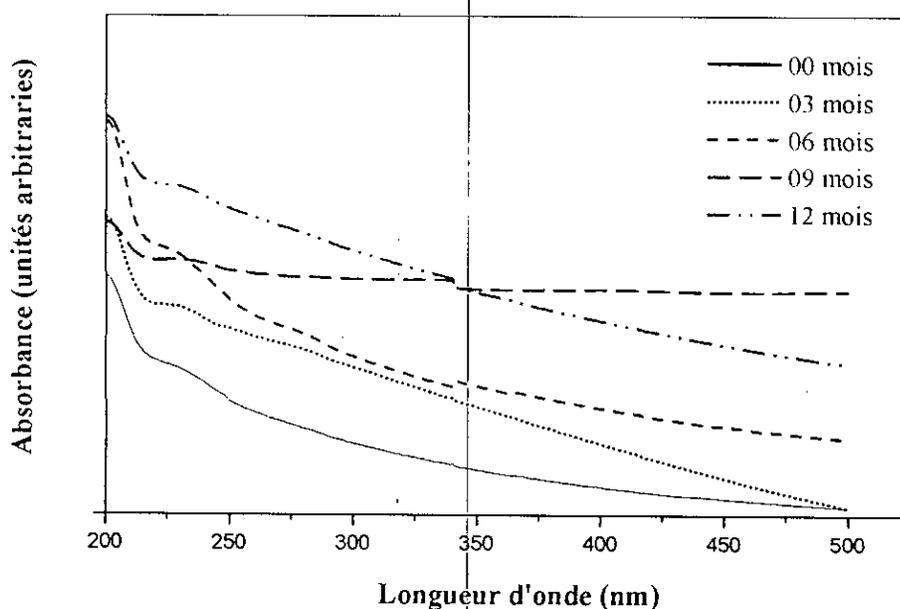


Figure V.12 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC plastifié du site I avec purification

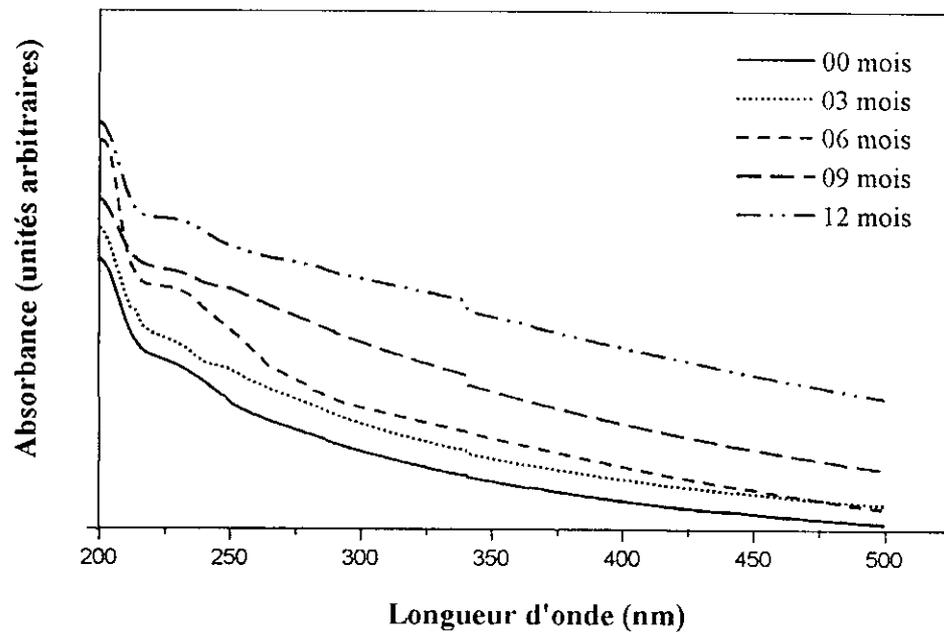


Figure V.13 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC plastifié du site II avec purification.

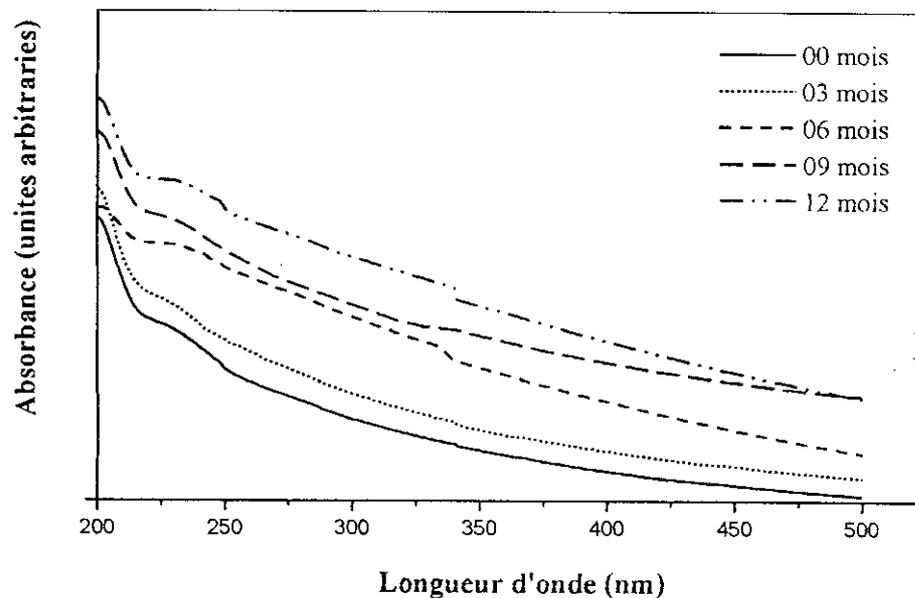


Figure V.14 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC plastifié du site III avec purification.

V.5.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge :

V.5.2.1. Caractérisation des produits utilisés par infrarouge :

a - Le polychlorure de vinyle :

La figure V.15 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau V.12 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [86-88]

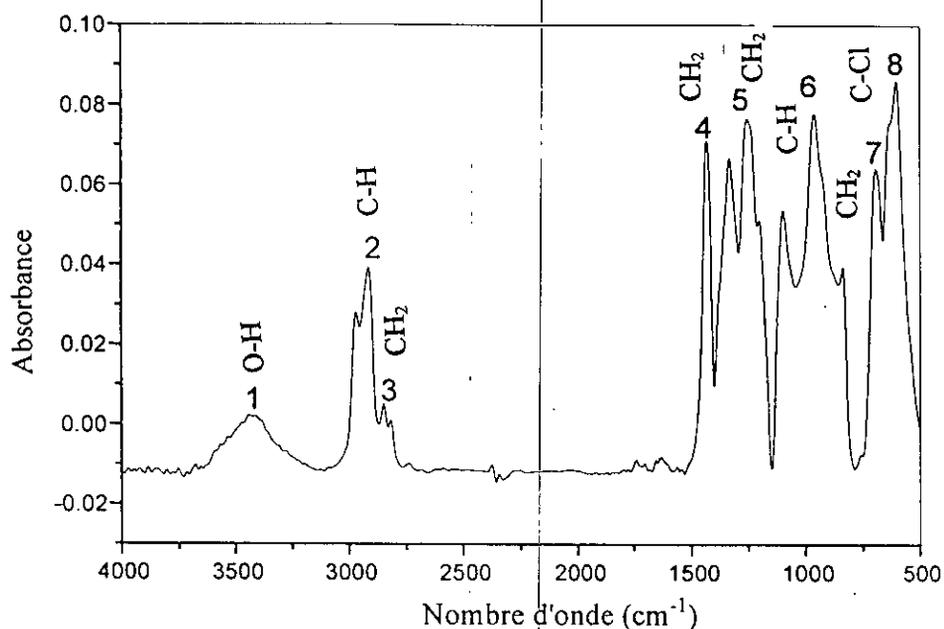


Figure V.15 Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC)

Tableau V.12 Groupements fonctionnels caractéristiques de la résine de PVC [86-88]

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
1	3640 – 3140	Elongation de (O-H)
2	2970	Elongation des – CH-
3	2935 – 2850	Elongation des CH ₂
4	1433	Déformation des CH ₂
5	1350 – 1297	Déformation des CH ₂
6	1260 – 1200	Déformation des C-H
7	970 – 830	Déformation des CH ₂
8	770 - 540	Elongation des C-Cl

b-Le stéarate de calcium :

La figure V.16 représente le spectre infrarouge du stéarate de calcium et le tableau V.13 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [87].

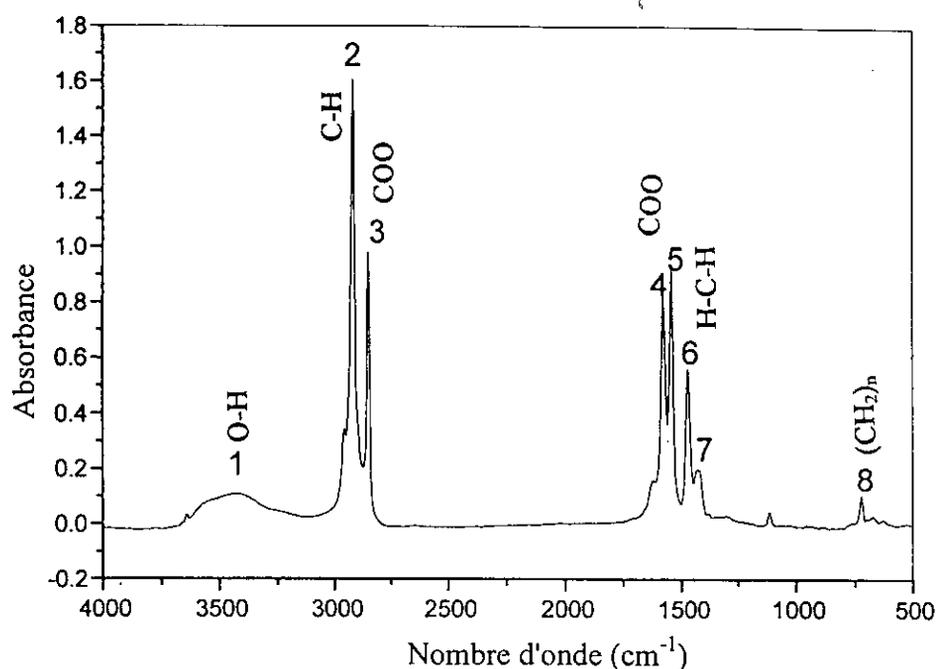


Figure V.16 Spectre infrarouge de stéarate de calcium

Tableau V.13 Groupements fonctionnels caractéristiques de stéarate de calcium [87]

N°	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	3640	Vibration d'élongation de O-H
2	2922	C-H (méthyle, méthylène)
3	2853	COO (ester)
4	1581	
5	1547	
6	1473	H-C-H (méthyle, méthylène)
7	1428	
8	722	(CH ₂) _n , n > 3

c-Le stéarate de zinc :

La figure V.17 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc et le tableau V.14 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [87]

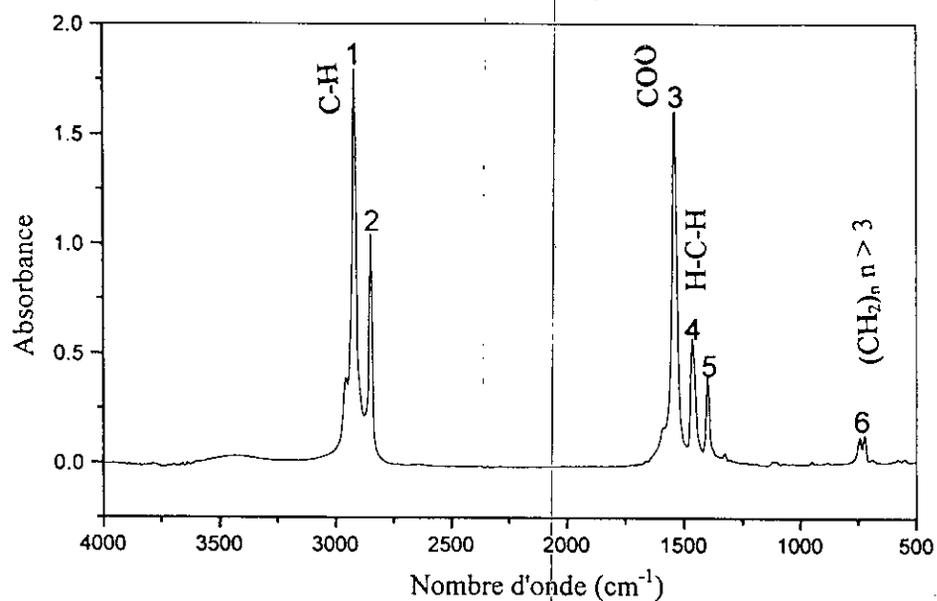


Figure V.17 Spectre infrarouge de stéarate de zinc

Tableau V.14 Groupements fonctionnels caractéristiques stéarate de zinc [87].

N°	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
1	2956	C-H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1539	COO (ester)
4	1463	H-C-H (méthyle, méthylène)
5	1326	
6	722	$(\text{CH}_2)_n, n > 3$

d-Le plastifiant :

La figure V.18 représente le spectre infrarouge du plastifiant di-octyle-phtalate (DOP) et le tableau V.15 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [86, 87]

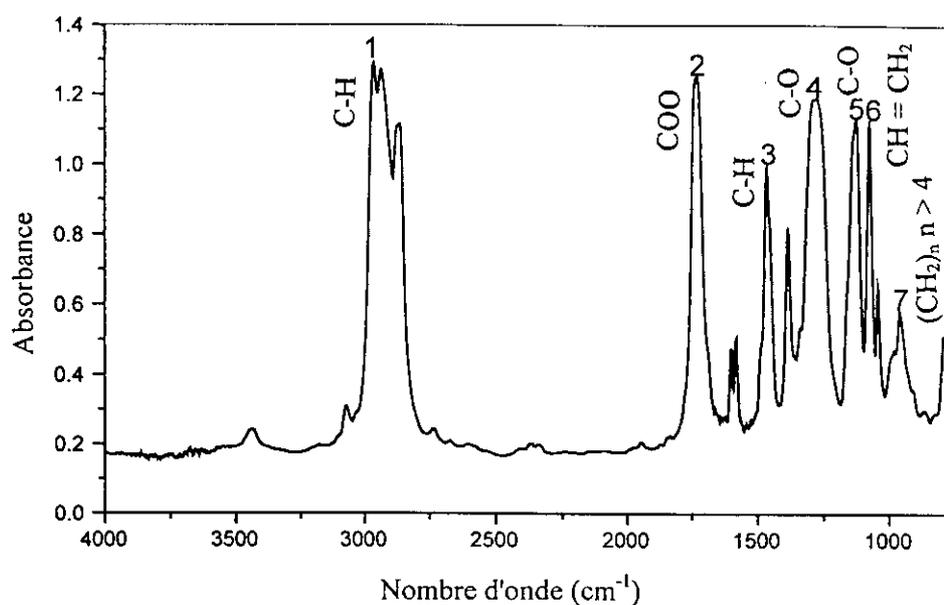


Figure V.18 Spectre infrarouge du di-octyle-phtalate (DOP)

Tableau V.15 Groupements fonctionnels caractéristiques du di-octyle-phtalate (DOP) [86,87]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2937 – 2863	Elongation de C-H
2	1730	COO (ester)
3	1468 – 1384	Déformation –C-H (CH ₃ ,CH ₂)
4	1275	Elongation –C-O
5	1126	Elongation –C-O
6	958	Déformation –CH=CH ₂
7	745	Déformation (CH ₂) _n , n > 4

e-L'acide stéarique :

La figure V.19 représente le spectre infrarouge de l'acide stéarique et le tableau V.16 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce lubrifiant d'après la littérature [87]

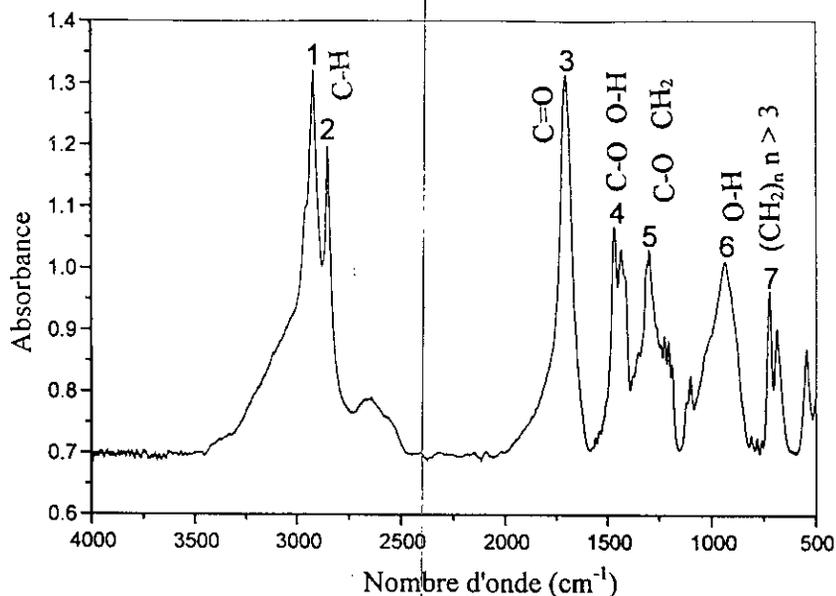


Figure V.19 Spectre infrarouge de l'acide stéarique

Tableau V.16 Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [87]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2922	Elongation -C-H
2	2853	Elongation -C-H
3	1705	Elongation de C=O (acide dimère)
4	1467	Déformation de (C-O ; O-H)
5	1299	-C-O ; -CH₂-
6	938	Deformation de O-H
7	725	(CH₂) _n , n > 3

f-L'huile de tournesol époxydée (HTE) :

Le spectre infrarouge représenté sur la figure V.20 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du stabilisant thermique (HTE) utilisé

qui sont regroupés dans le tableau V.17-d'après la littérature [89]

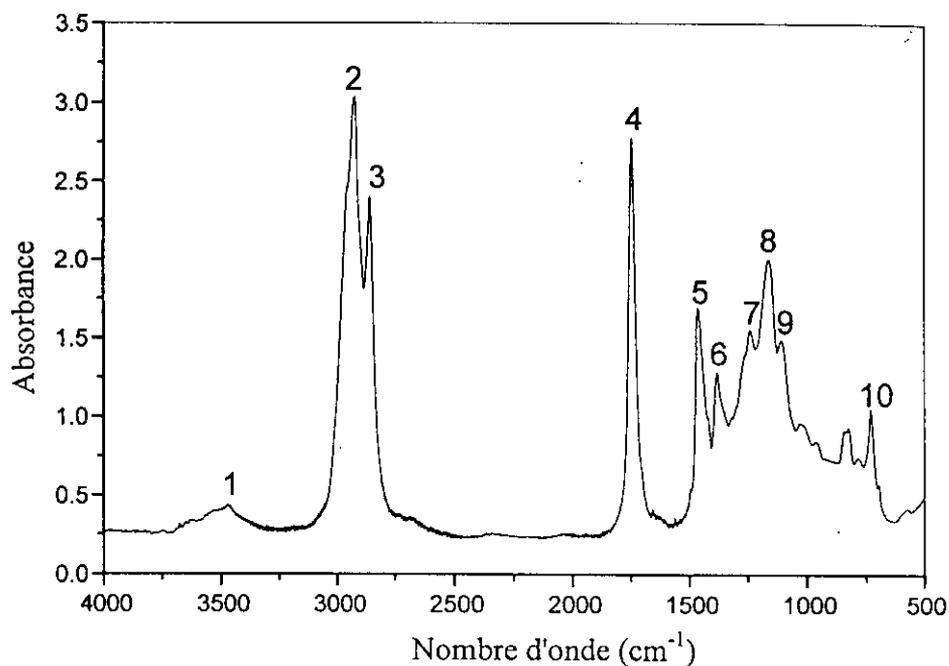


Figure V.20 Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau V.17 Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée (HTE) [89]

N°	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	3466	-C=O (ester)
2	2927	Elongation de CH
3	2858	Elongation de CH
4	1750	-C=O (ester)
5	1463	-CH ₂ - (méthylène)
6	1384	-CH ₃ (méthyle)
7	1245	-C-O (époxyde), -CH ₂ -
8	1166	-C-O (ester), -CH ₂ -
9	1112	-C-O
10	731	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$, $(\text{CH}_2)_n$, CH=CH

V.5.2.2 Identification des additifs à partir des films de PVC

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence des produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que présente le spectre de l'échantillon à identifier [73].

La figure V.21 représente la superposition du spectre infrarouge du PVC et ceux des deux formulations considérées. La comparaison de ces trois spectres a permis l'identification de certaines bandes caractéristiques des additifs présents dans les deux formulations.

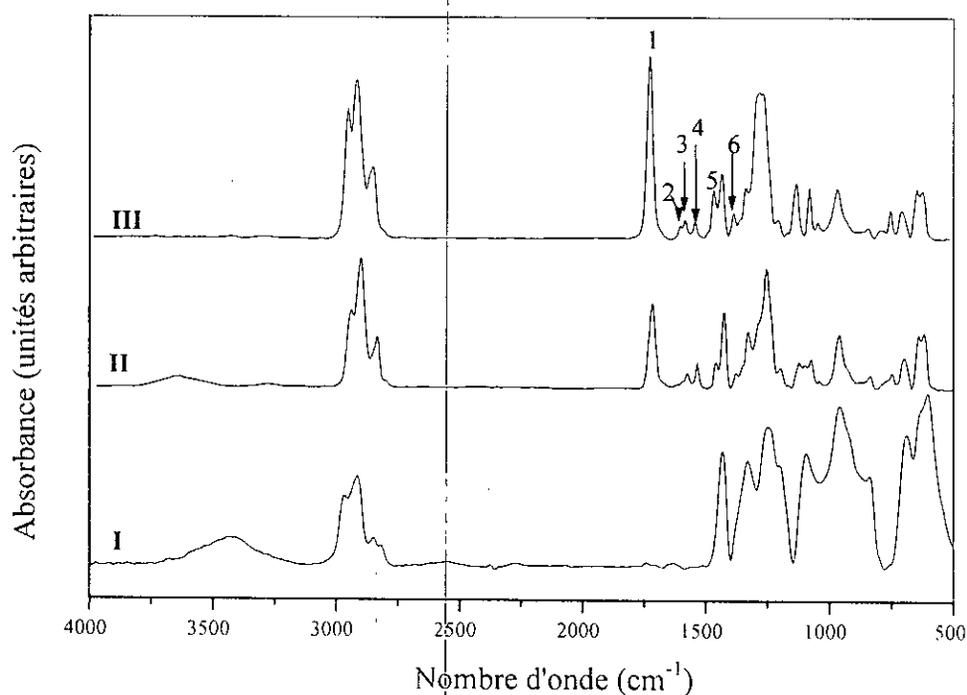


Figure V.21 : Spectres infrarouges des films de PVC seul (I) et des formulations semi-rigide (II) et plastifiée (III)

Le tableau V.18 regroupe les différentes bandes détectées dans les deux formulations considérées et leurs attributions conformément à la caractérisation préliminaire des produits utilisés présentée dans le paragraphe précédent (V.5.2.1)

Tableau V.18 Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique	additif
1	1725	C = O (ester)	DOP
2	1601	C = O insturé	Stéarate de Zn
3	1581	C = O (ester)	Stéarate de Ca
4	1541	COO (ester)	Stéarate de Zn
5	1467	CH ₂	HTE, stéarate de Zn
6	1340	CH (méthyle, méthylène)	HTE, stéarate de Zn

D'après le tableau V.18 on peut noter la présence des mêmes bandes dans le spectre de la formulation semi-rigide ou celui de la formulation plastifiée, ce qui est tout à fait normal car les mêmes additifs ont été utilisés pour les deux formulations. La différence remarquable sur les spectres de la figure V.21 concerne la bande à 1725 cm⁻¹ du DOP qui est plus intense dans le cas de la formulation plastifiée par rapport la formulation semi-rigide ce qui est du au pourcentage de DOP utilisé plus élevé (50 % pour la formulation plastifiée et 10% pour la formulation semi-rigide).

V.5.2.3 Etude du phénomène de vieillissement à partir des films de PVC non purifié

L'étude des spectres des films de PVC vieillis non purifiés a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs regroupées dans le tableau V.18 en fonction du temps d'exposition. Toute modification dans l'intensité de ces bandes pourrait être liée à une diminution de la concentration des additifs dans les échantillons exposés au vieillissement suite aux contraintes extérieures subies telles que le rayonnement solaire, la température, l'humidité, la pluie, le vent,...

Les figures V.22, V.23 et V.24 illustrent les spectres infrarouges des échantillons de la formulation semi-rigide exposée au vieillissement dans les sites I, II, et III, respectivement,

tandis que les figures V.25, V.26 et V.27 illustrent les spectres infrarouges des échantillons de la formulation plastifiée exposée au vieillissement dans les mêmes sites.

Globalement tous les spectres des figures V.22, V.23, V.24, V.25, V.26 et V.27 ont la même allure. La différence la plus notable réside dans l'intensité de la bande qui se situe à 1725 cm^{-1} caractéristique du DOP qui est plus intense dans le cas de la formulation plastifiée (figures V.25, V.26 et V.27) par rapport à la formulation semi-rigide (figures V.22, V.23 et V.24). Ceci est lié à la différence de concentration en DOP entre les deux formulations.

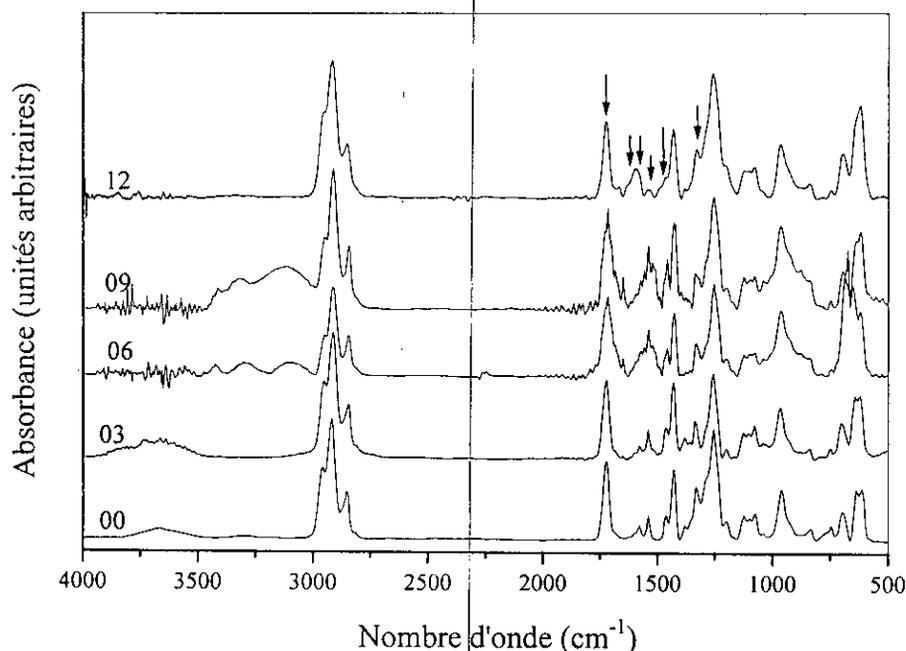


Figure V.22 Spectres infrarouges du PVC semi-rigide sans purification en fonction du temps d'exposition en mois au niveau du site I

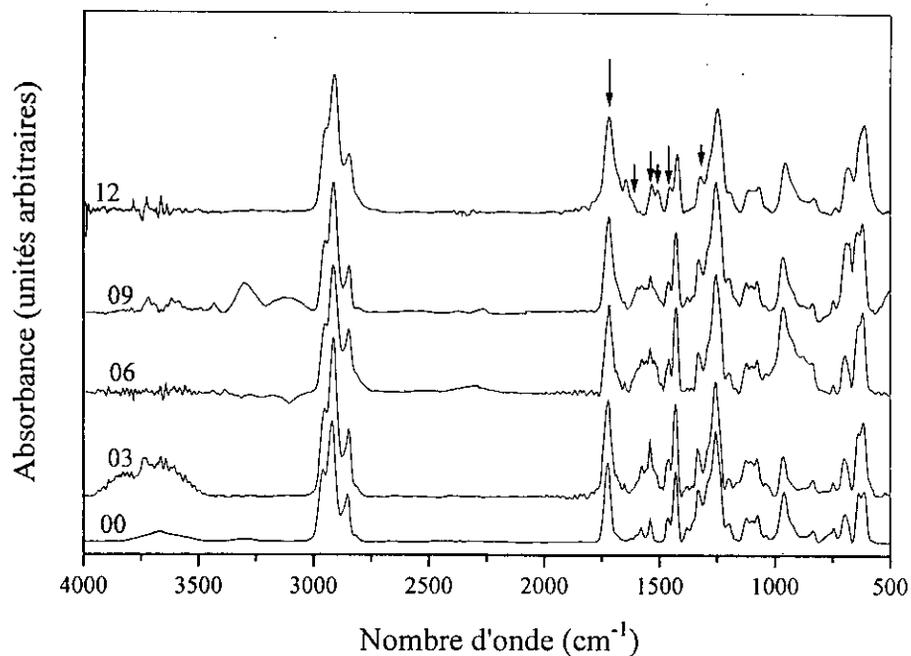


Figure V.23 Spectres infrarouges du PVC semi-rigide sans purification en fonction du temps d'exposition en mois au niveau du site II

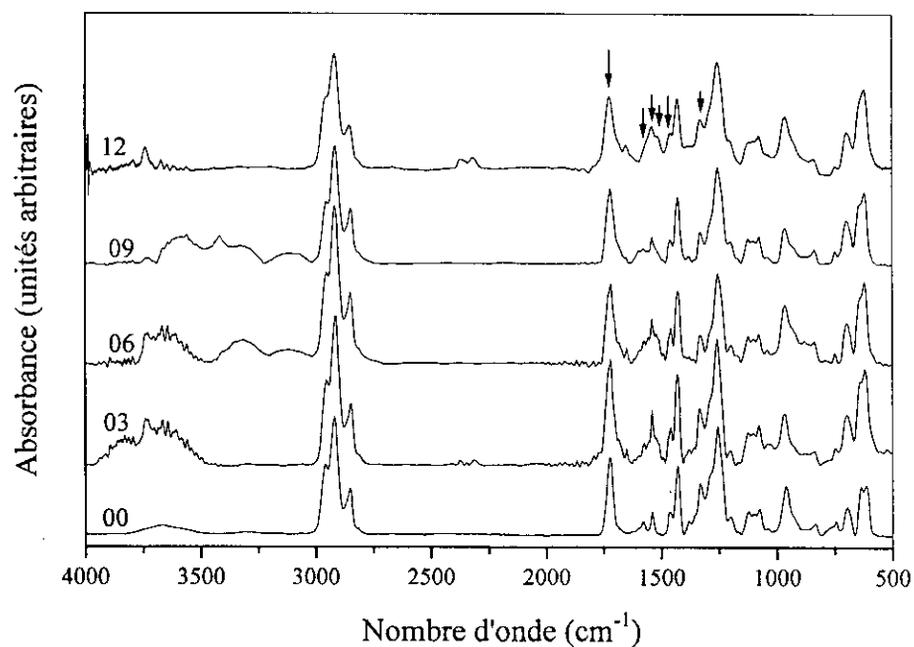


Figure V.24 Spectres infrarouges du PVC semi-rigide sans purification en fonction du temps d'exposition en mois au niveau du site III

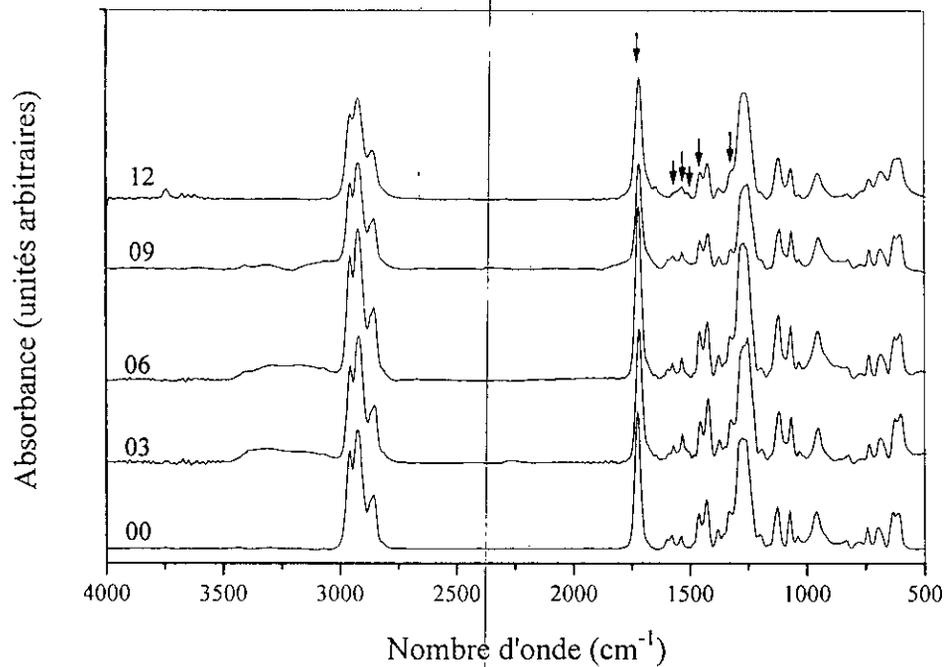


Figure V.25 Spectres infrarouges du PVC plastifié sans purification en fonction du temps d'exposition en mois au niveau du site I

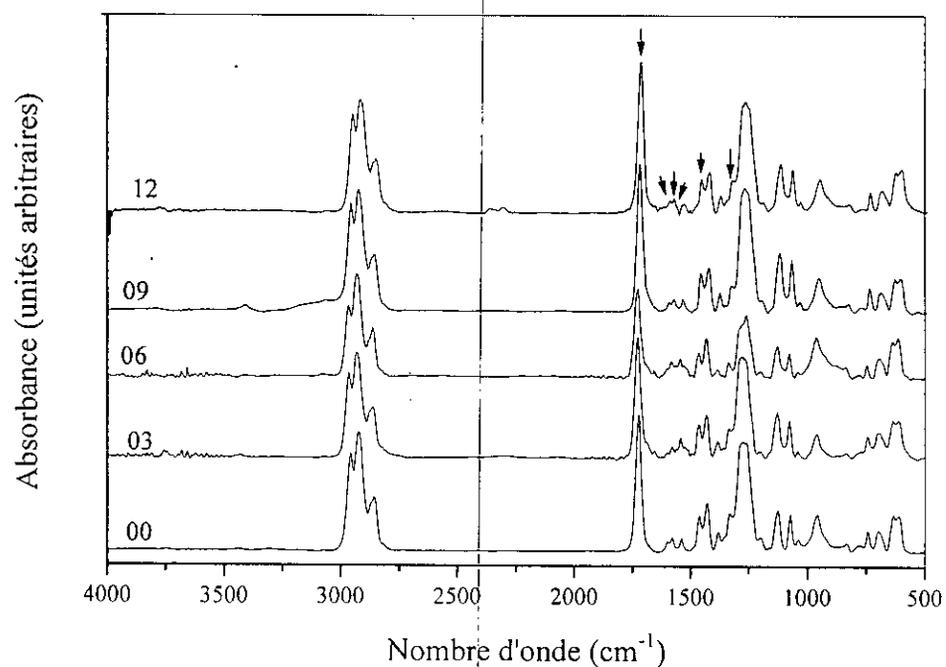


Figure V.26 Spectres infrarouges du PVC plastifié sans purification en fonction du temps d'exposition en mois au niveau du site II

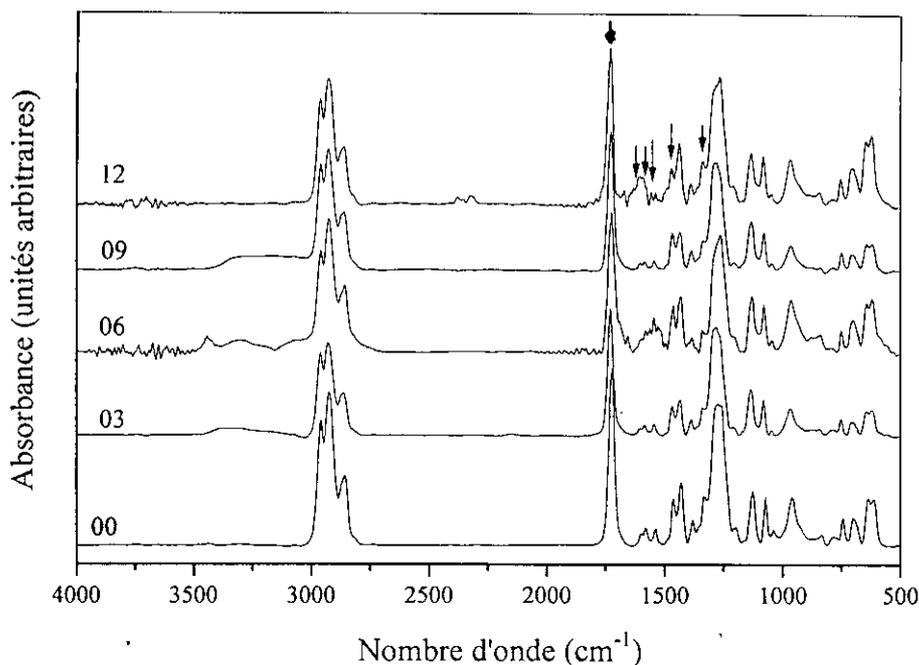


Figure V.27 Spectres infrarouges du PVC plastifié sans purification en fonction du temps d'exposition en mois au niveau du site III

Afin de détecter toute éventuelle modification de l'intensité des bandes du tableau V.18, les rapports d'absorbance suivants ont été calculés : A_{1725} / A_{1433} , A_{1601} / A_{1433} , A_{1581} / A_{1433} , A_{1541} / A_{1433} , A_{1467} / A_{1433} , A_{1383} / A_{1433} .

La bande à 1433 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 du PVC (tableau V.12). Elle est prise comme bande de référence conformément à la littérature [85] car son intensité est constante et ne varie pas au cours de la dégradation.

Les tableaux V.19 à V.30 regroupent les rapports d'absorbances des deux formulations considérées en fonction du temps d'exposition au niveau des trois sites. Il est à noter que certains rapports n'ont pas été calculés car les spectres correspondants comportent des bandes parasites liés à l'absorption du CO_2 .

Tableau V.19 Evolution du rapport A1725 / A1433 du PVC semi-rigide

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	1,004	1,003	-	-	1,003
Site II	1,004	1,002	1,002	1,002	1,002
Site III	1,004	1,002	1,001	1,001	1,001

Tableau V.20 Evolution du rapport A1725 / A1433 du PVC plastifié

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	1,102	1,080	1,066	1,080	1,080
Site II	1,102	1,070	1,069	1,062	1,068
Site III	1,102	1,075	1,070	1,060	1,060

Tableau V.21 Evolution du rapport A1601 / A1433 du PVC semi-rigide

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,950	0,950	-	0,980	0,980
Site II	0,950	-	-	0,990	0,990
Site III	0,950	0,970	0,980	0,990	0,990

Tableau V.22 Evolution du rapport A1601 / A1433 du PVC plastifié

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,954	0,970	0,970	0,970	0,970
Site II	0,954	0,970	0,988	0,979	0,980
Site III	0,954	0,976	0,990	0,978	0,984

Tableau V.23 Evolution du rapport A1581/A1433 du PVC semi-rigide

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,950	0,956	-	-	0,961
Site II	0,950	0,976	0,992	0,992	0,993
Site III	0,950	0,975	0,999	0,998	-

Tableau V.24 Evolution du rapport A1581/A1433 du PVC plastifié

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,959	0,974	0,976	0,972	-
Site II	0,959	0,975	0,990	0,990	0,990
Site III	0,959	0,979	0,991	0,990	0,990

Tableau V.25 Evolution du rapport A1541 / A1433 du PVC semi-rigide

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,963	0,966	-	-	0,968
Site II	0,963	0,985	0,994	0,994	0,994
Site III	0,963	0,986	0,994	0,992	0,992

Tableau V.26 Evolution du rapport A1541 / A1433 du PVC plastifié

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,958	0,981	0,979	0,972	0,970
Site II	0,958	0,982	0,992	0,990	0,992
Site III	0,958	0,980	0,994	0,991	0,993

Tableau V.27 Evolution du rapport A1467 / A1433 du PVC semi-rigide

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,966	0,966	-	-	0,966
Site II	0,966	0,979	0,992	0,993	0,992
Site III	0,966	0,979	0,992	0,993	-

Tableau V.28 Evolution du rapport A1467 / A1433 du PVC plastifié

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,985	0,987	0,995	0,997	0,997
Site II	0,985	0,992	0,994	0,996	0,997
Site III	0,985	0,995	0,997	1,000	0,999

Tableau V.29 Evolution du rapport A1383 / A1433 du PVC semi-rigide

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,966	0,961	-	-	0,966
Site II	0,966	0,970	0,988	0,990	-
Site III	0,966	0,971	0,987	0,988	0,990

Tableau V.30 Evolution du rapport A1383 / A1433 du PVC plastifié

Temps (mois)	00	03	06	09	12
Site I	0,9661	0,976	0,981	0,981	0,980
Site II	0,9661	0,980	0,987	0,985	0,985
Site III	0,9661	0,983	0,990	0,986	0,985

La comparaison des tableaux V.19 et V.20 montre que les rapports A1725 / A1433 de la formulation semi-rigide sont inférieurs à ceux de la formulation plastifiée. Ceci est directement lié au fait que la première formulation contient moins de plastifiant. Par ailleurs, une très légère chute de ce même rapport en fonction du temps d'exposition peut être notée dans le cas des deux formulations, ce qui pourrait traduire une éventuelle diminution de la teneur en plastifiant dans les échantillons exposés.

En ce qui concerne les rapports A16001 / A1433, les tableaux V.21 et V.22 montrent qu'il s'agit des mêmes ordres de grandeur et qu'en fonction du temps d'exposition, une légère augmentation peut être notée. Cette augmentation pourrait être liée à des structures formées lors de la dégradation photo-oxydante du PVC lors de son exposition.

Ces mêmes remarques sont valables aussi en ce qui concerne les rapports A1581 / A1433, A1541 / A1433, A1467 / A1433 et A1383 / A1433.

V.5.2.4. Etude du phénomène de vieillissement à partir des films de PVC purifié

Comme les résultats de l'essai de traction ont montré une chute des propriétés des échantillons mis en vieillissement dans les trois sites, et afin d'expliquer ces résultats, on a procédé à l'analyse infrarouge du PVC purifié.

Pour s'assurer de l'élimination totale des additifs on a d'abord commencé par réaliser 1, 3 et 5 purifications successives dans le cas du témoin semi-rigide et plastifié, puis on a analysé par infrarouge les films obtenus. Il a été trouvé que la formulation semi-rigide nécessite trois purifications successives alors que la formulation plastifiée nécessite cinq purifications successives. Les spectres correspondants sont donnés en annexe IV. Ce mode de purification poussé a été appliqué aux échantillons des deux formulations considérées prélevés au niveau du site III pour lequel la chute des propriétés en traction a été la plus importante.

Les figures V.28 et V.29 représentent l'évolution des spectres infrarouges des échantillons de PVC semi-rigide et plastifié prélevés au niveau du site III après purification.

Les spectres des deux figures montrent clairement l'apparition de nouvelles bandes d'absorption par rapport au spectre du témoin qui n'a pas subi de vieillissement. Les maxima d'absorption de ces bandes se situent à 1740, 1700, 1650 et 1556 cm^{-1} .

D'après la littérature [73, 86, 87], La zone 1800 – 1500 cm^{-1} représente la zone d'absorption des carbonyles. C'est une zone qui se situe dans une région à peine sollicitée par les vibrations des autres groupements. Ce qui permet d'identifier facilement le groupement carbonyle $\text{C} = \text{O}$ qui est contenu dans un grand nombre de composés tels que :

les aldéhydes $(-\text{CH}=\text{O})$, les cétones $(>\text{C}=\text{O})$, les esters $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR})$

les acides carboxyliques $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH})$, les anhydrides d'acides $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)$

et les halogénures d'acides $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X})$

A partir de la position de l'absorption carbonyle sur le spectre, on peut déduire de nombreuses influences de son environnement moléculaire. Pour cela, on applique les règles suivantes [86] :

- plus un groupement X dans un système $\text{R}-\text{CO}-\text{X}$ est électronégatif, plus le nombre d'onde (la fréquence) est élevé ;
- dans les composés, β - insaturés, la fréquence de vibration de $(\text{C} = \text{O})$ est abaissée de 15 à 40 cm^{-1} ;
- toute autre conjugaison a une influence relativement faible ;
- les ponts hydrogènes formés avec les atomes d'un groupement carbonyle produisent un déplacement de 40 à 60 cm^{-1} vers les fréquences faibles ; cet effet est présent dans les acides carboxyliques.

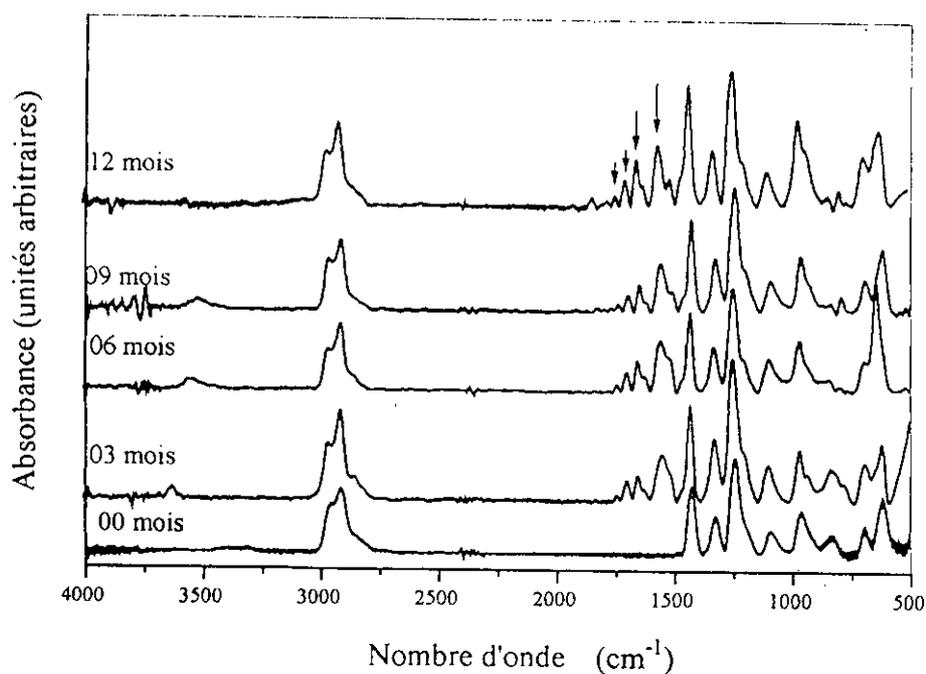


Figure V.28 Evolution des spectres infrarouges du PVC semi-rigide en fonction du temps de vieillissement au niveau du site III.

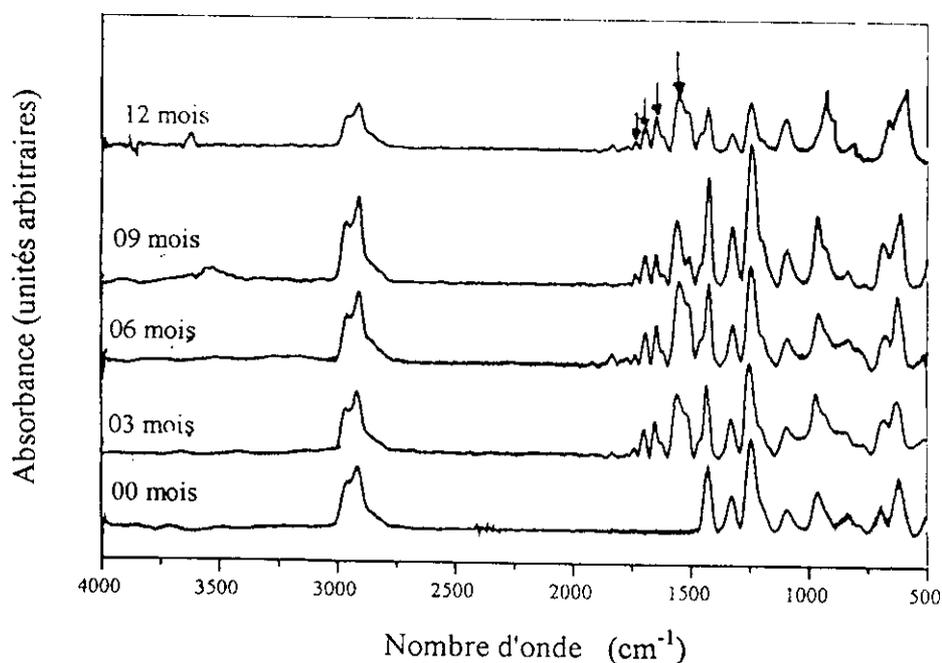


Figure V.29 Evolution des spectres infrarouges du PVC plastifié en fonction du temps de vieillissement au niveau du site III

Ainsi, vu la complexité des phénomènes qui interviennent lors de la photo-oxydation du PVC, une multitude d'espèces carbonylées sont formées (acide carboxylique, chlorure d'acide, esters, aldéhydes, cétones,...), une attribution précise des maxima d'absorption obtenus est délicate à faire.

Néanmoins, la présence de ces groupements carbonyles traduit les coupures de chaînes du polymère qui ont eu lieu lors du vieillissement photo-oxydant et permet d'expliquer la chute des propriétés mécaniques en traction observée au niveau des trois sites considérés.

Par ailleurs, la déshydrochloruration du PVC sous l'action du rayonnement solaire s'accompagne de la formation de séquences de doubles liaisons conjuguées dont la présence est mise en évidence par spectroscopie infrarouge grâce à l'apparition d'une bande d'absorption vers $1690 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ [87]. Dans notre cas, la bande dont le maximum d'absorption se situe à 1650 cm^{-1} est liée à la présence de ces doubles liaisons conjuguées déjà observées par spectroscopie UV-visible.

En ce qui concerne la zone des hydroperoxydes et des hydroxyles ($3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) [87] qui se forment également lors de la photo-oxydation du PVC, des bandes de faible intensité peuvent être notées dans les deux figures V.28 et V.29.

Afin d'évaluer le niveau de dégradation du polymère on a calculé les rapports d'absorbance suivants pour les deux formulations : A_{1740} / A_{1433} , A_{1700} / A_{1433} , A_{1650} / A_{1433} et A_{1556} / A_{1433} .

La figure V.30 illustre les variations respectives de ces rapports d'absorbances en fonction du temps de vieillissement au niveau du site III. D'après les résultats de la figure V.30 on constate que toutes les variations des rapports d'absorbance ont la même allure pour les deux formulations considérées, ce qui nous permet de faire les observations suivantes :

- l'évolution la plus rapide de tous les rapports d'absorbances a lieu au cours des trois premiers mois d'exposition, ce qui traduit une cinétique de production accélérée des espèces oxygénées et de polyènes. Les fortes valeurs obtenues pour tous les rapports d'absorbances pourrait être attribuée à l'effet de la forte insolation reçue pendant les trois mois d'été (mai, juin et juillet) qui correspondent aux premiers mois d'exposition des échantillons au vieillissement.

- au delà des trois premiers mois de vieillissement, un net ralentissement de l'évolution de ces rapports a lieu. Ceci serait dû à la formation d'une couche de produits oxydés et de polyènes en surface qui absorbent le rayonnement UV et protègent de ce fait le matériau contre une attaque en profondeur, la présence de cette couche superficielle dégradée constitue une zone d'amorçage de la rupture, ce qui explique la chute progressive des propriétés mécaniques en traction observée. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres auteurs [20,45,85].

Par ailleurs, la figure V.30 montre que les rapports d'absorbances de la formulation plastifiée sont légèrement plus élevés par rapport à ceux de la formulation semi-rigide. Ceci est normal car le PVC plastifié est plus sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire [04].

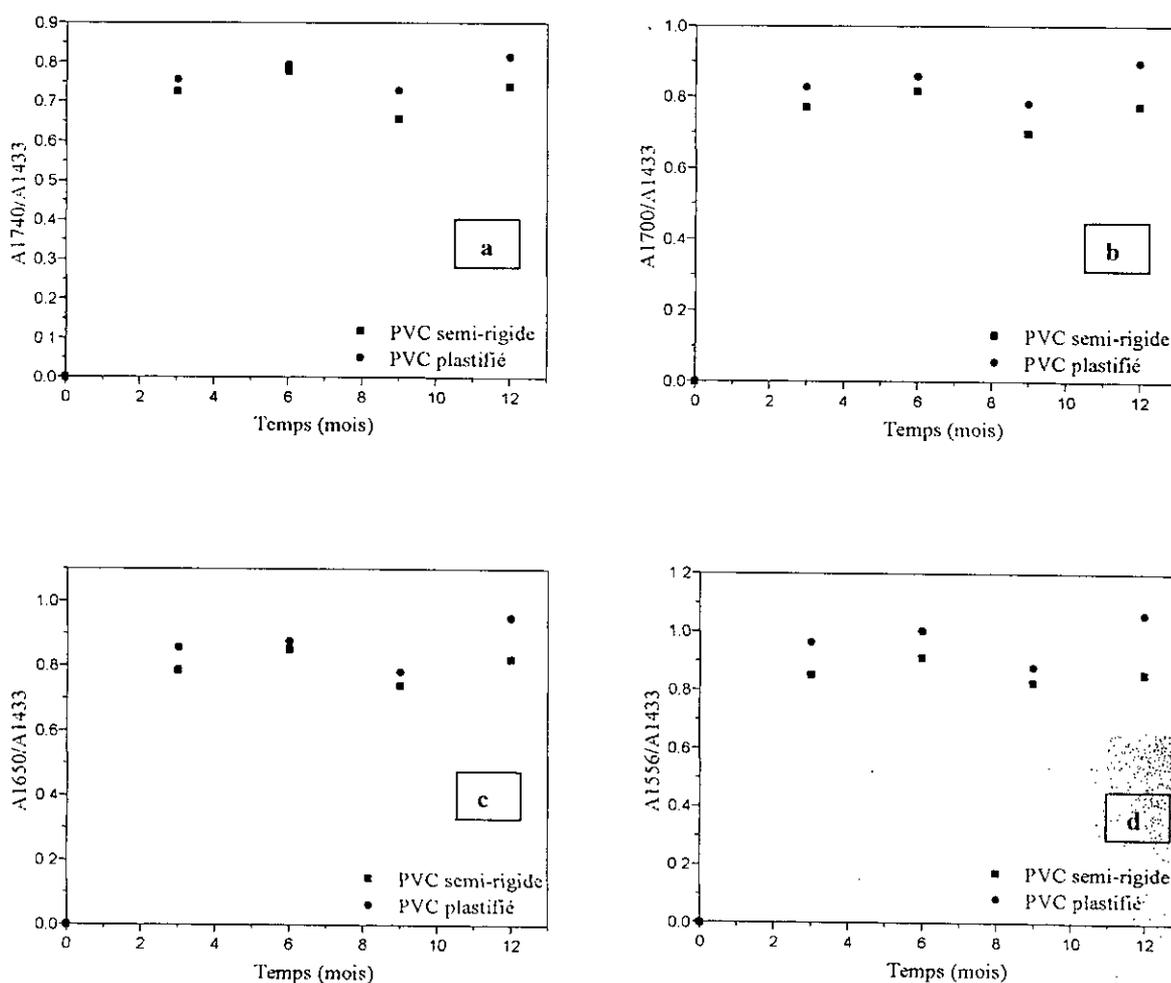


Figure V.30 Variation des rapports d'absorbance (a, b, c et d) en fonction du temps de vieillissement au niveau du site III.

Conclusion Générale

Au cours de cette étude, le vieillissement pendant douze mois du PVC stabilisé par l'huile de tournesol époxydée a été étudié. Il a porté sur deux formulations de PVC, l'une semi-rigide contenant 10% de plastifiant l'autre plastifiée contenant 50% de plastifiant. Les deux formulations ont été exposées dans trois sites à Alger qui diffèrent par la nature et le taux des polluants atmosphériques présents. La caractérisation des propriétés des échantillons prélevés tous les trois mois au niveau des trois sites considérés a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- La masse volumique est pratiquement demeurée constante, ce qui montre que les échantillons n'ont pas perdu de leurs poids ou de leurs tailles pendant la durée d'exposition considérée.
- Les températures de transitions vitreuses sont faibles par rapport à celle du PVC brut, ceci traduit clairement le rôle du plastifiant qui abaisse considérablement la température de transition vitreuse, tandis que la T_v de l'échantillon exposé au vieillissement au niveau du site III a légèrement augmenté. Ceci peut être dû à la perte de plastifiant.
- La stabilité thermique résiduelle est basée sur le temps de dégagement de l'HCl à partir des deux formulations considérées. Les résultats obtenus ont montré que les stabilités thermiques résiduelles de la formulation plastifiée sont légèrement inférieures à celles des échantillons de la formulation semi-rigide, ceci reflète la meilleure homogénéisation des constituants en présence d'une concentration assez élevée de plastifiant donc une meilleure efficacité du système stabilisant. De plus, la stabilité thermique résiduelle a baissé surtout au niveau du site III.
- Les essais de traction ont montré une chute de l'allongement et de la contrainte à la rupture au niveau des trois sites considérés. La chute relative la plus remarquable a eu lieu au niveau du site III. Cette baisse de propriétés est liée aux scissions des chaînes principales dues à la photo-oxydation du polymère. Ainsi, l'essai de traction a permis d'établir le classement par ordre décroissant par rapport aux polluants considérés comme suit : $O_3 > \text{hydrocarbures} > NO_x$.

- La dureté est restée pratiquement constante tout au long du vieillissement pour les échantillons témoins, mais a légèrement augmenté au niveau des trois autres sites.
- La dégradation chimique, a été suivie par les analyses spectroscopiques UV-visible qui ont montré la présence de séquences polyinsaturées ainsi que des groupements carbonyles. Les maxima d'absorptions sont situés à une longueur d'onde $< 250\text{nm}$, ce qui traduit un nombre d'insaturations ≤ 3 donc les polyènes formés sont courts et cela au niveau des trois sites considérés.

- Le niveau de dégradation chimique a été aussi suivi par spectroscopie infrarouge par utilisation de films de PVC non purifié et purifié.

-l'analyse des films de PVC non purifié a montré à travers le calcul de quelques rapports d'absorbance correspondant aux additifs utilisés, une très légère chute du rapport A_{1725} / A_{1433} pour les deux formulations, ce qui pourrait traduire une diminution de la teneur en plastifiant. En ce qui concerne les autres rapports d'absorbances une légère augmentation a été observée à cause des structures formées lors de la dégradation photo-oxydante.

-l'analyse des films de PVC purifié a montré clairement l'apparition de nouvelles bandes d'absorptions liées à la dégradation. Et vu la complexité des phénomènes qui interviennent lors de la photo-oxydation du PVC, une multitude d'espèces carbonyles sont formées (acide carboxylique, chlorure d'acide, aldéhydes, cétones...), une attribution précise des maxima d'absorption obtenus est délicate. Le niveau de dégradation du polymère a été suivi par le calcul de quelques rapports d'absorbances correspondant aux nouvelles bandes liées à la dégradation. Une augmentation rapide de tous les rapports d'absorbances au cours des trois premiers mois d'exposition, a été observée ce qui traduit une cinétique de production d'espèces oxygénées et de polyènes accélérées. Au-delà des trois premiers mois cette production est ralentie.

Tous les résultats obtenus ont montré une légère dégradation de notre matériau surtout pour le PVC exposé au site III ce qui met en évidence la nocivité de l'ozone.

Ainsi, et par rapport aux objectifs assignés au présent travail, on peut conclure que le PVC stabilisé à l'HTE a présenté un bon comportement en vieillissement naturel dans une ambiance intérieure comme l'ont montré les résultats obtenus avec les échantillons témoins. En revanche, sous l'action de contraintes extérieures permanentes (rayonnement solaire, humidité, variation de température, pluie...), les propriétés mécaniques du matériau sont altérées. Les résultats obtenus ont montré, en plus, que les polluants atmosphériques présents influent, pour une part non négligeable et en particulier l'ozone, sur le comportement du matériau. Par conséquent, la formulation gagnerait en efficacité par l'incorporation d'un antioxydant.

Ainsi, ce travail pourrait être complété par une étude de vieillissement similaire associant un antioxydant dans la formulation à base d'HTE. Des essais de vieillissement artificiels à l'ozone permettraient d'élucider son action sur le PVC. En plus de la caractérisation spectroscopique, le suivi de la variation de la masse moléculaire en fonction du temps de vieillissement permettrait de suivre, à la fois, les coupures de chaînes ainsi que les réticulations qui ont lieu.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [01]- **D.AUSSEUR** , « Polychlorure de vinyle » Technique de l'ingénieur, AM 3325, pp 1-13 (2002)
- [02]- Nouveau dictionnaire des matières plastiques- Metallmeccanica plast – S.P.A Milan (1979)
- [03]-**J.BOST**, « Les matières plastiques tome I chimie et applications », Technique et documentation, LAVOISIER, Paris (1985)
- [04]- **A.DOBRACZYNSKI, M.PIPERAUD, J.P.TROTIGNON, J. VERDU**, « Les matières plastiques », l'usine nouvelle, Paris (1982)
- [05]- Classification et généralités sur les plastiques, Edité par le centre d'étude des matières plastiques – Publication CEMP- Paris (1974)
- [06]- **M.T.BENANIBA** , « Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation du PVC », Thèse de Doctorat d'état, Université de Sétif (2003).
- [07]- **M.T.BENANIBA, N.BELHANECH-BENSEMRA & G.GELBARD**, « Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC », Polym.Degr & Stab, n° 74, pp 501-505 (2001)
- [08]- **M.T.BENANIBA, N.BELHANECH-BENSEMRA & G.GELBARD**, «Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates », polym. Degr & Stab., n° 82, 245-249 (2003)
- [09]- Livre vert « Problèmes environnementaux du PVC » Commission des Communautés Européennes COM (2000) 469, 26 / 07 / 2000
- [10]- Infos Pôle Santé n° 8, pp 1-6 Novembre-Décembre (2000)
- [11]- **D.ATEK**, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2002).
- [12]- **M.O.BOUSOUM**, « Etude d'interaction contenant-contenu dans le cas du polychlorure de vinyle stabilisé par l'huile de tournesol époxydée », Mémoire du projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique (2003)
- [13]- **J.P.MERCIER & E.MARECHAL**, «Chimie des polymères, Synthèses, Réactions, Dégradation», Presses polytechniques et universitaires, Romandes, Lausanne (1996)
- [14]- **D.KOCKOTT**, «Natural and artificial weathering of polymer» polym. degrad.& stab., 25, pp 181-208 (1989)

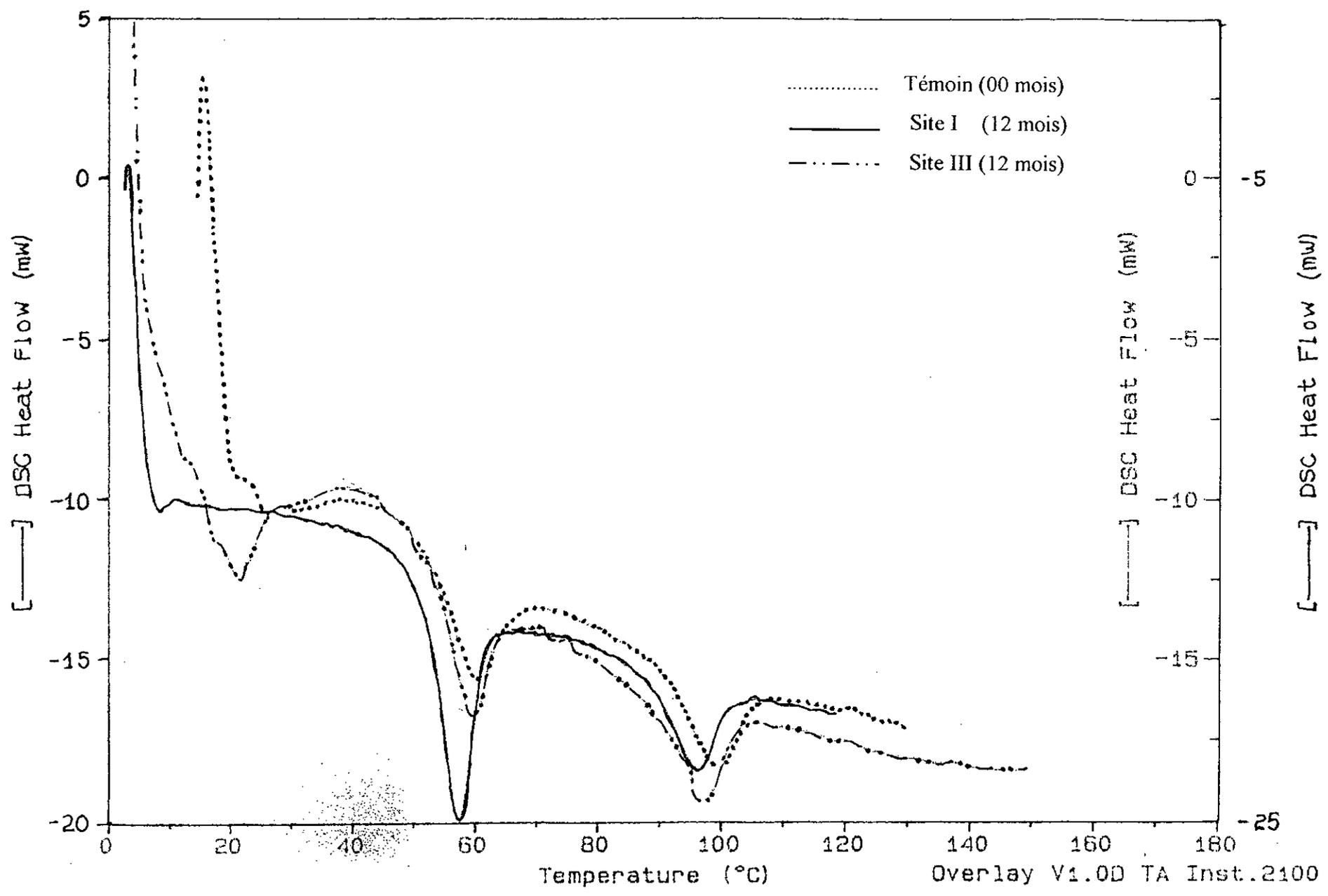
- [15]- F.ROCABOY, «Comportement thermique des polymères synthétiques», Masson et Cie, Paris (1972)
- [16]- J.VERDU, « Différents types de vieillissement des plastiques », Technique de l'ingénieur , AM 3152, pp 1-14 (2002)
- [17]- N.BENSEMRA, « Stabilisation thermique du polychlorure de vinyle, influence de défauts de structure », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I, France (1989).
- [18]- J-L.GARDETTE, J.LEMAIRE, « Photothermal and thermal oxidations of rigid, plasticised and pigmented poly (vinylchloride) » Polym. Degrad & stab 34, pp 135-167 (1991)
- [19]- L.JIAN, Z.DAFEI, Z.DEREN, «The photodegradation of PVC», Part 1- Photodegradation in air and nitrogen. Polym. Degrad. & Stab 30, pp 335-343 (1990)
- [20]- C.DECKER, « Degradation and stabilization of PVC», Elsevier, London (1984)
- [21]- D.SCHNABEL, « Polymer Degradation. Principal & practical applications», Mac millan publishing Co., New york (1981).
- [22]- N.OUAZENE, « Etude de l'influence des polluants atmosphériques sur le vieillissement du PVC rigide utilisé dans le domaine du bâtiment », Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (1999)
- [23]- DC.MILES & J.H.BRISTON « Technologie des polymères », DUNOD, Paris (1968)
- [24]- P.A.JAVET, P.LERECH, E.PLATTNER, «Introduction à la chimie pour ingénieurs», Presses polytechniques et universitaire, Lausanne (1995)
- [25]- M.CARREGA, «Matériaux polymères», DUNOD, Paris (2000)
- [26]- C-A.NAUDIN, « Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères », Technique de l'ingénieur, A3035, pp1-16 (2002)
- [27]- J.MC.MURRY, «Chimie organique», DUNOD, Paris (2000)
- [28]- P. LEPRINCE, A.CHAUVEL, J.P.CATRY, L.CASTEX, «Procédé de pétrochimie», TECHNIP, Paris (1971)
- [29]- J.DELORME, « Installation et gestion d'usines de matières plastiques», Amorphe, Paris (1965)
- [30]- J.GOSSOT, Les matières plastiques- « Fabrication- Technologie », Bordas. Paris (1977)
- [31]- E.BROWN, « Traité de chimie organique », Ellipses, Paris (1999)
- [32]- K.WEISSERMEL, H.J.ARPE, « Chimie organique industrielle », Masson, Paris (1981)
- [33]- C.CHAUSSIN, « Plastiques », Dunod, Paris (1961)

- [34]- J.P.ARLIE, « Les thermoplastiques de grand tonnage », Technip, Paris (1977)
- [35]- V.POTAPOV, S.TATARINTCHIK, «Chimie organique», Mir, Moscou (1981)
- [36]- E.W.DUCK, «Plastics and Rubbers», Butterworth, London (1971)
- [37]- E.A.COLLINS, J.BARES, F.W.BILLMEYER, «Experiments in polymer science», Wiley-interscience, USA (1973)
- [38]- J.P.MERCIER, «Polymérisation des monomères vinyliques», Presses polytechniques, Suisse, (1983)
- [39]- D. BRAUN, H.CHERDON & W.KERN, «Techniques of polymer syntheses and characterization», John and sons, West Germany (1972)
- [40]- J.Y.CAVAILLE, M.G.RAMIREZ & G.VIGIER, « Polymères de la polymérisation aux propriétés », Polytechnica, Paris (1996)
- [41]- M.FONTANILLE et J.P.VAIRON, « Polymérisation », Technique de l'ingénieur, A 3040, pp 1-12 (1994)
- [42]- J.P.TROTIGNON & J.VERDU, « Précis de matières plastiques », Fernand Nathan, Paris (1984)
- [43]- F.M.HERMAN & S.ATLAS, «Introduction to polymer science», Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, New-york (1977)
- [44]- G.BUTTERS, «Particulate nature of PVC», Applied science publishers, LTD London (1982)
- [45]- C.DECKER, « Mécanisme de photo-oxydation du polychlorure de vinyle », Conférences du groupe Français d'études et d'applications des polymères, Lyon 3 – 4 Juin (1982)
- [46]- M.T.BENANIBA & N.BELHANECHÉ, « Applications de l'huile de tournesol époxydée à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle », Algerian Journal of Technology , Serie A, Vol.15, N°1, pp 79- 84 (2002)
- [47]- J.STEPEK & H.DAoust, «Additives for plastics», Springer Verlag, New York, (1983)
- [48]- G.LEFEBVRE, « Introduction à la chimie des hydrocarbures », TECHNIP, Paris (1965)
- [49]- P.DUBOIS, « Plastiques modernes » Tome I, Masson et Cie- Paris (1968)
- [50]- J.GOSSOT, « Matières plastiques », aide mémoire, Tome I et II, DUNOD, Paris (1968)
- [51]- M.BIRON, « Propriétés des thermoplastiques », Technique de l'ingénieur, AM 3306, pp 1-10 (2002)
- [52]- J.CHERON, « Risques présentés par les polymères et leurs adjuvants au cours de la mise en œuvre » Technique de l'ingénieur, A3498, pp 1-26 (1983)

- [53]- M.REYNE, « Les plastiques -polymères, transformation et application - », Hermès, Paris (1991)
- [54]- M.REYNE, « L'utilisation industrielle des plastiques », l'usine nouvelle, Paris (1982)
- [55]- P.DUBOIS, « Plastiques modernes». Tome II, Masson et Cie, Paris (1963)
- [56]- L.W.HAWKINS, «Polymer stabilization», J.Wily, New York (1972)
- [57]- M.FONTANILLE & Y.GNANOU, «Chimie et physico-chimie des polymères», Dunod, Paris (2002)
- [58]- J.DELORME, R.G.C.P (revue générale caoutchouc et plastique), Vol.52, n°1-2, 1975.
- [59]- Rapport sur l'état et l'avenir de l'environnement 2000, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (2000)
- [60]- D B.BOTKIN & E A.KELLER, «Environmental science », John Wiley & sons, Canada (1997)
- [61]- P.DEGOBERT, «Automobile et pollution», TECHNIP, Paris (1992)
- [62]- H.H.G.JELLINEK, «Aspects of degradation of polymer» , ELSEVIER, Amsterdam (1978)
- [63]- S.GARNER & STAINL, «The effects of hostile environment on coatings and plastics», American chemical society (1983)
- [64]- R D.ROSS, « La pollution atmosphérique et l'industrie », Technique et Documentation, Paris (1974)
- [65]- J.P.WAUQUIER, «Le raffinage du pétrole», TECHNIP, Paris 1994.
- [66]- Academie des sciences rapport n°30 « Ozone et propriétés oxydantes », Technique et documentation. Lavoisier, Paris (1993)
- [67]- G.CHAMPETIER, R.BUVET, J.NEEL & P.SIGWALT, « Chimie macromoléculaire », Tome II, HERMANN, Paris 1972.
- [68]- C.ELICHEGARY, « Pollution atmosphérique », 128, 35 (1988)
- [69]-Norme française NFT 51-561, « Plastiques : détermination de la masse volumique en fonction de la température. Méthode par immersion » (1990)
- [70]- G.TEYSSÉDRE & C.LACABANNE, « Caractérisation des polymères par analyse thermique », Technique de l'ingénieur, AM 3274, pp 1-8 (1997)
- [71]- M. LABROSSE, « Essais physico-chimiques généraux », Technique de l'ingénieur, A3520, (2003)
- [72]- L I.NASS & C.A.HEIBERGER, «Encyclopedia of PVC», MARCEL DEKKER, USA, (1986).

- [73]-**J.L.GARDETTE**, «Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », Technique de l'ingénieur, P3762, pp 1-14 (2003)
- [74]- **F.ROUESSAC & A.ROUESSAC**, « Analyse chimique », Masson, Paris (1992)
- [75]- **M.HAMON, F.PELLERIN, M.GUERNET & G.MAHUZIER**, «Méthodes spectrales et analyse organique», Masson, Paris (1990)
- [76]- **Y.SHINDO & T.HIRAI**, « Makromol chem », 155, pp 1-16 (1972)
- [77]- **D- BRAUN , & BEZDADEA.E** , Angrew « Makromol chem. » 99, 55, (1981)
- [78]- Norme Française T51-034, « Plastique : Détermination des caractéristiques en traction » (1981)
- [79]- Norme Française T51-109, « Plastique : Détermination de la dureté A ou D » (1981)
- [80]- **N.KOUTAI**, « Contribution à l'étude de la pollution par les oxydes d'azote et l'ozone dans le grand Alger »,Thèse de magister,Ecole Nationale Polytechnique, Alger (1995).
- [81]- **M.KEDDAM**, « Contribution à l'étude de la pollution de l'air par les hydrocarbures aromatiques monocycliques à Alger », Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger (2002)
- [82]- **N.BELHANNECHE-BENSEMRA, N.OUAZENE**, «Study of the influence of atmospheric on the natural ageing of rigid polyvinyl chloride». Macromol.Symp,pp 181-189 (2002)
- [83]- **S.HOLLANDE & J-L LAURENT**, « Study of discoloring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films», Polym Degrad & stab 55, pp 141- 145 (1997)
- [84]- **J.VERDU**, «Photooxidation of Poly vinylchloride», J.Macromol. SCI. CHEM., A 12 (4), pp 551-567 (1979)
- [85]- **F.GENOVA, T.GANCHEVA & A.MARINOVA**, « accelerated and natural ageing of PVC foils», 18 th Colloquim of danubian for natural and artificial ageing of plastics in villah, (1987)
- [86]- **M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH**, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique» Masson, Paris (1997)
- [87]- **G.SOCRATES**, « Infrared characteristic group frequencies » John Wiley and Sons. New York (1980)
- [88]- **S.KRIMM, V.L.FLOT, J.J.SHIPMAN & A.R.BERENS**,« Infrared spectroscopy and assignement for polyvinyl chloride and denterated analogs», J.Polym.Sci: Part A, Voll (1997)
- [89]- **M.D.GUILLEN & N.CABO**, « infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats», J.Sci. Food agric. 0022-5142 (1997)

Annexe



ANNEXE II

TABLEAU 1 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES DU PVC SEMI-RIGIDE
VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE I

Temps (mois)	Section (mm ²)	Force (N)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
00	7,92	492,50	62,17	4,42
03	7,91	483,00	61,06	4,38
06	7,83	478,50	61,07	4,36
09	7,82	471,00	60,25	4,34
12	7,80	467,00	59,89	4,32

TABLEAU 2 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES DU PVC SEMI-RIGIDE
VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE II

Temps (mois)	Section (mm ²)	Force (N)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
00	7,92	492,50	62,17	4,42
03	8,00	479,66	59,95	4,12
06	7,78	452,00	58,13	3,87
09	8,48	477,00	56,22	3,57
12	8,16	445,25	54,56	3,43

ANNEXE II

TABLEAU 3 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES DU PVC SEMI-RIGIDE
VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE III

Temps (mois)	Section (mm ²)	Force (N)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
00	7,92	492,50	62,17	4,42
03	8,07	473,00	58,58	4,03
06	8,60	488,90	56,84	3,58
09	8,00	428,00	53,49	3,33
12	8,64	445,00	51,50	3,01

TABLEAU 4 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES DU PVC PLASTIFIE
VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE I

Temps (mois)	Section (mm ²)	Force (N)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
00	7,27	136,00	18,69	298,69
03	8,05	149,00	18,50	294,06
06	8,01	147,33	18,39	291,68
09	7,42	136,50	18,38	280,67
12	7,54	137,33	18,19	266,64

ANNEXE II

TABLEAU 5 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES DU PVC PLASTIFIE
VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE II

Temps (mois)	Section (mm ²)	Force (N)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
00	7,27	136,00	18,69	298,69
03	7,97	144,33	18,09	280,92
06	7,90	136,50	17,27	272,20
09	7,99	132,66	16,59	248,11
12	8,03	128,00	15,94	233,44

TABLEAU 6 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES DU PVC PLASTIFIE
VIEILLIS AU NIVEAU DU SITE III

Temps (mois)	Section (mm ²)	Force (N)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
00	7,27	136,00	18,69	298,69
03	8,04	142,33	17,70	278,89
06	8,00	134,00	16,73	247,75
09	8,10	123,00	15,18	223,74
12	8,06	109,33	13,55	216,66

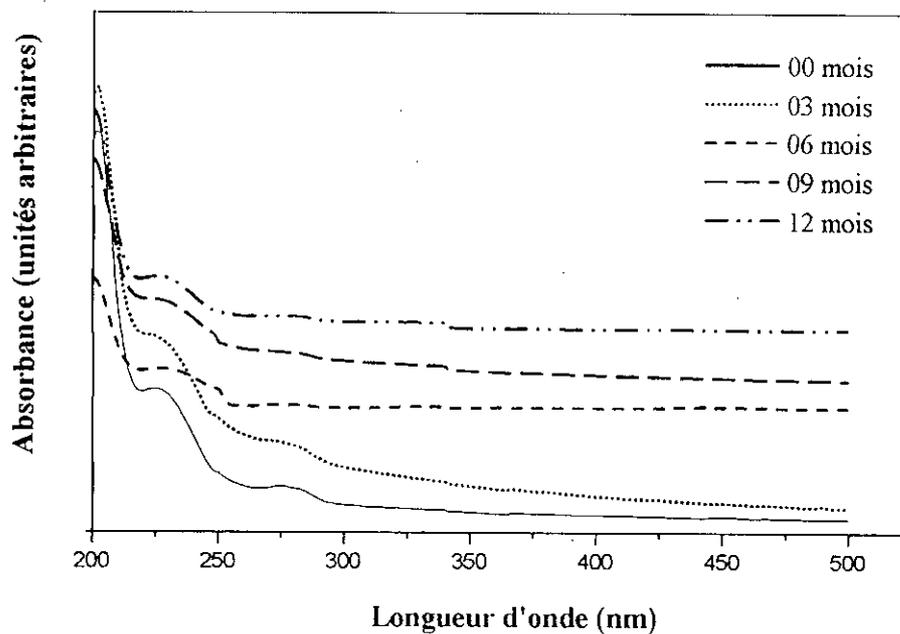


Figure 1 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC semi-rigide du site II sans purification.

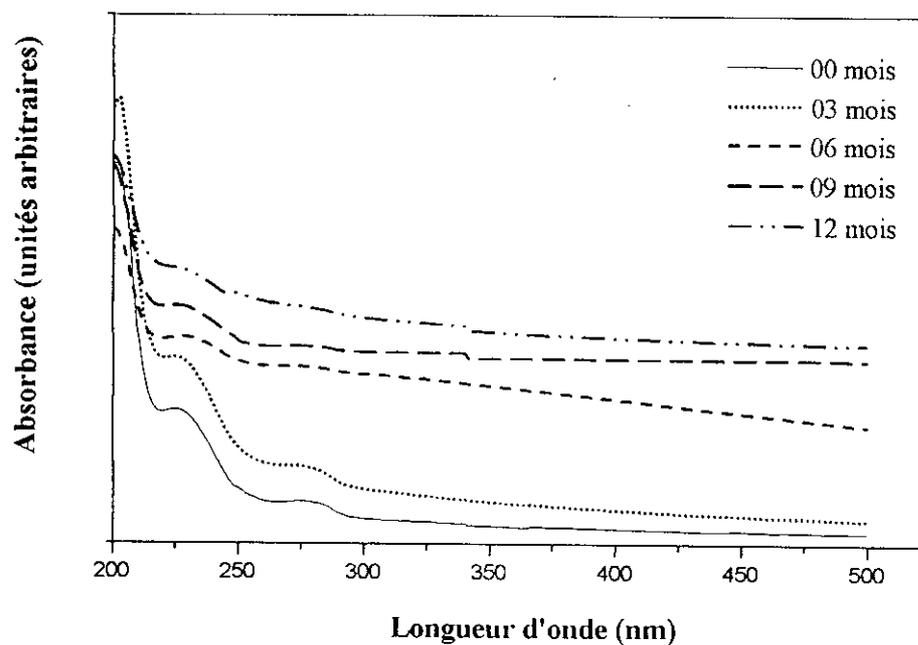


Figure 2 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC semi-rigide du site III sans purification.

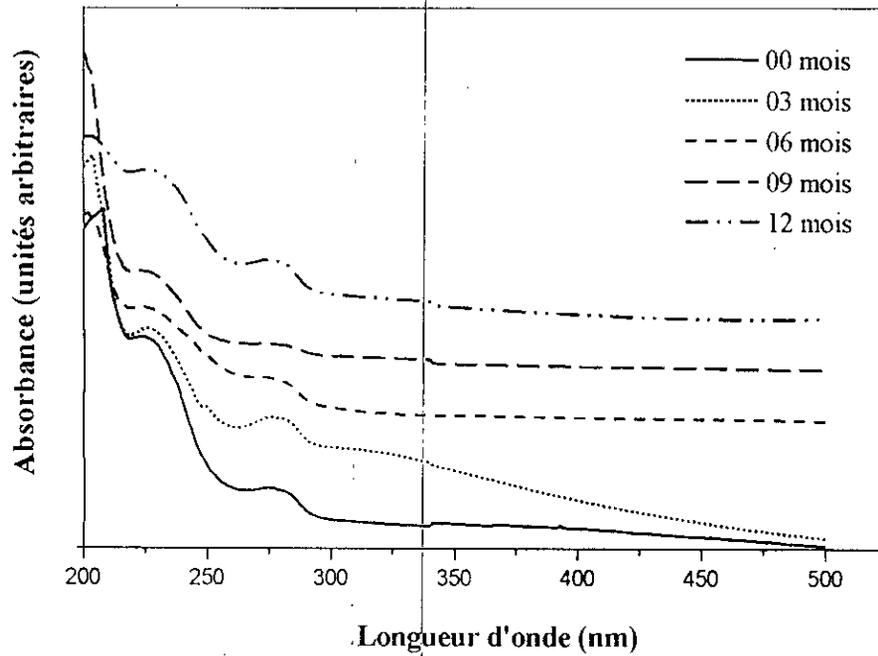


Figure 3 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC plastifié du site II sans purification.

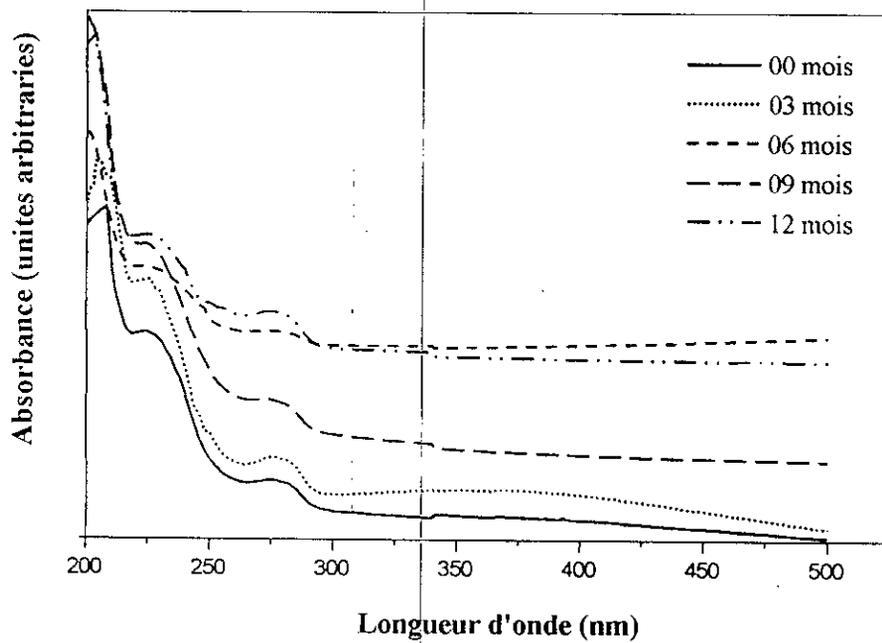


Figure 4 Evolution des spectres UV-visible en fonction du temps de vieillissement naturel du PVC plastifié du site III sans purification.

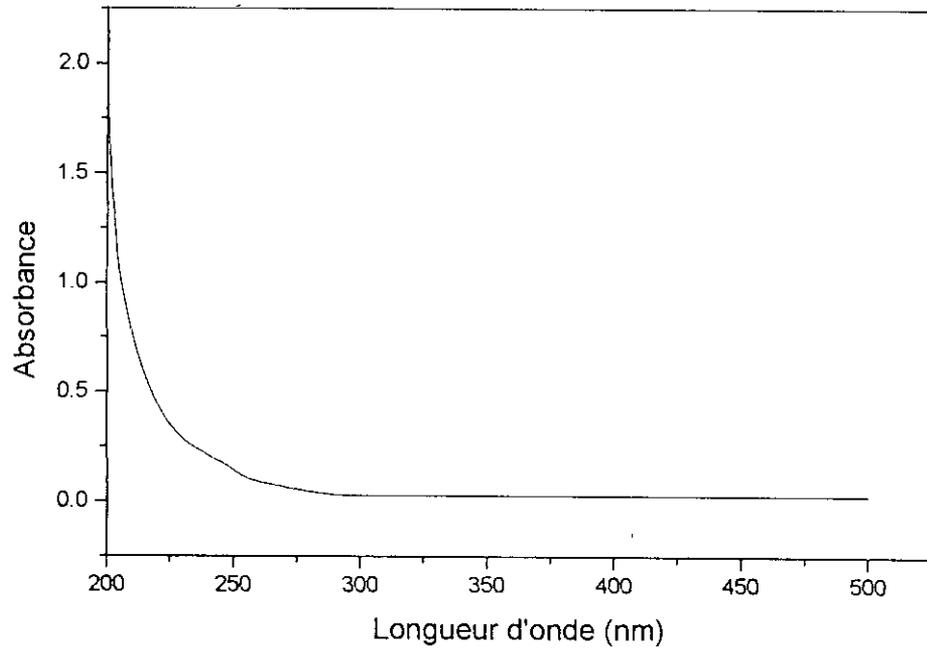


Figure 5 Spectre UV-visible de la résine de PVC

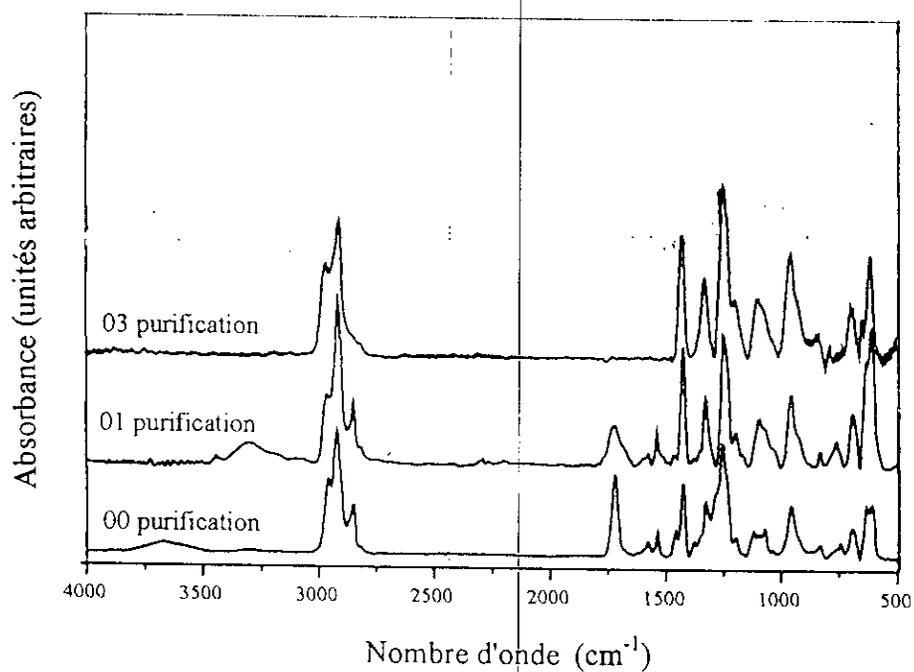


Figure 1 Spectres infrarouges du PVC semi-rigide en fonction du nombre de purifications

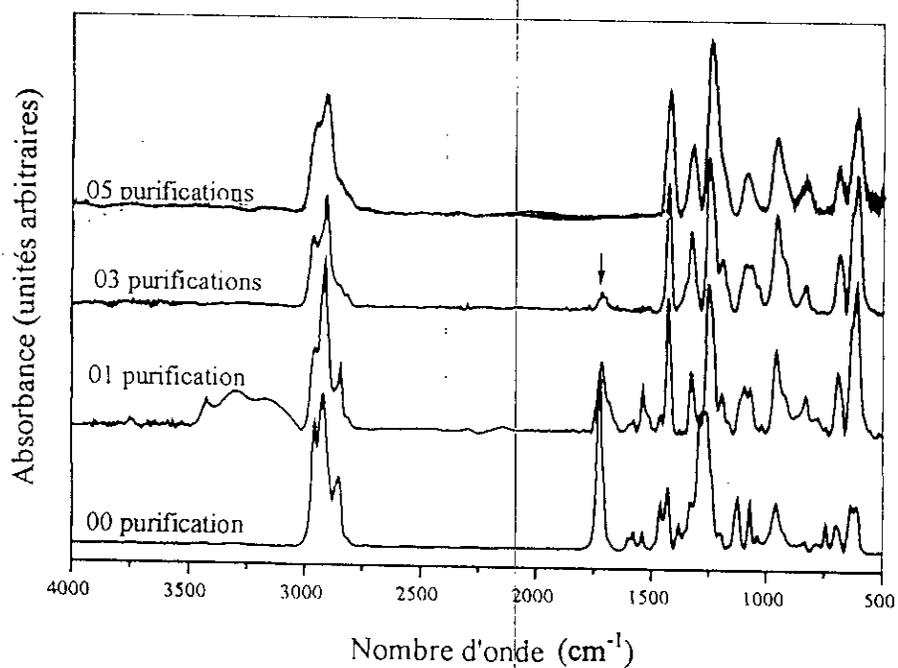


Figure 2 Spectres infrarouges du PVC plastifié en fonction du nombre de purifications