

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Supérieure Polytechnique

Département de Métallurgie



Projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Métallurgie

Propriétés et caractérisation
mécanique d'un matériau PVC
pour l'extrusion

Proposé par :
Pr. N. MESRATI

Etudié par :
Mohamed Amine YOUSFI

Promotion 2009

E.N.S.P 10, Avenue Hassen-Badi, El HARRACH, ALGER. ALGERIE

Aux meilleurs parents du monde,

A ma très chère sœur Amina,

A mes grands parents,

A mes oncles et tantes,

A mes biens chers amis,

A tous ceux qui font avancer le monde...

Remerciements

Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude vont d'abord à Monsieur N.MESRATI, mon encadreur, pour m'avoir dirigé, orienté et soutenu tout au long de ce travail.

Je remercie par anticipation, tous les membres du jury d'avoir accepté d'examiner et de juger mon travail.

Je souhaiterai également remercier tous mes enseignants du département de métallurgie de l'ENP pour avoir participé à ma formation.

Je remercie aussi M. B.BEAUGIRAUD et M. R.OURAHMOUNE.

Je tiens encore une fois à remercier le lieutenant-colonel NECIB et le capitaine J.BEKHITI qui m'ont autorisé de faire les essais dans leur laboratoire à l'EMP.

Mes remerciements vont également au lieutenant-colonel A.SADKI qui m'a permis d'effectuer mes expériences au sein du laboratoire de l'URD.

Finalement, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué d'une quelconque manière à l'aboutissement de ce travail.

Mr. Mohamed Amine YOUSFI

ملخص

حالياً، متعدد كلور الفينيل يعتبر عنصر أساسي في سوق التثبيت إذ أصبح يفرض نفسه في جميع ميادين الإنشاء. هدف دراستنا يتمثل في تحديد خصائص قضيب مشدود وذلك من أجل تصميم قالب المستقبل ولهذا تجارب حركية ذات يمكننا من الحصول على خصائص جيدة في طابع ميكانيكي حراري و إختبارات شد أنجزت للحصول على نتائج أرفقت و صلابة بمنحنيات و بمعينة للمادة المدروسة بواسطة الأشعة تحت الحمراء .

كلمات مفتاحية : متعددة الجزيئات، متعدد كلور الفينيل، خصائص حركية ميكانيكية، تحليل بالأشعة تحت الحمراء، سحب صلابة.

Résumé

Aujourd'hui, le PVC est l'acteur incontournable du marché de la fenêtre. Il s'impose désormais dans tous les secteurs de la construction. Le but de notre travail est de déterminer les propriétés d'un profilé extrudé de façon à concevoir une filière qui nous donnera de meilleures propriétés dans le futur. De ce fait, des analyses dynamiques thermomécaniques et des tests de traction et de dureté ont été réalisés. Les résultats obtenus sont accompagnés de courbes et de spectre infrarouge.

Mots clés : Polymères, polychlorure de vinyle, analyse mécanique dynamique (DMA), spectroscopie infrarouge, extrusion, dureté.

Abstract

Nowadays, Polyvinyl chloride is the main performer in the market of windows. It imposes itself in all sectors of construction. The goal of our work is to determine properties of an extruded section in order to conceive a die which will give us, in the future, better properties. In fact, dynamic mechanical analysis, also traction's tests and hardness have been realized. The results are accompanied by curves and infrared spectra.

Key words : Polymer, polyvinyl chloride, dynamic mechanical analysis (DMA), infrared spectroscopy, extrusion, hardness.

Sommaire

Introduction Générale	01
------------------------------	-----------

Chapitre Premier : Etude bibliographique

Partie A : Les matériaux polymères

Définitions et généralités sur les polymères	02
I- Introduction	02
II- Définition	02
III- Les grandes familles des matériaux polymères	04
III.1- Les thermodurcissables	04
III.2- Les thermoplastiques	04
III.3- Les élastomères	05
III.4- Les thermostables	06
IV- Les charges et les additifs spécifiques	06
V- Température de transition vitreuse	07
VI- Critère de sélection	08

Partie B : Le Polychlorure de vinyle

I- Fabrication du PVC	10
I.1- Introduction	10
I.2- Définition	10
I.3- Polymérisation du polychlorure de vinyle	11
I.3.1- Monomère	11
1.3.1.1- Obtention à partir de l'acétylène	11
1.3.1.2- Obtention à partir de l'éthylène	11
I.3.2- Procédés de polymérisation	12
I.3.2.1- Polymérisation en suspension	13
I.3.2.2- Polymérisation en masse	13
I.3.2.3- Polymérisation en émulsion	14
I.3.2.4- Polymérisation en micro-suspension	15
I.4- Additifs de transformation	15
I.4.1- Stabilisants	15
I.4.2- Lubrifiants	16

I.4.3- Plastifiants	16
I.4.4- Charges	17
I.4.5- Colorants et pigments	17
I.4.6- Agents antichocs	17
I.5- Mise en œuvre	17
I.5.1- Injection	17
I.5.2- Extrusion	18
I.6- Propriétés générales du PVC	18
I.6.1- Propriétés physiques	18
I.6.2- Propriétés mécaniques	19
I.6.3- Propriétés électriques	21
I.6.4- Propriétés chimiques	21
I.7- Applications du PVC	22
II- PVC rigide pour la fabrication des fenêtres	23
II.1- Introduction	23
II.2- Composition vinylique	23

Chapitre Deuxième : Procédé d'extrusion

I- Principe de l'extrusion	27
II- Description de l'extrudeuse	27
III- Les différentes zones de l'extrudeuse	28
IV- La vis d'extrusion	29
V- Différents types de vis	30
VI- Chauffage d'extrudeuse	31
VII- Ligne d'extrusion de tube	31
VII.1- Installation et équipement	31
VII.2- Filière d'extrusion de tubes	32
VII.2.1- La tête de la filière	32
VII.2.2- Le canal d'approche	33
VII.2.3- La zone annulaire circulaire	33
VII.3- Conformation extérieure	33
VII.4- Calibrage intérieur	34
VII.5- Dispositifs de tirages	34
VII.6- Réception de l'extrudât	34
VIII- Matériaux pour filière d'extrusion	34

Chapitre Troisième : Matériaux et techniques expérimentales

I- choix du matériau	36
I.1- Eprouvettes utilisées	36
II- Méthodes d'analyses	38
II.1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	38
II.1.1- Présentation du matériel	38
II.1.2- Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	39
II.1.3- Exploitation des données	40
II.2- Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)	41
II.2.1- Appareil utilisé	41
II.2.2- Paramètres des essais dynamiques	42
II.2.2.1- Excitation	43
II.2.2.2- Dispositif de régulation de la température	44
II.2.3- Principe de la DMTA	44
II.3- Essai de traction	45
II.3.1- Présentation du matériel	45
II.3.2- Principe de l'essai de traction	46
II.4- dureté shore	48
Chapitre Quatrième : Résultats et interprétations	
I- Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	51
II- Analyse par DMA	53
III- Comportement mécanique	54
Essai de traction	54
Essai de dureté	55
Conclusion Générale	57

INTRODUCTION GENERALE

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 ; ceci est dû à l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques [1].

Dès les premières années de l'indépendance du pays, l'extraction des richesses naturelles occupait le premier rang des ressources économiques et de l'exportation des produits bruts.

Cependant au fil des années, de très grands projets ont été entrepris pour équiper et moderniser l'industrie algérienne. La transformation du plastique est l'une des industries qui bénéficie le plus de ces investissements du fait qu'elle correspond à la transformation du produit brut (pétrole) en plastique. Jusqu'à présent, les profilés en PVC rigide étaient importés faute de technologie et donc de connaissances du point de vue conception et fabrication de filières. Pourquoi continuer à importer des produits finis alors que notre sous-sol est riche en matière première? La réalisation serait d'un grand apport pour l'économie du pays.

Le caractère thermoplastique du PVC rigide lui confère une aptitude à la mise en forme réversible. Cette propriété, jointe à une solide protection stabilisante et lubrifiante apportée par la formulation, fait du PVC rigide utilisé pour les fenêtres un matériau parfaitement adapté au recyclage [2].

Le but de ce projet est de se familiariser avec le matériau et de déterminer ses propriétés afin de concevoir la filière pour la fabrication des profilés destinés à la menuiserie PVC. L'exemple pris dans mon projet est le profilé en PVC rigide.

Pour simplifier la lecture de ce document, l'étude a été divisée en quatre parties principales :

- Le chapitre premier est consacré à l'étude bibliographique, elle-même subdivisée en deux parties :
 - La première concerne la présentation de base des matériaux polymères: elle comporte des définitions et des généralités sur les constituants des polymères.
 - La deuxième partie traite sur le matériau polychlorure de vinyle (généralité, définition et application dans la menuiserie du PVC).
- Le deuxième chapitre définit l'extrusion des PVC.
- Le troisième chapitre présente les principales techniques de caractérisation qui ont été employées et les conditions dans lesquelles les mesures ont été menées. Il décrit également le matériau utilisé.
- Enfin, les résultats expérimentaux et leurs interprétations sont donnés dans le quatrième et dernier chapitre.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A

Les matériaux polymères

Définitions et généralités sur les polymères

I- Introduction

Les plastiques apparaissent aujourd'hui comme de véritables "matériaux miracles" ; l'essor constant de la production d'articles en plastique partout dans le monde tient directement aux qualités intrinsèques de tels objets.

Dans le passé, des matériaux de base durable comme la pierre, le bronze et le fer, mais également les matières plus éphémères telles que le bois, le cuir, le lin ou la laine, ont joué un rôle important dans la société. Afin de répondre à la demande croissante de certaines de ces matières et d'améliorer par la même occasion leurs précieuses propriétés, la science et l'industrie des 19^{ème} et 20^{ème} siècles ont développé de nouveaux produits : « les matières plastiques ». Ces derniers ne proviennent plus de l'agriculture ou de l'élevage mais bien du charbon et pétrole et résultent des progrès spectaculaires de la chimie.

Les matières plastiques présentent de nombreuses propriétés parfois inégalables. L'industrie de la construction et de l'automobile, l'industrie alimentaire et le monde médical sont parmi les plus grands consommateurs des nouveaux matériaux. Les matières plastiques ont remplacé avantageusement les quantités de 'produits naturels' dans diverses applications, ce qui représente souvent un avantage pour l'environnement. Bannir les matières plastiques signifierait que l'environnement serait totalement dilapidé à court terme ou que l'humanité devrait retourner au niveau de vie du début du 19ème siècle [3].

II- Définition

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Une chaîne polymère est constituée d'un grand nombre d'unités monomères. La viscosité et la résistance mécanique d'un polymère augmentent avec le degré de polymérisation ; ce dernier définit la longueur des chaînes [4].

On distingue les homopolymères, répétition d'une unique structure moléculaire et les copolymères, répétition de plusieurs structures différentes.

Même quand on ne sait pas très bien ce que sont les polymères, leurs noms nous sont assez familiers par les fibres textiles (polyamide, polyester) ou les matériaux de construction (polychlorure de vinyle ou PVC). En somme un polymère, c'est un poly-quelque chose. Les molécules des polymères sont constituées de la répétition d'un motif générique, le "-mère" (cela signifie "qui engendre"), appelé monomère. Par exemple, la molécule de polyéthylène est formée de l'association en chaînes du motif -CH₂- provenant de l'éthylène.

Le nombre de motifs peut être extrêmement élevé, jusqu'à 100 000. Ce sont donc des molécules géantes, d'où leur nom de macromolécules. Si elles sont géantes à l'échelle atomique, il n'en reste pas moins que nous sommes dans le domaine de l'infiniment petit: les plus longues mesurent quelques micromètres.

Dans une molécule linéaire, les monomères sont enchaînés en ligne. En réalité, la molécule est rarement parfaitement linéaire. Elle peut être branchue ou ramifiée (figure I-1). Enfin, les chaînes moléculaires peuvent être interconnectées en réseau (réticulées) et constituent alors une seule super molécule (figure I-2).

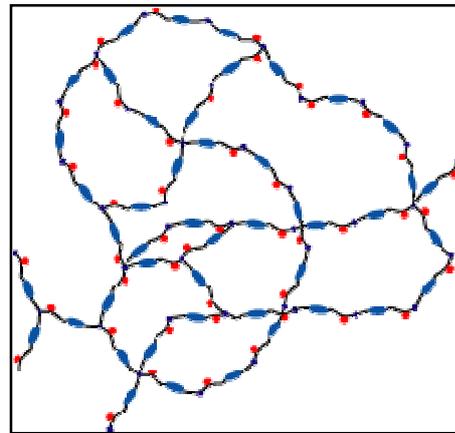
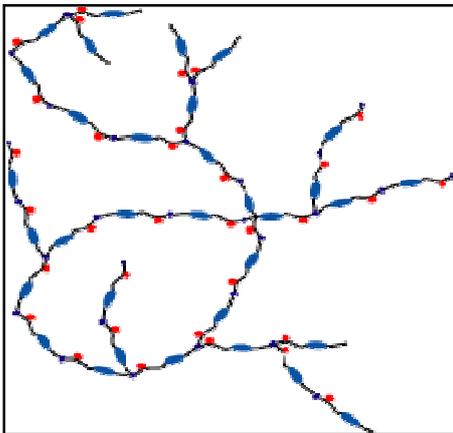


Figure I-1: Macromolécule ramifiée [5]. **Figure I-2:** Macromolécule en réseau ou réticulée [5].

Les molécules des thermoplastiques sont linéaires (plus ou moins branchues ou ramifiées). Les molécules des thermodurcissables sont réticulées.

En-dessous de la transition vitreuse, les molécules sont figées dans le matériau. Au-dessus de cette température, des segments de molécules sont mobiles. Par exemple, ils vibrent entre deux points d'attache de façon analogue à une corde de guitare.

La nature des macromolécules détermine en partie les propriétés des polymères. Le téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) doit ses propriétés d'anti-adhérence et de résistance à la chaleur et à la présence d'atomes de fluor dans sa molécule: d'où son utilisation dans les ustensiles de cuisine. Il est aussi retenu comme constituant du goretex, une membrane parsemée de trous, sur laquelle les gouttelettes d'eau roulent sans mouiller.

Les propriétés dépendent aussi largement de la façon dont s'assemblent les macromolécules. Dans la suite de cette présentation, nous les verrons en désordre, ou plus ou moins ordonnées: empilées, alignées, étirées, repliées, mélangées, nouées, etc. donnant lieu à différentes microstructures [6].

III- Les grandes familles des matériaux polymères

Il existe dans le jargon de l'industrie du polymère quatre grandes familles : les thermodurcissables, les thermoplastiques, les élastomères et les thermostables.

III.1- Les thermodurcissables

Ce sont les polymères qui prennent leur forme définitive au premier refroidissement; ordinairement sous l'action de la chaleur ou de la pression, la réversibilité de leur transformation physico-chimique est impossible. La réticulation (gélification ou pontage) est l'opération par laquelle la matière première est transformée en matériau rigide, insoluble et infusible. Elle correspond à l'étape finale de la polymérisation.

Les thermodurcissables ont leurs macromolécules orientées dans l'espace dans les trois directions. C'est grâce à leur structure fortement réticulée et l'immobilisation de leurs molécules que les thermodurcissables ne peuvent s'écouler, ils possèdent une dureté élevée et s'offrent une bonne tenue au fluage à l'ambiante contrairement aux thermoplastiques [7]. C'est pour ces raisons-là qu'ils sont souvent utilisés comme éléments structuraux.

On peut citer [8]:

- Les polyesters insaturés : polyesters condensés, vinylesters, dérivés allyliques, etc.
- Les résines de condensation : phénoliques, furaniques, etc.
- Les résines époxydes.
- Les aminoplastes : urée, mélamine, formaldéhydes, etc.
- Les alkydes.

III.2- Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont les matériaux qui peuvent être moulés et mis en forme une fois chauffés. Ils sont dérivés de polymères légèrement ramifiés (linéaires). C'est pour cette raison qu'ils se déforment et se ramollissent sous l'action de la chaleur, qui se traduit par l'écoulement des chaînes moléculaires les unes sur les autres. En refroidissant, ils reprennent une nouvelle forme. Cette caractérisation particulière de ramollissement au chauffage et de durcissement au refroidissement peut se répéter un bon nombre de fois car, contrairement aux matières thermodurcissables, les thermoplastiques ne subissent aucune transformation chimique ce qui facilite leur recyclage. Cependant, leur sensibilité à la chaleur reste un inconvénient majeur dans des conditions réelles de travail [9].

Ils comportent deux classes: les amorphes, sans ordre moléculaire, et les cristallins. Le changement d'état solide/liquide ou pâteux peut se faire plusieurs fois avec une perte de caractéristiques à chaque cycle.

Les amorphes n'ont pas d'ordre apparent (structure semblable à un liquide) et pas de température de fusion précise mais présentent une phase de ramollissement. Ils sont caractérisés par un faible retrait, une tenue au choc, une tenue dimensionnelle et une résistance au fluage. Parmi les amorphes, on peut citer : Les PS, ABS, PMMA, PC, PSU, PVC, etc.

Les cristallins ont une structure ordonnée dans une matrice amorphe. Le taux de cristallinité donne l'importance de la structure cristalline dans l'ensemble de la matière. Ce taux dépend de la matière et du refroidissement lors du moulage. Ils ont une bonne tenue à la fatigue, un faible coefficient de frottement, une bonne tenue chimique. On peut noter, parmi les cristallins, les PE, PET, PBT, PA, POM, PTFE, etc.

De nos jours, les pièces fabriquées à partir de thermoplastiques peuvent couvrir toute une gamme de produits, allant des épingles et capteurs à des grands réservoirs d'eau et peuvent inclure des formes complexes telles que des revêtements, des adhésifs, des mousses, des plastiques renforcés, ainsi que des matériaux résistants aux températures élevées [7].

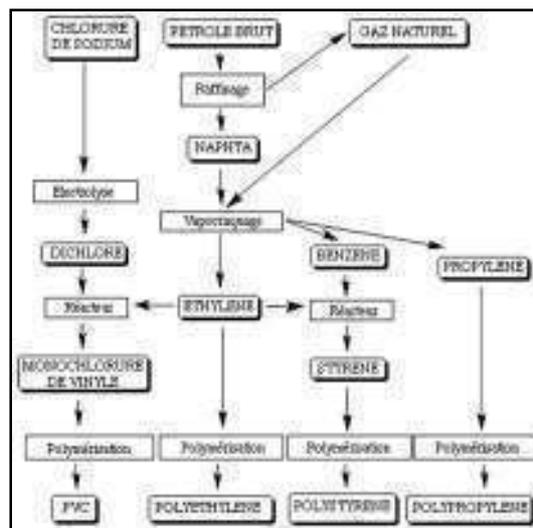


Figure I-3: Modes schématiques de fabrication des principaux thermoplastiques [3].

III.3- Les élastomères

Les élastomères ont des structures et des propriétés voisines de celles des matières thermoplastiques [9]. On peut les inclure dans la famille des thermoplastiques.

Ils sont plus connus sous le nom de « caoutchouc ». Ce sont des polymères fortement élastiques; ils sont assez spéciaux du fait qu'ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur et ils reprennent toujours leur forme initiale sans garder une déformation permanente.

Dans la famille des élastomères, on trouve :

- le polyisoprène (caoutchouc naturel).
- le polybutadiène.
- le polyisobutylène.

La principale différence entre un thermoplastique et un élastomère est la température de transition vitreuse. Cette dernière est en-dessous de la température ambiante pour le thermoplastique, ce qui le rend dur et cassant alors qu'elle est au-dessus de l'ambiante pour l'élastomère le rendant mou et souple (cette règle n'est valable que pour les polymères amorphes).

Les élastomères sont fortement réticulés et la plupart des objets en caoutchouc ne contiennent qu'une seule macromolécule, ce qui les rend difficilement recyclables.

Cependant l'élaboration de matériaux dits « thermoplastiques élastomères » associe les caractéristiques fonctionnelles et les propriétés des caoutchoucs classiques aux conditions de mise en œuvre des matières thermoplastiques. Les produits ainsi fabriqués (moulage par injection, extrusion ou extrusion-soufflage) donnent aux concepteurs d'avantage de souplesse pour des applications ergonomiques et des cycles de fabrication plus rapides [10].

III.4- Les thermostables

Ce sont des polymères présentant des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées (>200°C) appliquées de façon continue. Cette propriété est mesurée en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000 heures sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques [10].

IV- Les charges et les additifs spécifiques

Afin d'atteindre les propriétés souhaitées, le plasturgiste est contraint de modifier les polymères en leur incorporant des additifs divers : charges, adjuvants (stabilisants, pigments, lubrifiants, etc.).

Les charges sont par définition toute substance inerte d'origine minérale ou végétale apportant une propriété particulière ou complémentaire au matériau composite par la modification de ses propriétés mécaniques, électriques ou thermiques. Parfois, leur ajout ne sert qu'à améliorer l'aspect de surface ou encore à baisser le prix de revient du matériau composite.

En ce qui concerne les polymères thermoplastiques, les charges permettent surtout de :

- Régulariser l'expansion thermique et le retrait.
- Augmenter la dureté.
- Diminuer le fluage.
- Améliorer la tenue thermique.
- Baisser le coût du matériau.

Dans certains cas, les additifs sont des catalyseurs, des accélérateurs de polymérisation, ou bien des agents thixotropiques.

Et contrairement aux renforts, les charges ne sont pas filamenteuses, elles se présentent souvent sous formes de particules.

Parmi les charges les plus utilisées, on trouve les charges cellulosiques, les craies et les carbonates, les charges organiques synthétiques, les silices, les talcs et les oxydes et hydrates métalliques [11].

V- Température de transition vitreuse

Les polymères thermoplastiques (non-réticulés) sont plus complexes car, en plus de posséder une température de fusion, T_m , au-dessus de laquelle leur structure cristalline disparaît, de tels plastiques ont une seconde température, plus basse T_g en-dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats. Les substances pures de faible poids moléculaire telles que l'eau n'ont qu'une température de transition à l'état solide : en-dessous ce sont des solides cristallins (ou de la glace amorphe si le refroidissement en dessous de T_g est assez rapide) et au-dessus ce sont des liquides.

Au-dessus de T_g , les liaisons secondaires non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans rupture. Ce comportement est l'une des propriétés qui rendent la plupart des plastiques si utiles. Un tel comportement n'existe pas pour les plastiques thermodurcissables réticulés qui, une fois fabriqués, le sont de manière irréversible et se briseront en éclats plutôt que se déformer, sans jamais redevenir plastiques ni fondre en étant chauffés [12].

La température de transition vitreuse d'un matériau (tableau I-1) peut être mesurée, par exemple, par DSC ou avec un viscoanalyseur (DMA).

Polymères	Tg (°C)
ABS	85 - 125
PA-6	52
PA-6,6	57
PC	150
PE-HD	-110
PE-LD	-110
PET amorphe	65 - 80
PET cristallin	65 - 80
PMMA	105
PP	-10
PS << cristal >>	80 - 100
PVC rigide	80

Tableau I-1 : Température de transition vitreuse de quelques matériaux polymères [12].

Ce sont seulement des ordres de grandeur, car la température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement et de la distribution des poids moléculaires et elle peut être influencée par les additifs.

Il faut noter également que pour un matériau semi-cristallin tel que le polyéthylène qui est cristallin à 60-80 % à température ambiante, la température de transition vitreuse indiquée correspond à celle de la partie amorphe du matériau lorsque la température baisse.

VI- Critère de sélection

Il est nécessaire de choisir le matériau et de déterminer parallèlement sa mise en œuvre car des différences importantes de caractéristiques peuvent apparaître.

Voici une liste récapitulative de fonctions et les matériaux qui y sont généralement associés (d'après la conception de pièces mécaniques en plastique - CETIM).

- Structure mécanique :

- primaire : pompes, transmissions, hélices, châssis, etc.

Exemple : Acétal, polyamide, PC, Polyamide-imide, polyester, PEEK, polyimides, PPS, etc.

- secondaire : capotages...

Exemple : ABS, PMMA, polyéthylène, polypropylène, PC, polyamide, PPO, PVC, polystyrène, etc.

- Pièces de grande dimension :

ABS, PPO, polycarbonate, polyester (PET, PBT), polystyrène, polyuréthane, polyéthylène (haute densité), polypropylène, etc.

- Optique :

PMMA, PC, polystyrène, polysulfone, polyéthersulfone, PET, certains époxydes et polyesters...

- Pièces frottantes :

Acétal, polyamide, polyimides, polyuréthane, polyéthylène, fluorés...

- Facilement usinables :

Acétal, polyamide, PC, PMMA, cellulosiques

- Pièces soudables :

PVC, polyéthylène, polypropylène et les thermoplastiques.

- Tenue thermomécanique :

Polyfluorés, polyimides, PEEK, PPS...

- Tenue aux chocs :

Polyuréthane, PC, polyéthylène basse densité, polyamide...

- Imperméabilité aux gaz :

Vinyls, PET, fluorés.

- Films :

Polyéthylène, polypropylène, polyimides, polyamide, PC, PVC, cellulosiques, fluorés, styréniques.

Partie B

Le Polychlorure de vinyle

I. Fabrication du PVC

I.1- Introduction

Le polychlorure de vinyle a été découvert par accident à au moins deux occasions au cours du XIX^e siècle, d'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugen Baumann. Dans les deux cas, le polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après exposition à la lumière solaire.

Au début du XX^e siècle, les chimistes russe Ivan Ostromislensky et allemand Fritz Klatt ont tous deux tenté d'utiliser le PVC dans des produits commerciaux, mais leurs efforts ne furent pas couronnés de succès à cause des difficultés de transformation du polymère. Les premiers brevets de polymérisation furent déposés par l'allemand F. Klatt en 1913 [13]. De nombreux brevets ont été déposés, de 1927 à 1933, par les sociétés « Carbide and Carbon Chemical Corporation », « Du Pont » et « I. G. Farben » [14].

Toutefois, la naissance de l'industrie du PVC proprement dite n'a eu lieu que quelques années avant la deuxième guerre mondiale aux Etats Unis et en Allemagne en même temps [15].

Le PVC est utile car il résiste à deux choses que les autres polymères détestent : l'eau et le feu.

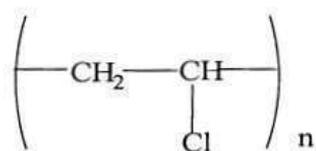
Du fait de sa résistance à l'eau, il est utilisé pour faire des imperméables, des rideaux de douche, et bien sûr des tuyaux d'eau.

Il résiste au feu parce qu'il contient des atomes de chlore. Quand on essaye de brûler le PVC, les atomes de chlores sont relâchés et ils inhibent la combustion.

I.2- Définition

Le polychlorure de vinyle, dont le symbole international PVC découle de l'appellation anglaise « Poly Vinyl Chloride », est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore.

Le polychlorure de vinyle, polymère du chlorure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), a pour formule chimique [17, 13] :



Il est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$).

Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %).

C'est un plastique très présent dans notre vie quotidienne car l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages.

Le PVC est présent dans tous les secteurs économiques : bâtiment, emballage, électricité, électronique, biens de consommation, santé, transports, etc.

C'est la troisième matière plastique employée dans le monde (20 % de la consommation mondiale totale des plastiques, soit de l'ordre de 28 millions de tonnes) [1].

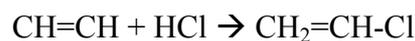
I.3- Polymérisation du polychlorure de vinyle

I.3.1- Monomère

I.3.1.1- Obtention à partir de l'acétylène

Le monomère se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acétylène.

Ces deux réactifs, après purification, sont envoyés sur un catalyseur constitué souvent par du charbon actif imprégné de bichlorure de mercure [13].

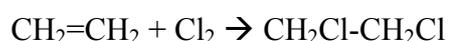


Cette réaction simple est cependant assez compliquée en réalisation industrielle du fait des purifications poussées que l'ont doit faire subir au produit fini, souillé des sous produits tel que : chlorure d'éthylène, trichloroéthane, etc.

La fabrication du chlorure de vinyle par ce procédé est indépendante des approvisionnements en pétrole. C'est la raison pour laquelle le développement du PVC a été antérieur à des polyoléfinés toute tributaires de cette matière première.

I.3.1.2- Obtention à partir de l'éthylène

- Chloruration de l'éthylène en dichloroéthane

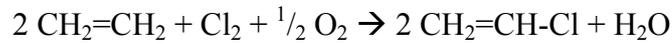


Par cracking, le dichloroéthane donne le monomère et de l'acide chlorhydrique.



La production de l'acide chlorhydrique peut être utilisée pour réagir avec de l'acétylène dans un procédé mixte : acétylène-éthylène.

- Oxychloruration de l'éthylène



Ces procédés à base d'éthylène, développés vers 1950 (époque où les produits de cracking du pétrole étaient bon marché), sont les seuls utilisés actuellement. Ils sont devenus moins intéressants du fait de l'augmentation du prix des produits pétroliers, mais revenir au procédé à acétylène représenterait d'une part, des investissements importants et d'autre part, une consommation importante d'énergie [13].

I.3.2- Procédés de polymérisation

C'est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur.

Quand les macromolécules sont constituées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées homopolymères.

Lorsque la polymérisation s'effectue en présence de mélanges de monomères différents, on réalise une copolymérisation qui conduit à des copolymères [1].

La figure I-5 présente une polymérisation du PVC :

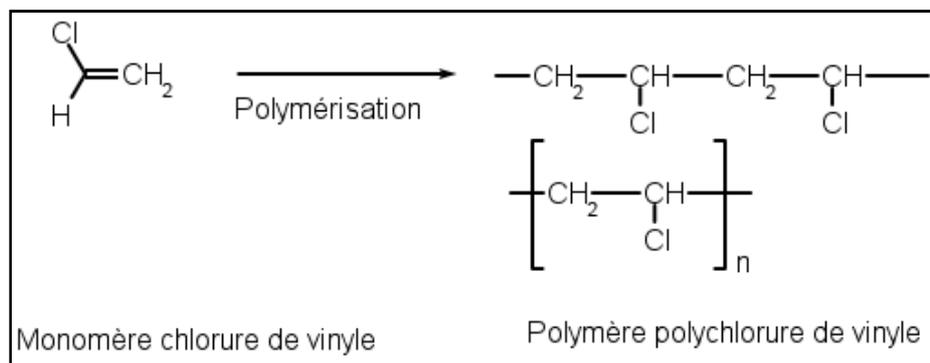


Figure I-5 : Polymérisation du PVC

La polymérisation du PVC peut s'effectuer par différentes techniques de polymérisation : en solution, en masse, en suspension, en émulsion et en micro-suspension [1].

I.3.2.1- Polymérisation en suspension

C'est le procédé de fabrication le plus employé. Le monomère formant la phase organique est dispersé dans l'eau. L'initiateur n'étant soluble que dans le monomère, chaque goutte de ce dernier représente un système isolé de polymérisation. L'agglomération des gouttes est empêchée par l'addition d'un agent de suspension soluble dans l'eau ; en maintenant une agitation appropriée, les vitesses de réaction sont relativement lentes. Le polymère est séparé par simple filtration, lavé puis séché [18,19]. Le PVC obtenu par ce procédé est relativement pur grâce au lavage qu'il subit au cours de la séparation. Le diamètre moyen des grains est compris entre 100 et 200 μm . On peut l'employer directement en extrusion.

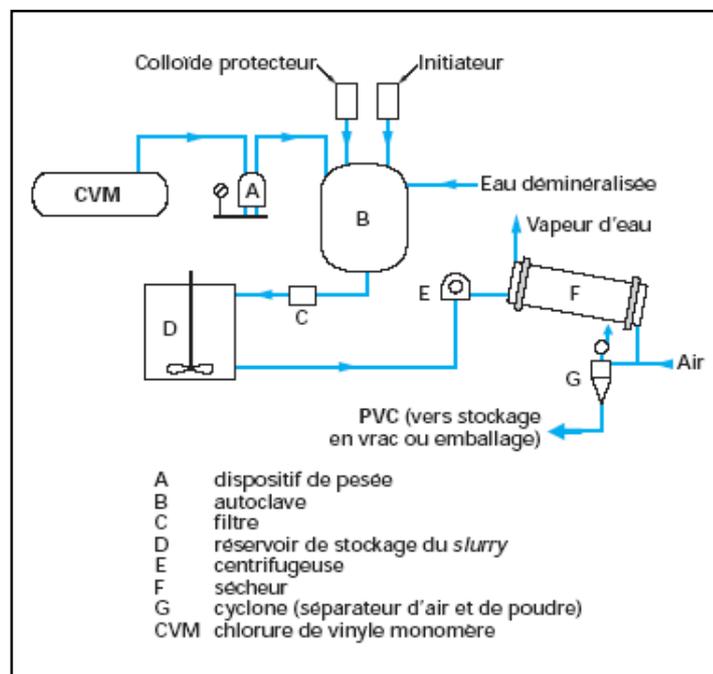


Figure I-6 : Polymérisation en suspension [1].

I.3.2.2- Polymérisation en masse

Le monomère est introduit dans l'autoclave en présence d'un catalyseur de polymérisation. Le système (monomère + catalyseur) est porté à la température de la réaction. Le polymère ainsi formé n'est pas soluble dans le monomère ; il apparaît sous forme de masse blanche et visqueuse devenant solide et opaque au bout d'une dizaine d'heures.

Après dégazage du monomère résiduel, cette masse blanche est soutirée de l'autoclave puis pulvérisée et tamisée soigneusement. La durée totale de la polymérisation est de 16 à 18 heures [20].

Cette durée peut être réduite grâce à la technique de la pré-polymérisation qui consiste à introduire le monomère et l'initiateur dans un autoclave muni d'un système d'agitation puissant permettant la dispersion des premiers grains du PVC formé dans le monomère. La polymérisation est arrêtée à une conversion de 10% du monomère. Ce pré-polymère est ensuite envoyé dans d'autres autoclaves de polymérisation à agitation plus lente permettant la croissance des grains de PVC [21].

Les polymères obtenus par le procédé en masse ont une très grande pureté, une faible absorption d'eau et sont fréquemment utilisés pour le calandrage et l'extrusion. La grosseur des grains est assez régulière : 150 microns environ. L'inconvénient majeur réside dans l'important dégagement thermique qui rend la réaction difficile à contrôler [1].

I.3.2.3- Polymérisation en émulsion

Ce procédé est proche de la polymérisation en suspension. Il permet la synthèse de polymères de très grandes masses moléculaires avec des vitesses de réactions très élevées.

Le monomère est émulsionné dans un milieu aqueux comportant un agent tensioactif. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble. En fin de polymérisation, le monomère résiduel est récupéré. Ce procédé conduit à l'obtention d'une émulsion de polymère appelée latex de dimensions comprises entre 0,1 et 1 μm . L'évaporation de l'eau permet d'isoler le polymère (PVC) ayant la forme de sphères creuses de faible diamètre (10 à 100 μm). Cette opération est réalisée dans des appareils appelés sécheurs-atomiseurs.

L'inconvénient du procédé en émulsion est la contamination du produit, en particulier, par l'émulsifiant dont le taux dans la résine est de l'ordre de 2,5 à 3% [13].

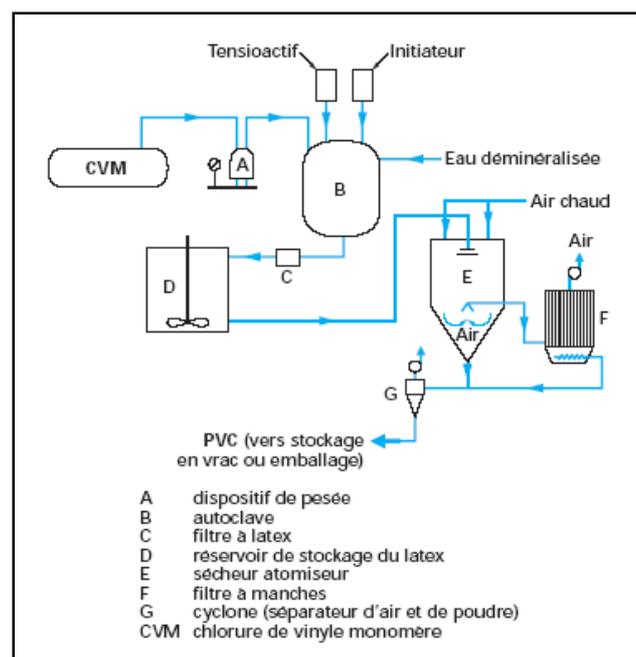


Figure 7 : Polymérisation en émulsion [1]

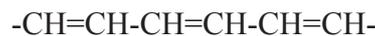
I.3.2.4- Polymérisation en micro-suspension

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organosoluble, préparée à froid par un moyen mécanique puissant, est polymérisée à chaud sous agitation lente.

Un latex constitué de sphères creuses semblables à celles résultant de la polymérisation en émulsion est obtenu. Après élimination du monomère non transformé, le PVC est séparé par séchage-atomisation [15].

I.4- Additifs de transformation

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



Ainsi, il est nécessaire de le transformer en présence d'ingrédients appelés additives de transformation, un mélange à base de PVC contient généralement les stabilisants, lubrifiants, charges, pigments et éventuellement plastifiants [1].

I.4.1- Stabilisants

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction autocatalytique) donnant progressivement l'apparition d'une coloration jaune puis brune et qui provoque une réticulation des chaînes entre elles, conduisant à l'obtention d'un produit charbonné infusible [22].

Donc le rôle du stabilisant est de retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. Le stabilisant idéal devrait être à la fois accepteur d'HCl, antioxydant et filtre d'ultraviolet. Généralement, ce sont des systèmes de stabilisants agissant en synergie qui sont les plus utilisés. A titre d'exemples on peut citer :

- Stabilisants à base de plomb : très bons stabilisants thermiques et bons stabilisants à la lumière, mais ils ont l'inconvénient d'opacifier le PVC.
- Stabilisants à base de baryum et de cadmium.

- Stabilisants à base de calcium et de zinc.
- Stabilisants à base d'étain.

Pour la fabrication des tuyaux et profilés rigides pour les bâtiments et d'isolants de câbles électriques, on utilise le plomb comme stabilisant. L'Europe s'est engagée à ne plus utiliser les métaux lourds comme stabilisant [23].

I.4.2- Lubrifiants

Le lubrifiant a pour rôle de maîtriser et régulariser les forces de frottements entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même engendrées lors de sa mise en œuvre à température élevée. Il existe donc deux types de lubrifiants :

— externes : leur action vise à combattre les frottements sur les parois métalliques des outillages en facilitant le glissement de la matière plastique et en évitant les collages sur ceux-ci. On utilise généralement des paraffines et des cires de polyéthylène.

— internes : leur action consiste à réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et risquent d'entraîner sa dégradation thermique ; ces lubrifiants, compatibles avec le PVC pour éviter toute migration hors du polymère, sont des dérivés des alcools et esters d'acides gras, souvent de l'acide stéarique [24].

I.4.3- Plastifiants

Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser la température de transition vitreuse du PVC (78 °C pour le PVC pur) et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc, à température ambiante.

Les plastifiants les plus communément utilisés sont [25] :

- Esters de l'acide phtalique.
- Esters de l'acide phosphorique.
- Esters de l'acide adipique.
- Esters de l'acide sébacique.
- Plastifiants polymériques tels les polyesters.
- Elastomères de synthèse.

I.4.4- Charges

Ce sont des substances inertes, minérales en général, qui sont incorporées dans les mélanges pour modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), améliorer l'aspect de surface ou réduire le prix de revient des produits finis. Le carbonate de calcium, l'oxyde d'aluminium, le quartz et le talc sont les principales charges utilisées dans le cas du PVC [26].

I.4.5- Colorants et pigments

Ajoutés à faibles doses, en général, ces adjuvants permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue. Les principaux produits ajoutés au PVC sont [27]:

- Les pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de cobalt,...)
- Les pigments organiques (azoïques, anthraquinoniques,...)
- Le noir de carbone.

Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le polymère et se retrouvent sous forme de suspension de particules dans le produit fini.

I.4.6- Agents antichocs

Ils sont destinés à améliorer la résistance aux chocs du PVC, en particulier à basse température. Ce sont généralement des polymères et des copolymères de types [24]:

- polyéthylènes chlorés.
- polyacrylates.
- copolymères MBS ou ABS.

I.5- Mise en œuvre

Le polychlorure de vinyle se met facilement en œuvre par les techniques classiques de mise en œuvre des thermoplastiques.

I.5.1- Injection

Cette technique de mise en œuvre consiste à injecter dans un moule la matière, préalablement ramollie sous l'effet d'un chauffage externe combiné à l'action d'un travail mécanique par cisaillement intense (apporté par une vis en rotation dans un cylindre). La pression d'injection exercée par la vis sur la matière peut atteindre 180 MPa [28].

L'injection de PVC rigide doit se faire par carotte normale. La décomposition thermique du PVC peut conduire à une attaque des outillages. En injection, on obtient des robinets, vannes, raccords, etc.

L'injection soufflage permet la réalisation de récipients pour cosmétiques, pharmacies, etc. [28].

I.5.2- Extrusion

La technique de mise en forme par extrusion autorise une grande liberté dans la réalisation des formes. Elle est mise à profit pour la fabrication de profilés de géométries et masses linéiques très variables. Elle permet notamment la fabrication de profilés tubulaires, multi-chambres. La juxtaposition de plusieurs flux de matière extrudés sur des extrudeuses différentes (Co-extrusion) permet de réaliser des profilés multi-matières. Le cas le plus spectaculaire est la co-extrusion de joints de vitrage et d'étanchéité en PVC souple (PVC plastifié) sur les profilés en PVC rigide [28].

Pour l'extrusion des poudres sèches non (ou peu) plastifiées, on adopte de préférence des machines à double vis.

L'extrusion permet essentiellement de fabriquer les produits finis suivants [29]:

- Tubes rigides.
- Tuyaux souples.
- Profilés rigides pour volets, portes, châssis de fenêtres, plinthes, cornières, rails et cache-rails...
- Profilés souples ou semi-rigides : mains courantes, nez d'escaliers, protection de carrosserie automobile, etc.
- Feuilles et plaques rigides.
- Films souples ou semi-rigides pour usages divers (emballages par exemple).

I.6- Propriétés générales du PVC

I.6.1- Propriétés physiques

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe; mais il arrive que, localement, sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15 % [30].

Il est insoluble dans la plupart des solvants. Il est soluble dans le tétrahydrofurane, la cyclohexanone et le diméthylformamide [15].

C'est un thermoplastique qui se ramollit lorsqu'on le chauffe et se fixe lorsqu'on le refroidit [20].

Il se présente sous forme d'une masse dure de masse volumique variante en moyenne entre 1,0 et 2,0 g/cm³ à température ambiante [19].

I.6.2- Propriétés mécaniques

Le PVC présente une excellente résistance à l'abrasion. Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse [15]. Il est fragile au choc à basses températures (<-10°C). Le tableau I-2 regroupe quelques propriétés mécaniques du PVC.

				PVC	PMMA	PSU	PEI	PC	PVDF
Couleur		-		gris/rouge/noir	clair transparent	jaune translucide	ambre translucide	incolor translucide	blanc
Poids moléculaire		-	10 ⁵ g/Mol	-	-	-	-	-	-
Densité (masse volumique)		1183	g/cm ³	1,39	1,18	1,24	1,27	1,20	1,80
Absorption d'humidité									
après 24h dans l'eau à 23°C		62	mg	14-18	-	23/44	20/41	13/23	1/3
		62	%	-	-	0,32/0,61	0,26/0,54	0,18/0,33	0,01/0,03
à saturation dans l'air à 23°C, 50% HR		-	%	-	0,65	0,40	0,75	0,15	0,05
à saturation dans l'eau à 23°C		-	%	-	1,95	0,85	1,35	0,35	0,05
Propriétés thermiques									
Température de fusion		-	°C	-	-	-	-	-	175
Température de transition vitreuse		-	°C	90	105	190	215	150	-
Conductivité thermique à 23°C		-	W/(m.K)	0,16	0,19	0,26	0,22	0,21	0,19
Coefficient de dilatation linéaire thermique									
valeur moyenne entre 23 et 60°C		-	m/(m.K)	80x10 ⁻⁶	70x10 ⁻⁶	-	-	65x10 ⁻⁶	-
valeur moyenne entre 23 et 100°C		-	m/(m.K)	-	-	60x10 ⁻⁶	45x10 ⁻⁶	65x10 ⁻⁶	130x10 ⁻⁶
valeur moyenne entre 23 et 150°C		-	m/(m.K)	-	-	60x10 ⁻⁶	45x10 ⁻⁶	-	145x10 ⁻⁶
valeur moyenne au-dessus de 150°C		-	m/(m.K)	-	-	-	45x10 ⁻⁶	-	-
Température de fléchissement sous charge (A=1 8N/mm ²)	+	75	°C	60-72	90-105	170	190	130	105
Température de ramollissement Vicat (VST/B50)		306	°C	70	-	-	-	-	-
Température d'utilisation maxi. Admissible dans l'air									
par pointe (2)		-	°C	80	95	180	200	135	160
en continu pendant 5000/20000 h (3)	+++	-	°C	70/90	90/80	-150	-170	125/115	-150
Température d'utilisation mini (4)		-	°C	-	-40	-50	-50	-60	-50
Tenue à la flamme (5)									
"indice d'oxygène"		4589	%	-	-	30	47	25	44
suivant UL 94 (ép. 1.5/3/6mm)		-	-	-	HB/HB/-	HB/HB/-	V-0/V-0/-	-/HB/HB	V-0/V-0/-
Propriétés mécaniques à 23°C									
Essai de traction (éprouvette typ 1-B)			vitesse d'essai	20 mm/min.	20 mm/min.	5 mm/min.	5 mm/min.	20 mm/min.	5 mm/min.
Au seuil d'écoulement	+++	527	N/mm ²	55-70	80	80	105	70	50
A la rupture	+++	527	N/mm ²	-	-	-	-	-	-
Allongement au seuil d'écoulement	+++	527	%	-	-	-	-	-	-
Allongement à la rupture	+++	527	%	8-20	5,5	10	105	>50	>20
Module d'élasticité (vitesse d'essai 1 mm/min.)	+++	527	N/mm ²	2800-3300	3300	2700	3400	2400	2300
Essai de fluage en traction-allongement 1% en 100	+++	899	N/mm ²	-	-	-	-	17	-
Essai de compression (vitesse d'essai 1mm/min.) (7)									
pour une déformation nominale de 1%	+	604	N/mm ²	-	-	20	25	18	17
pour une déformation nominale de 2%	+	604	N/mm ²	-	-	39	49	35	32
pour une déformation nominale de 5%	+	604	N/mm ²	-	-	-	-	72	-
Résistance aux chocs									
Résistance aux chocs izod-entaillé	+++	180	kJ/m ²	-	-	-	-	9	-
Charpy non entaillé (8)	+	179	kJ/m ²	s.r	12	s.r	s.r	s.r	s.r
Charpy entaillé (9)	+++	179	kJ/m ²	>2	2	4	3,5	9	10
Dureté									
Dureté à la bille H358 iy H961/30	+	2039-1	N/mm ²	120-140	200	155	170	120	110
Dureté Rockwell	+	2039-2	-	-	M90	M91	M114	M75	M75
Dureté Shore	+	868	-	83-85 D	-	-	-	-	-
Coefficient de frottement dynamique (à sec sur acier)									0,30-0,70
Propriétés électriques à 23°C									
Rigidité diélectrique (10)	+++	(243)	KV/mm	40-50	30	30	27	28	18
Résistivité transversale (volumique)	+++	(93)	Ohm.cm	>10 ¹⁶	>10 ¹³	10 ¹⁷	10 ¹⁸	>10 ¹⁵	10 ¹⁵
Résistance superficielle	+++	(93)	Ohm	>10 ¹³	>10 ¹³	10 ¹⁷	10 ¹⁷	>10 ¹⁵	10 ¹⁶
Constante diélectrique (ε) à 100 Hz	+++	(250)	-	-	-	3,0	3	3	7,4
Constante diélectrique (ε) à 1 Mhz	+++	(250)	-	2,9-3,2	2,9	3,0	3	3	6,0
Facteur de dissipation diélectrique (tanδ) à 100 Hz	+++	(250)	-	-	-	0,001	0,002	0,001	0,025
Facteur de dissipation diélectrique (tanδ) à 1 Mhz	+++	(250)	-	0,015	0,03	0,003	0,002	0,008	0,165
Résistance aux courants de cheminement	++	(112)	CTI	300-600	-	150	175	350(225)	600
Résistance chimique									
Acides dilués	-	-	-		B	A-B	A	A	A
Acides concentrés	-	-	-		B	B	A	B	A
Bases diluées	-	-	-		B	A	A	B-C	A
Bases concentrées	-	-	-		B	A-B	C	C	B
Eau chaude/vapeur	-	-	-		B	A	A	A	A
Résistance aux UV	-	-	-		B	B	A	B	A
Gamma résistance	-	-	log(gray)		-	6,00	6,00	5,50	5,00
Alimentarité	-	-	-		+	+	+	+	+

Tableau I-2 : Propriétés mécaniques du PVC [16].

I.6.3- Propriétés électriques

Le PVC présente de bonnes propriétés isolantes (tableau I-3) mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence.

Propriétés	PVC rigide	PVC souple
Constante diélectrique à 60 Hz	3,2 – 3,6	5 – 9
Constante diélectrique à 10^3 Hz	3 – 3,3	4 – 8
Constante diélectrique à 10^6 Hz	2,8 – 3,1	3,3 – 4,5
Résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{Cm}$)	$> 10^{16}$	$10^{11} - 10^{13}$
Facteur de pertes diélectriques (50 à 100 kHz)	$1,4 - 1,8 \cdot 10^{-2}$	0,1 – 0,15

Tableau I-3 : Propriétés électriques du PVC [31].

Les propriétés électriques sont remarquables et les matières plastiques remplacent de plus en plus les matériaux traditionnels, en particulier dans le domaine de l'isolement. Les matières plastiques extrudables sont utilisées depuis longtemps pour le gainage des fils électriques.

I.6.4- Propriétés chimiques

Au contact des liquides ou des gaz, le comportement des matières plastiques varie suivant leur nature et leur composition, il peut y avoir diffusion, absorption avec gonflement ou gélatinisation, dissolution ou destruction selon l'agressivité des produits en présence.

Le PVC rigide est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones. Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Sa résistance aux agents chimiques varie en fonction du type et de la quantité de plastifiant incorporé dans la composition [15].

Le PVC rigide résiste parfaitement aux produits ci après [29]:

- Acide sulfurique jusqu'à 90% à 40°C, sulfureux à 40°C, chlorhydrique à 30% à 60°C, nitrique jusqu'à 60%, phosphorique à 60°C, acétique jusqu'à 85% à 60°C, formique, oxalique, acides gras jusqu'à 60°C.
- Eau de mer, eaux résiduaires, eau oxygénée à 20% à 50°C et 30% à 20°C, eau de javel jusqu'à 60°C.
- Sels (dilués ou concentrés) de : Al, Co, Cu, K, Mg, Na, NH_4 , Ni, Pb, Su, Zn à 40 °C.

- Alcools éthylique, méthylique, toutes concentrations, à 50°C.
- Aldéhydes à 50°C.
- Bains photographiques à 50°C.

I.7- Applications du PVC

Il est impossible de décrire ou d'énumérer toutes les applications possibles du PVC. Cette matière peut servir à la fabrication d'articles rigides, élastiques et spongieux dont nous ne citerons que quelques exemples dans le tableau I-4 qui présente également les avantages, les inconvénients et les types d'application du PVC.

	PVC rigide	PVC souple
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Rigidité et stabilité dimensionnelles. - Résistance à l'abrasion. - Autoextinguibilité. - Absorption d'eau pratiquement nulle. - Qualité alimentaire. - Bon comportement aux agents chimiques, huiles, graisse. - mise en œuvre aisée par extrusion, formage, usinage, soudage. 	<ul style="list-style-type: none"> - Souplesse comparable au caoutchouc. - Utilisable à basse température
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Fragile aux basses températures. - Sensible aux UV (brunissement). 	<ul style="list-style-type: none"> - Tenue chimique réduite par l'adjonction de plastifiants. - Non alimentaire. - Collage difficile.
Applications	<ul style="list-style-type: none"> - Tuyauterie : alimentation et évacuation d'eau. - Bouteilles alimentaires : eau minérale, huile, vinaigre, etc. - Profilés : fenêtres, volets, portes, etc. - Canalisations souterraines de gaz. 	<ul style="list-style-type: none"> - Revêtement de sol. - Isolation de câbles et fils électriques. - Chaussures et semelles. - Sièges d'automobiles, mobilier, bagages, rideaux. - Vêtements imperméables.

Tableau I-4 : Avantages, inconvénients et applications du PVC rigide et plastifié [15].

II. PVC rigide pour la fabrication des fenêtres

II.1- Introduction

La croissance globale du marché du PVC est continue, avec une consommation annuelle d'environ 35 millions de tonnes dans le monde entier (2006), le PVC fait partie des matières synthétiques les plus utilisées. L'utilisation de PVC est particulièrement importante dans la fabrication de tubes et des profilés. Ainsi, en règle générale, les profilés fenêtres et bâtiments sont extrudés à partir de formulations PVC résistant aux chocs.

Plus de 500 millions de fenêtres sont vendues chaque année dans le monde. Les ventes en Europe et en Amérique du nord représentent environ 20%, et en Asie, environ 50% de ce chiffre. Dans toute l'Europe, plus de 40% de tous les châssis de fenêtres sont fabriqués en matières synthétiques. En Allemagne, le pourcentage correspondant est même supérieur à 50% [32].

II.2- Composition vinylique

On peut réaliser en PVC une très grande variété d'objets finis qui peuvent être rigides, semi-rigides, souples, opaques, translucides, transparents, mats, brillants, résistants au feu, aux intempéries, etc. Pour ce faire, on ajoute aux polymères de PVC purs des stabilisants, lubrifiants, pigments, charges, ignifugeants, d'autres polymères modifiant la résilience ou la thermo-résistance, des polymères facilitant la mise en œuvre, etc. [2].

On formule ainsi ce que l'on a pris l'habitude de désigner par « composition vinylique » (tableau I-5). Sous le vocable général de PVC se cache en pratique une très grande variété de compositions vinyliques. Une composition vinylique se présente soit sous forme de poudre, on parle alors de dry-blend, soit sous forme de granulés, on parle alors de compounds.

Contenu	Rôle des additifs
Plastifiants	Assouplissent la matière, la rendent flexible, voire élastique.
Stabilisants	Protègent la matière des agressions thermiques pendant la mise en œuvre. Protègent les objets finis contre l'agression des UV.
Antioxydants	Protègent les polymères de l'oxydation.
Anti-UV	Absorbent les radiations UV nocives.
Lubrifiants	Réduisent les frictions pendant la mise en œuvre. Facilitent le glissement de la matière fondue sur les outils de mise en œuvre.
Polymères modifiants choc	Augmentent la résilience.
Polymères thermorésistants	Augmentent la résistance aux déformations à chaud.
Polymères processing aid	Facilitent le travail des vis d'extrusion lors de la fusion et de l'homogénéisation de la matière avant sa mise en forme.
Charges	Améliorent le prix. Augmentent la rigidité. Apportent un effet esthétique. Améliorent l'extrudabilité.
Pigments	Apportent les couleurs. Jouent le rôle d'opacifiants aux UV.
Ignifugeants	Renforcent l'autoextinguibilité du PVC.
Agents gonflants	Réduisent la densité par expansion. Diminuent le poids des objets finis.
Agents antibactériens	Évitent les taches dues au développement des moisissures à la surface des objets finis en PVC plastifié
Fibres de verre	Améliorent la rigidité et la stabilité dimensionnelle des objets finis soumis à des contraintes thermiques, mais rendent les objets fragiles.

Tableau I-5 : Composition vinylique [2].

Compositions vinyliques pour fenêtres : objectifs à atteindre.

Le PVC retenu est un PVC rigide, c'est-à-dire exempt de plastifiants.

Les profilés doivent réunir l'ensemble des caractéristiques résumées dans le tableau I-6. Ces caractéristiques constituent l'objectif à atteindre par le formulateur d'une composition vinylique destinée à la fabrication de fenêtres [2].

Propriété	Objectifs à atteindre
Durabilité	Conservation du coloris et des propriétés mécaniques.
Résistance mécanique	<p>*Aptitude à supporter sans défaillance les différentes sollicitations de « chocs pratiques » lors :</p> <ul style="list-style-type: none"> – des opérations de sciage, fraisage, usinage, perçage, soudage, ébavurage des profilés. – des opérations de pose des vitrages, des parcloles. – des manipulations diverses lors du stockage et pendant le transport. – de la pose des fenêtres. – du fonctionnement des fenêtres. <p>*Aptitude à obtenir une bonne résistance des assemblages soudés.</p>
Tenue à la température	<p>Stabilité dimensionnelle aux températures d'utilisation.</p> <p>Limitation des retraits, du fluage sous charge.</p>
Rigidité	Module d'élasticité élevé.
Extrudabilité	<p>Optimisation de la rhéologie : viscosité à l'état fondu, vitesse de glissement.</p> <p>Gélification homogène pour obtenir le niveau des propriétés mécaniques requis.</p> <p>Productivité des extrudeuses.</p>

Tableau I-6 : Composition vinylique pour fenêtres [2].

On part de mélanges secs en granulés stabilisés et lubrifiés, en résumé (tableau I-7) [33] :

- Pour des articles transparents : stabilisation à l'étain, lubrification délicate, car la plupart des lubrifiants entraînent un ternissement des plaques.
- Pour des articles translucides : stabilisation au baryum/cadmium (bonne résistance à la lumière).
- Pour des articles opaques : stabilisation au plomb, baryum, cadmium, étain.

La viscosité de l'extrudât devant être plus basse que l'extrusion des tubes, on facilite l'écoulement de la masse chaude, pour qu'elle se répande d'une façon uniforme dans la filière plate, en incorporant des agents d'écoulement (par exemple, le Paralofd K 120 N°0,5 à 2%).

La température d'extrusion (de l'alimentation à la filière) : 130 – 180°C.

Matières	Extrudeuse	Rapport L/D	Taux de compression	Température (entrées) (°C)	Température (Tête) (°C)	Température (Filière) (°C)	Remarques
PVC souple	Mono vis	20 à 30	2	110 - 130	130 - 150	150 - 170	Granulés
PVC rigide	Double vis	15 à 20	2,5	120 - 140	140 - 160	160 - 190	Dry mix
PVC-C	Double vis	20	2	170	180	205	

Tableau I-7 : Caractéristiques des PVC à extruder [33].

CHAPITRE DEUXIEME

PROCEDE D'EXTRUSION

DESCRIPTION DU PROCEDE D'EXTRUSION

I- Principe de l'extrusion

L'extrusion est le procédé de transformation d'un matériau se trouvant sous des formes diverses en un produit continu de section transversale bien définie ; cette section généralement constante est obtenue en obligeant la matière à s'écouler par un orifice de forme adaptée au profil final souhaité.

Cette technique est utilisée pour de multiples fabrications comme les briques, les tuyaux en plomb, de nombreux produits alimentaires ainsi que les matières thermoplastiques. Ces matières extrudées peuvent se présenter sous forme de poudres, paillettes, granulés, etc.

L'extrusion permet d'obtenir une masse plastique homogène capable de s'écouler sous l'effet de la pression engendrée à travers l'outillage de mise en forme appelé filière.

Les diverses fonctions : transport, malaxage, mise en pression, sont normalement réalisés dans la même machine : l'extrudeuse, ou presse à extruder, au bout de laquelle se trouve la filière.

Dans la majorité des applications, ce travail est le fait d'une ou plusieurs vis tournant à l'intérieur d'un fourreau réglé en température en fonction de la matière de base et du produit à réaliser.

Tous les paramètres comme les profils des vis et des fourreaux, le régime thermique employé, le système d'entraînement des vis, concourent à la réalisation du profil souhaité et ce dans des conditions optimales [13].

II- Description de l'extrudeuse

Une extrudeuse est composée principalement d'une vis sans fin (cas d'une extrudeuse mono vis) tournant à l'intérieur d'un fourreau cylindrique réglé en température (figure II-1).

La matière à transformer est introduite dans le fourreau par une ouverture surmontée d'une trémie de stockage de grande capacité.

La vis d'extrusion tourne par l'intermédiaire d'un ensemble (moto-vibrateur et réducteur de vitesse) capable d'assurer une vitesse déterminée de façon fiable et précise.

La section amont du fourreau appelée culasse est généralement refroidie par circulation d'eau afin de faciliter l'alimentation en matière de la vis. Le fourreau proprement dit est réglé en température par un ensemble comprenant généralement un système de chauffage électrique par colliers chauffants, et un dispositif de refroidissement, soit à air, soit à circulation de fluide (eau ou huile thermique selon la température requise), pour certaines machines qu'on appelle dégazeuses. Les constructeurs ont cherché à éliminer les matières

volatiles qui peuvent accompagner la matière dans le corps de l'extrudeuse ou qui apparaissent à la température de travail.

Une pompe à vide aspire les gaz qui s'échappent du corps de la machine par une cheminée située face à la zone de la vis marquant une modification des filets [13].

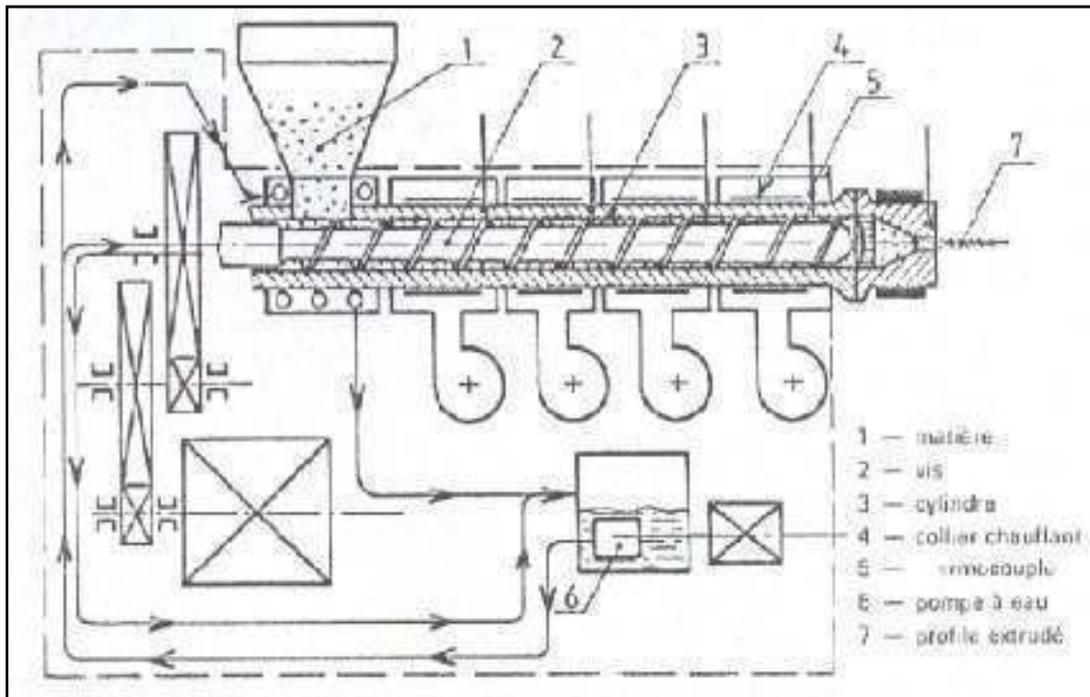


Figure II-1: Schéma d'une extrudeuse [28].

III- Les différentes zones de l'extrudeuse

Le polymère progresse le long du chenal de la vis en passant de l'état solide à l'état fondu. D'après les observations qui ont été faites sur l'état du polymère dans la machine en régime permanent, on peut distinguer 3 zones [35]. Elles sont représentées sur la figure II-2 :

- La zone d'alimentation, dans laquelle le polymère est entièrement solide (en granules ou en poudre, plus ou moins compacté).
- La zone de plastification, dans laquelle coexistent le polymère solide et le polymère fondu.
- La zone de pompage, dans laquelle le polymère est totalement fondu.

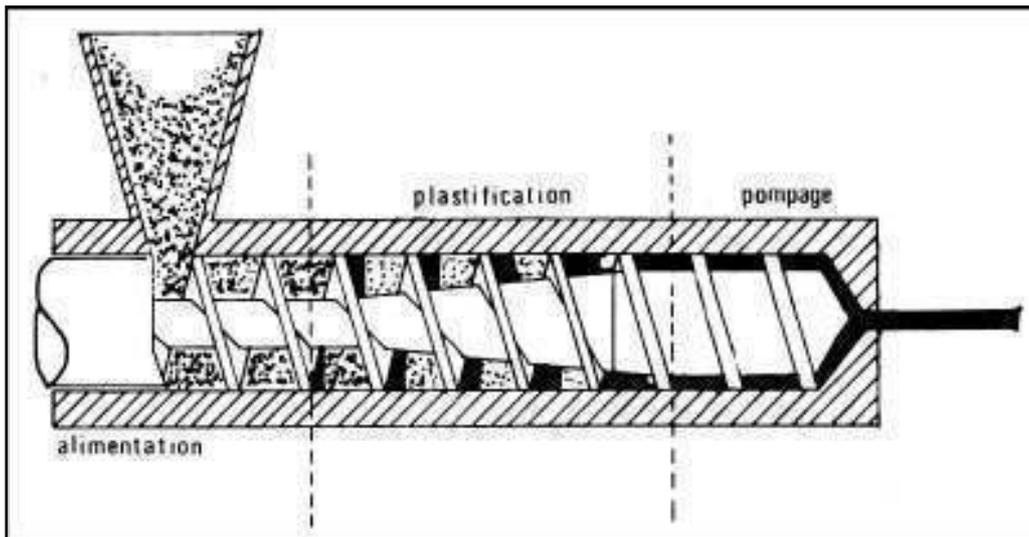


Figure II-2: Schéma d'une extrudeuse mono vis [33].

IV- La vis d'extrusion

La vis d'extrusion est l'organe essentiel de l'extrudeuse, elle est adaptée au travail à réaliser, car conçue pour être interchangeable (figure II-3).

Il existe de nombreux types de vis d'extrusion; cependant le plus répandu et le plus simple a un filet déterminant un canal de section rectangulaire et se compose de la façon suivante [35] :

- Une première zone à noyau de diamètre constant, appelée zone d'alimentation.
- La zone suivante, à noyau conique de sorte que le volume de sortie soit inférieur au volume d'entrée du canal de la vis, désignée par les termes zones de compression ou zone de plastification.
- La troisième et dernière partie de la vis, à noyau de diamètre constant porte le nom de zone de mise en pression ou zone de pompage.

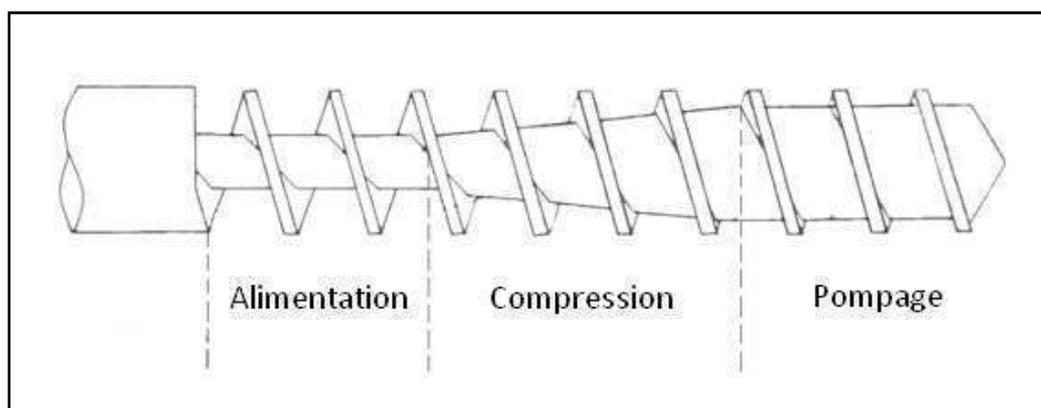


Figure II-3: Vis d'extrusion [33].

V- Différents types de vis

En commençant par l'origine du développement de l'extrusion à vis, on s'aperçoit que dans un premier temps les transformateurs ont cherché à travailler les polymères avec les outils conçus pour le caoutchouc. Les premières vis étaient caractérisées par une profondeur de filet très grande. Un noyau cylindrique est un rapport L/D de 7 à 12.

La première mutation fut l'intégration du changement de densité apparente du polymère au cours de son passage dans l'extrudeuse. En effet, entre le produit massif, et le même sous forme de granulés, il existe un rapport apparent de densité d'environ 60%. Par exemple, un polyéthylène de densité 0.918 produit des granulés de densité apparente 0.55.

Cette constatation a débouché sur deux types différents de vis :

- Les vis à pas dégressif et à noyau cylindrique.
- Les vis à pas constant et à noyau conique.

Dans les deux cas, la section du canal se réduisait pour tenir compte de la diminution du volume massique du produit, et aussi de la nécessité d'expulser l'air contenu dans les interstices des granulés en le comprimant pour le forcer à s'échapper.

Les difficultés d'usinage des vis à pas dégressif font qu'aujourd'hui cette technique est pratiquement abandonnée au profit du noyau conique.

Actuellement, on s'oriente vers les profils conjuguant des zones à noyau cylindrique avec des zones à noyau conique.

Il existe d'autres types de vis comme la vis dégazeuses ou vis à zone de malaxage [35].

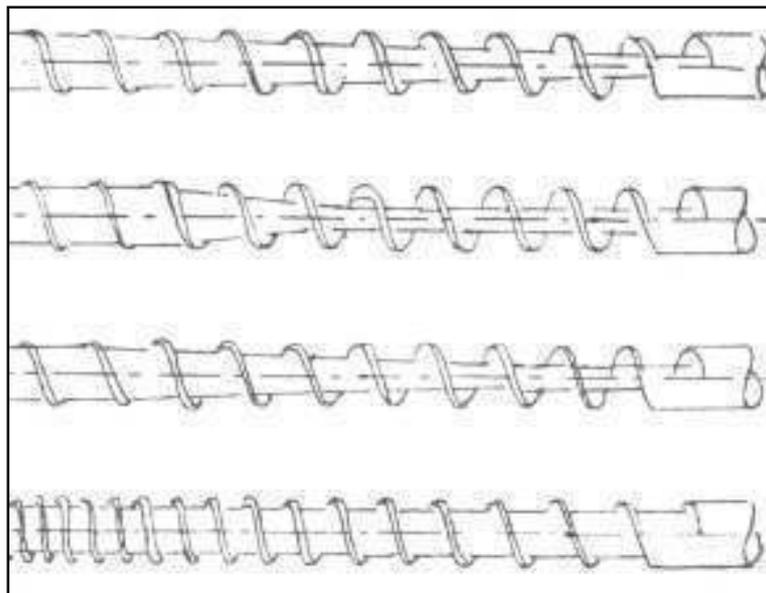


Figure II-4 : Différents types de vis [33].

VI- Chauffage d'extrudeuse

La méthode de chauffage du cylindre la plus courante agit par conduction à l'aide de résistances électriques fixées autour du cylindre. On dispose généralement d'un refroidissement par circulation d'eau dans la paroi du cylindre. Un autre système consiste en un chauffage par un circuit de liquide chaud, par exemple de l'huile. Cette méthode permet une régulation par chauffage ou refroidissement en agissant sur la température du liquide. Le chauffage par circuit d'huile est plus inerte que le chauffage par résistance électrique. Il est peu employé. On l'utilise sur les très grosses machines. Le chauffage par induction est un nouveau système déjà appliqué industriellement. Un conducteur électrique enroulé autour du cylindre en acier est parcouru par un courant alternatif qui engendre un flux magnétique induit dans le fourreau de la vis. Il y a possibilité de combiner facilement le chauffage par induction et le refroidissement d'une machine. La régulation peut être assurée à $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ [28].

Conclusion : La consommation de courant du chauffage par induction est diminuée par rapport au chauffage par résistances électriques et le chauffage est rapide.

VII- Ligne d'extrusion de tubes

VII.1- Installation et équipement

Une installation pour la fabrication des tubes rigides ou souples comprend les éléments suivants : extrudeuse, tête d'extrudeuse droite ou équerre, équipée d'une filière, appareil de calibrage, système de refroidissement, système de tirage, dispositif de sciage automatique à la longueur voulue (pour les profilés rigides) ou de bobinage (pour les profilés souples).

Comme équipement supplémentaire, la chaîne d'extrusion peut être équipée d'un appareil automatique de contrôle d'épaisseur, d'un dispositif de stockage de profilés coupés [28].

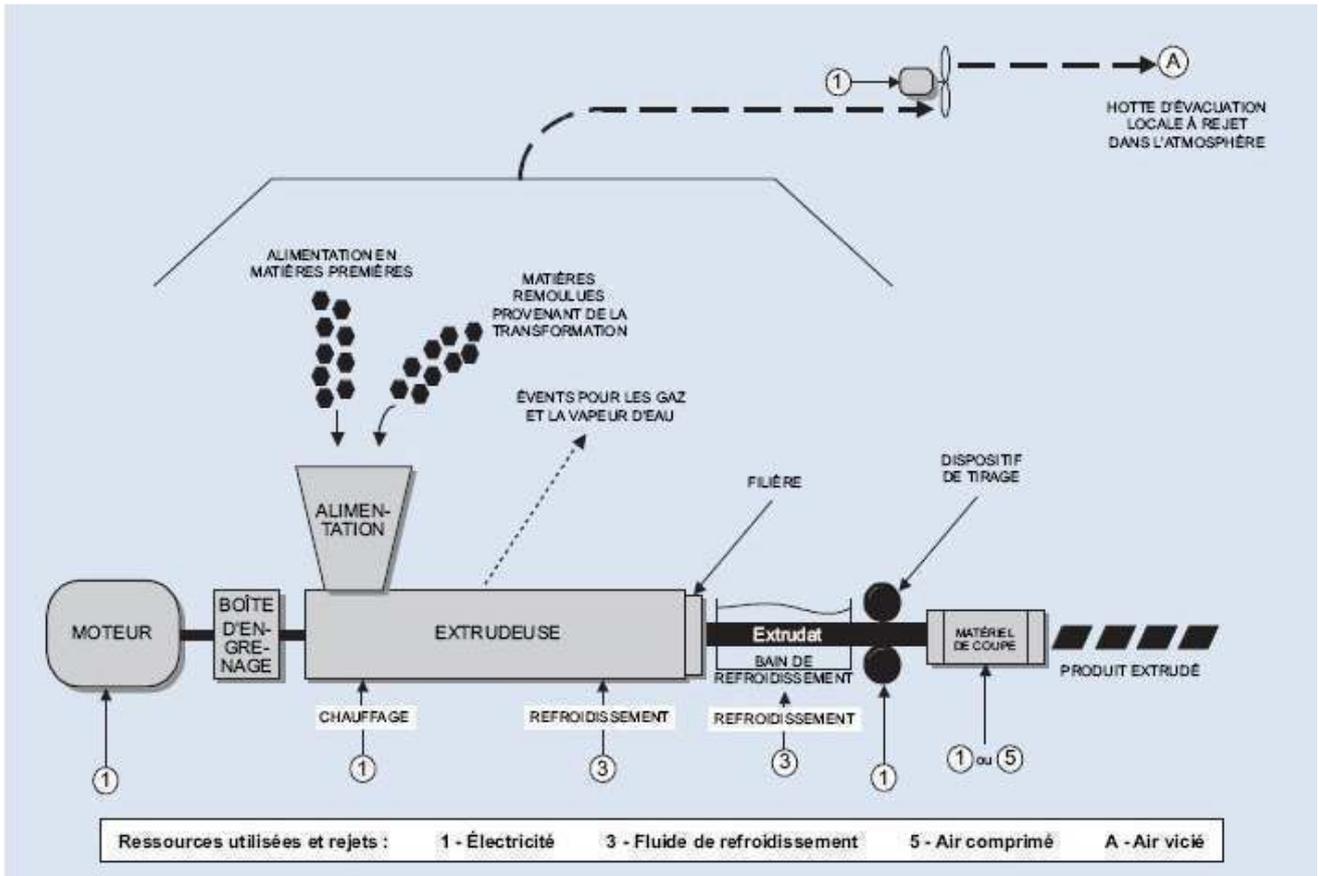


Figure II-5: Ligne d'extrusion [32].

VII.2- Filière d'extrusion de tubes

Après le tamis de filtration à l'extrémité de la boudineuse se trouve la tête de filière et la filière.

Les filières de mise en forme des polymères sont formées de restrictions ou de conduits dont le but est de donner une configuration ou section spécifique à un écoulement de polymère fondu qui y circule.

Elles sont constituées de trois régions fonctionnelles et géométriques [36].

VII.2.1- La tête de la filière

La tête présente un élément monté au bout du cylindre de l'extrudeuse en aval de la vis. Son rôle est de laisser passer la matière plastifiée par la filière et cela sur les cotés d'une torpille afin de ramener l'écoulement de fluide à un écoulement annulaire similaire à la forme de nôtre produit. La torpille est une partie du poinçon, et ce dernier est soutenu sur le corps extérieur de la filière par le porte poinçon. L'inconvénient majeur de ce porte poinçon est les ailettes du support qui cisailent le fluide qui les traversent, laissant ainsi des traces visibles sur le produit fini, se présentant sous forme de trait ou « lignes de soudure » indiquant ainsi une fragilisation de ce produit [37, 36].

VII.2.2- Le canal d'approche

Il conduit le polymère fondu à la dernière ouverture de la filière. La largeur de ce canal doit diminuer de façon constante ; ceci est indispensable pour assurer la contre pression nécessaire à la soudure du flux plastique après passage entre ailettes du porte poinçon [36].

VII.2.3- La zone annulaire circulaire

C'est la région de sortie de la filière ; elle confère la forme correcte aux produits. Elle permet aussi au polymère fondu de s'homogénéiser ou de s'uniformiser de nouveau après toutes les perturbations dues à l'écoulement dans les régions une et deux. Il faut éviter dans la construction des filières les angles morts où la matière pourrait stagner, d'où risque de dégradation surtout dans le cas du PVC. De même, il faut que les ailettes du porte poinçon soient conçues de telle façon que l'épaisseur des bouts soit aussi faible que possible, et orientés dans le sens de l'écoulement. Il faut aussi prévoir un démontage simple et rapide pour permettre le nettoyage. La filière est chauffée par l'intermédiaire d'un ou plusieurs colliers chauffants. Ces derniers épousent la forme extérieure de la filière [36].

VII.3- Conformation extérieure

Un calibreur ou conformateur sert à maintenir la forme et les dimensions requises d'un profil sortant d'une filière à l'état visqueux. Il existe plusieurs types de conformateurs dans lesquelles les parois encore chaudes et déformables sont plaquées contre les faces refroidies du calibreur par le vide, agissant de l'extérieur, ou par la pression de l'air à l'intérieur du tube.

Un des systèmes, nommé « conformation en bac d'eau sous vide » est utilisé avec beaucoup de succès; il se compose d'un long réservoir fermé, rempli aux deux tiers d'eau froide constamment renouvelée. L'air au-dessus de l'eau est maintenu sous dépression de quelques 300 Pa. Le tube extrudé est introduit à travers un orifice équipé d'un joint d'étanchéité dans les calibres alésés d'une série de plaques métalliques.

Un autre système de conformateur calibreur « à canal sec » est composé d'une série de compartiment en tournant le canal central par lequel passe l'extrudât, les uns sont refroidis par eau, les autres qui communiquent par des petits orifices avec le profil extrudé, se trouvent sous la dépression à l'entrée du conformateur. L'extrudât est arrosé par l'eau ce qui le refroidit et facilite son avancement dans le canal du conformateur.

Une autre méthode utilisée depuis quelques dizaines d'années utilise une surpression d'air dans le tube extrudé fermé par un bouchon (retenu par une chaîne à l'intérieur du profil extrudé) [33, 37].

VII.4- Calibrage intérieur

Le calibrage intérieur des tubes est plus difficile à réaliser. Il exige un système spécial sous forme d'un mandrin refroidi par eau. Pour le calibrage interne l'utilisation de la tête équerre est recommandée [33].

VII.5- Dispositifs de tirages

Pour les tubes, on utilise le plus fréquemment les tireurs à chenilles. On rencontre les tireurs à deux ou trois séries de rouleaux. Ces derniers assurent une bonne conformation de la linéarité de l'extrudât. Les sabots des chenilles sont réalisés en caoutchouc, ce qui assure un bon entrainement.

Le dispositif de tirage le plus simple peut être réalisé sous forme d'un tapis, sur lequel repose le profilé. L'effet d'entrainement peut être amélioré par quelques galets presseurs [29, 33].

VII.6- Réception de l'extrudât

Les tubes rigides sont sciés à la longueur désirée. En général, la scie circulaire suit le profilé dans son mouvement d'avance et pour cela est entraîné par le profilé lui-même. Commandé automatiquement par un contacteur électrique, elle coupe le tube, et recule à la position de départ.

Plusieurs autres systèmes trouvent ici leur application et dépendent en général de la taille et de la consistance du tube extrudé.

Les tubes souples sont dans la plupart des cas enroulés sur des bobines dont la rotation est liée à la vitesse de tirage.

Les appareils automatiques de mesure en continu de l'épaisseur de la paroi sont coûteux et installés à la demande de transformateur. La mesure est réalisée par rétrodiffusion beta et gamma ou par ultrasons [37, 33].

VIII- Matériaux pour filières d'extrusion

Les matériaux doivent répondre aux exigences suivantes [29, 33] :

- Bonne usinabilité (résistance à l'usure et à l'érosion).
- Bonne résistance à la pression, aux températures, à l'usure.
- Solidité et ténacité suffisante.
- Dureté de surface suffisante.
- Facilité de polissage sur surfaces irréprochables (pas de porosité).
- Traitement thermique simple.
- Gauchissement minimal et faible variation de cotes lors du traitement thermique.

- Résistance aux agressions chimiques (corrosion).
- Possibilité de traitements de surface (par exemple : chromage, nitrage).
- Bonne conductibilité thermique.
- Non soumis aux tensions.

Ces exigences ne peuvent cependant pas être remplies par un seul matériau.

Le choix du matériau doit se faire d'après :

- La matière à transformer (température de transformation, corrosion, usure élevée en raison des matériaux de remplissage).
- Le type et la grandeur de la contrainte mécanique (les fléchissements étant d'une importance toute particulière pour le choix de la matière). Pour les grandes filières, les aciers durcis sont à éliminer en raison de leur fragilité.
- Fabrication de la filière (une finition par usinage est possible jusqu'à une résistance du matériau d'environ 1500 N/mm^2 . Les conditions optimales de résistance se situent aux alentours de $600\text{-}850 \text{ N/mm}^2$).
- Le traitement thermique nécessaire et, par voie de conséquence, le retrait, et toute variation de côtes.

Ainsi, pour les filières d'extrusion, on emploie, en plus d'un nombre très réduit de matériaux non ferreux, les aciers suivants :

1. Aciers de cémentation.
2. Aciers de nitruration.
3. Aciers prétraités.
4. Aciers inoxydables.

Afin d'augmenter la résistance à la corrosion et à l'usure, on fait appel pour les filières d'extrusion aux :

- Couches protectrices en chrome (chromage dur).
- Couches protectrices au nickel ou alliages avec fort pourcentage de nickel.
- Couches en carbure de titane.

CHAPITRE TROISIEME

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- Choix du matériau

Ce travail consiste en l'étude des propriétés mécaniques et thermomécaniques (transition vitreuse, propriétés en traction, dureté) et composition chimique d'un matériau polymère thermoplastique et plus précisément d'un profilé de polychlorure de vinyle rigide extrudé en vue d'une application dans la menuiserie PVC (figure III-1). Aussi, se familiariser avec le matériau pour éventuellement concevoir la ou les filières nécessaires pour fabriquer les différents profilés indispensables dans ce domaine industriel.



Figure III-1 : Photographie des profilés PVC utilisés

I.1- Eprouvettes utilisées

- L'éprouvette pour identifier le matériau par spectrométrie infrarouge est de dimension (37,2 x 3,2 x 2,3) mm. Voir figure III-2 :

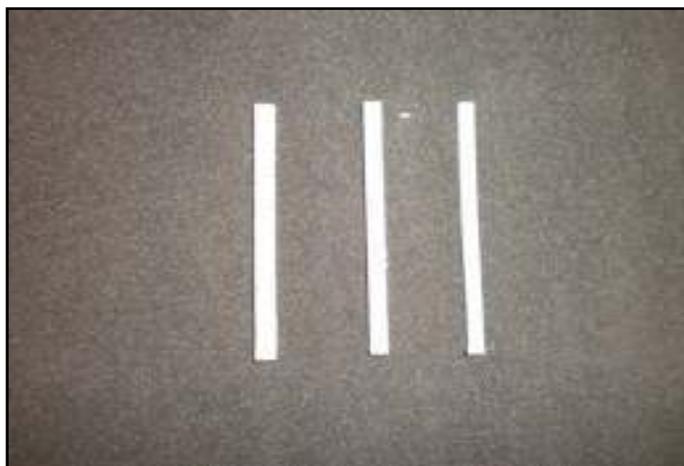


Figure III-2 : Photographie de l'éprouvette pour spectrométrie IR.

- L'éprouvette de l'essai de DMA

Afin de caractériser notre matériau du point de vue comportement sous influence de la température, nous avons opté pour l'essai DMA (Dynamic mechanical analysis). Dans ce cas, on a utilisé les éprouvettes analysées en spectrométrie infrarouge. Les traitements des mesures sont conformes à la norme ISO 6721.4 intitulée « vibration en traction - méthode hors résonance » [38]. Voir figure III-3 :

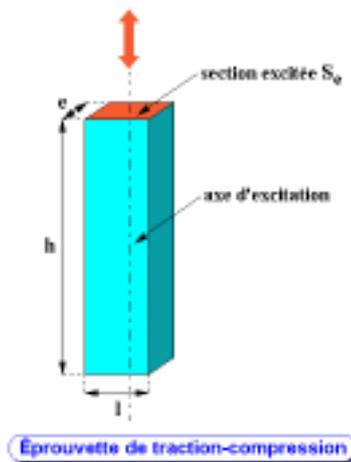


Figure III-3 : Eprouvette de traction-compression pour DMA [38].

- L'éprouvette pour l'essai de traction

L'éprouvette est usinée selon la norme ISO 037 [39]. Voir figure III-4 :



Figure III-4 : Photographie de l'éprouvette de traction.

- L'éprouvette pour essai de dureté shore A

L'éprouvette peut avoir une forme quelconque (carrée, rectangulaire, ou disque) à condition que les dimensions permettent l'obtention d'au moins cinq mesures en des emplacements différents distants entre eux d'au moins 6 mm et distants des bords de l'éprouvette d'au moins 12 mm. La face de l'éprouvette sur laquelle doit être effectuée la mesure doit être aussi plane que possible. Il est préférable d'utiliser des éprouvettes à deux faces parallèles de telle sorte à avoir la face d'essai plane et horizontale [40].

II- Méthodes d'analyse

II.1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

C'est une méthode rapide, directe et non destructive qui ne nécessite que de petites quantités d'échantillons [41].

Le spectromètre doit être entièrement purgé à l'air sec de façon à minimiser les absorptions dues à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone.

II.1.1-Présentation du matériel

Nous avons analysé notre PVC par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier au laboratoire LTDS de l'école centrale de Lyon. L'appareil utilisé lors de cet essai est représenté sur la figure III-5 :



Figure III-5 : Machine de spectrométrie infrarouge.

II.1.2- Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les interactions entre la matière et un rayonnement auquel elle est soumise sont nombreuses. Les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption qui provoque la déformation (vibration des liaisons excitées).

La spectroscopie infrarouge a été mise en évidence lorsque la dispersion de la lumière a été possible. En 1881, Michelson [42] a développé un appareil doté d'un miroir mobile appelé interféromètre. Ce dernier, dans le but d'améliorer la sensibilité du dispositif, est utilisé comme élément optique qui permet la détermination de toutes les énergies de transmission à chaque instant.

Le spectrophotomètre IRTF est basé sur le principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson (fig. III-6). Il est constitué de trois éléments essentiels :

- Le diviseur de faisceau de lumière (beamsplitter).
- Un miroir fixe qui réfléchit le premier faisceau vers le « beamsplitter ».
- Un miroir mobile qui réfléchit le second faisceau vers le « beamsplitter ».

Les deux miroirs sont disposés de façon à recombinaison des faisceaux au niveau du « beamsplitter »; l'un est ensuite orienté vers la source tandis que l'autre est dirigé vers un détecteur. Le déplacement du miroir mobile crée un déphasage entre les deux rayons (variation du chemin optique) produisant ainsi un interférogramme. Les données de ce dernier sont converties en spectre IR par le processus mathématique de transformation de Fourier [42].

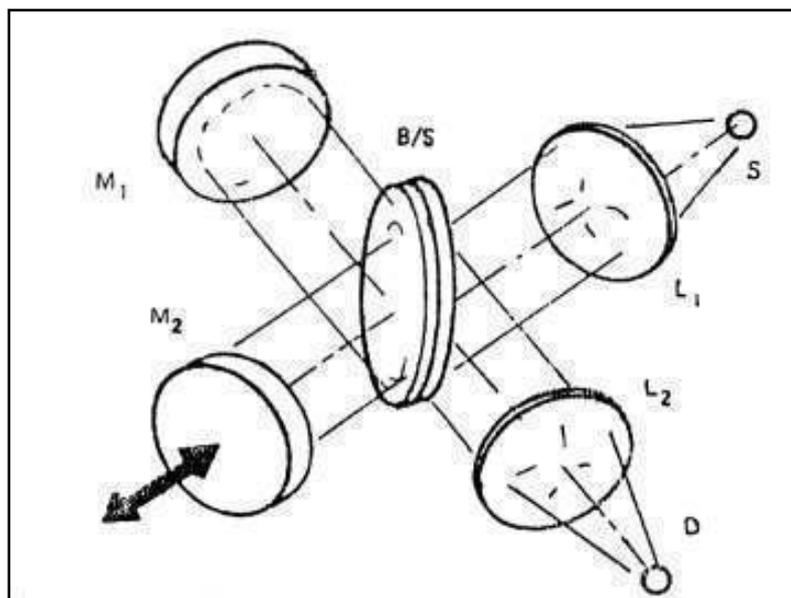


Figure III-6 : Interféromètre de Michelson [42].

S : Source de lumière
B/S : Beamsplitter (diviseur de faisceaux lumineux)
D : Détecteur
M1 : Miroir mobile
M2 : Miroir fixe
L1, L2 : Focaliseurs

II.1.3- Exploitation des données

Pour analyser le spectre d'un produit inconnu, l'attention est portée sur la présence (ou l'absence) de certaines fonctions principales. Les pics C=O, O-H, N-H, C-O, C=C, C≡C, C≡N, NO₂, ainsi que les pics C-H non aliphatiques (supérieurs à 3000 cm⁻¹) sont les plus frappants et donnent une information immédiate. Les pics C-H aliphatiques (inférieurs à 3000 cm⁻¹) ne sont pas caractéristiques, presque tous les composés organiques présentent ces absorptions.

Il existe un nombre important de démarches de dépouillement des spectres IR. Je vous présente ici une méthode relativement simple pour une analyse rapide de spectres. Ce n'est probablement pas la démarche la plus performante mais elle est suffisante. Elle est principalement basée sur l'étude des elongations de liaisons [42] :

1. Vérifier si un groupe carbonyle est bien présent
2. Les groupes C=O donnent une absorption intense dans la région 1600-1820 cm⁻¹.
Le pic est souvent le plus intense du spectre. Sa largeur est moyenne.
3. Si un groupe C=O est présent.
 - ACIDE (COOH) : si OH est aussi présent le pic OH est très large 2400-3400 cm⁻¹. (Il recouvre les C-H).
 - AMIDES (O=C-NHR) : mono substitué à l'azote (ou O=C—NH₂) non substitué à l'azote. Il faut vérifier qu'il y a un ou deux pics N-H dans la zone 3500 cm⁻¹ (intensité moyenne).
 - ESTERS (O=C-O-R) : vérifier la présence C-O (absorption intense vers 1000 à 1300 cm⁻¹).
 - ANHYDRIDES (O=C-O-C=O) : si deux absorptions C=O vers 1760 et 1810 cm⁻¹.
 - ALDEHYDES (O=C-H) : vérifier la présence C-H aldéhyde : deux pics d'intensité moyenne vers 2750 et 2850 cm⁻¹.
 - CETONES (O=C-R) : les cinq choix précédents ont été éliminés.
4. Si un groupe C=O est absent.
 - Alcools (-C-OH) et PHENOLS : rechercher le pic O-H large dans la zone 3300-3600 cm⁻¹.
 - AMINES primaires (RNH₂) et secondaires (RNHR') sauf amines tertiaires RNHR'R'' : vérifier l'absorption (N-H intensité moyenne) vers 3500 cm⁻¹.
 - ETHERS (C-O-C) : rechercher la présence du pic C-O (et l'absence O-H) vers 1000 à 1300 cm⁻¹.
5. Double liaisons et (ou) noyaux aromatiques.

- ALCÈNES : absorption assez faible vers 1650 cm^{-1} . On confirme l'existence C=C en consultant la région des =C-H au-delà de 3000 cm^{-1} .
 - AROMATIQUES : absorption d'intensité moyenne à forte dans la région 1450 à 1650 cm^{-1} . On confirme l'existence C=C en consultant la région des =C-H au-delà de 3000 cm^{-1} .
6. Triple liaisons.
- NITRILES (-C≡N) : absorption d'intensité moyenne, pic très fin vers 2250 cm^{-1} .
 - ALCYNES (-C≡C-) : absorption d'intensité faible, pic fin vers 2150 cm^{-1} . Rechercher aussi si C-H est présent vers 3300 cm^{-1} . Pic assez intense et assez fin.
7. Fonction « Nitro » (-NO₂) : présente deux absorptions fortes vers 1500 à 1600 cm^{-1} et 1300 à 1390 cm^{-1} .
8. Hydrocarbures saturés.
- Si aucune des informations ci-dessus n'a été observée.
 - Si les absorptions principales sont situées dans la région des C-H en dessous de 3000 cm^{-1} .
 - Si le spectre est très simple, seulement des absorptions vers 1450 , 1375 et peut être 720 cm^{-1} .

II.2- Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) devient de plus en plus utilisée dans le laboratoire analytique comme outil plutôt qu'une curiosité de recherches.

Cette technique porte plusieurs noms : analyse mécanique dynamique (DMA), analyse thermique mécanique dynamique (DMTA), analyse thermomécanique dynamique, et même la rhéologie dynamique [44].

Le DMA est dédié à l'étude et à la caractérisation des propriétés mécaniques de matériaux généralement viscoélastiques, par exemple les polymères.

II.2.1- Appareil utilisé

L'analyse a été réalisée sur un DMA-50N de 01 dB METRAVIB (Figure III-7) au sein du laboratoire LTDS de l'école centrale de Lyon. L'appareil est équipé d'un système de chauffage par air et refroidissement par azote liquide permettant des mesures dans une gamme de température allant de -150 à 500°C . De plus, cet appareil possède une gamme de balayage en fréquence allant de 0 à 100 Hz . Il permet par l'intermédiaire de son excitateur électrodynamique d'appliquer à l'échantillon utilisé une sollicitation statique et/ou dynamique en force ou en déplacement.



Figure III-7 : Le DMA 50N [38].

Ainsi, cette technique nous permet de mesurer la force, le déplacement et la température afin de déduire par la suite la raideur.

Les mesures DMA consistent à observer le comportement d'un échantillon pendant une durée de temps, sous une sollicitation périodique, généralement une force ou un déplacement sinusoïdal avec une très faible amplitude.

Cela nous permet de calculer aussi bien le module de Young E' (module de stockage) et E'' (module de perte), le facteur de perte (ou tangente angle de perte) noté $\tan \delta$, en fonction de la température et/ou de la fréquence de déformation et la température de transition vitreuse (T_g) qui dépend de la fréquence. Le DMA est l'appareil le plus sensible pour la détermination de T_g [38].

Ces grandeurs physiques sont des caractéristiques intrinsèques du matériau.

Contrairement aux instruments de détermination des paramètres élastiques quasi-statiques à partir des tests de « contrainte/déformation », le DMA nécessite seulement des échantillons de faibles masse ou de faibles dimensions.

II.2.2- Paramètres des essais dynamiques

Les essais dynamiques consistent en l'application à un échantillon une déformation oscillatoire et mesurer la contrainte résultante ou inversement.

Le DMA 50N permet de mesurer les propriétés viscoélastiques en fonction de quatre paramètres dont elles dépendent : le taux de déformation, la fréquence, la température et le temps.

La figure III-8 par exemple, présente l'évolution de la raideur et de l'angle de phase en fonction du taux de déformation dynamique.

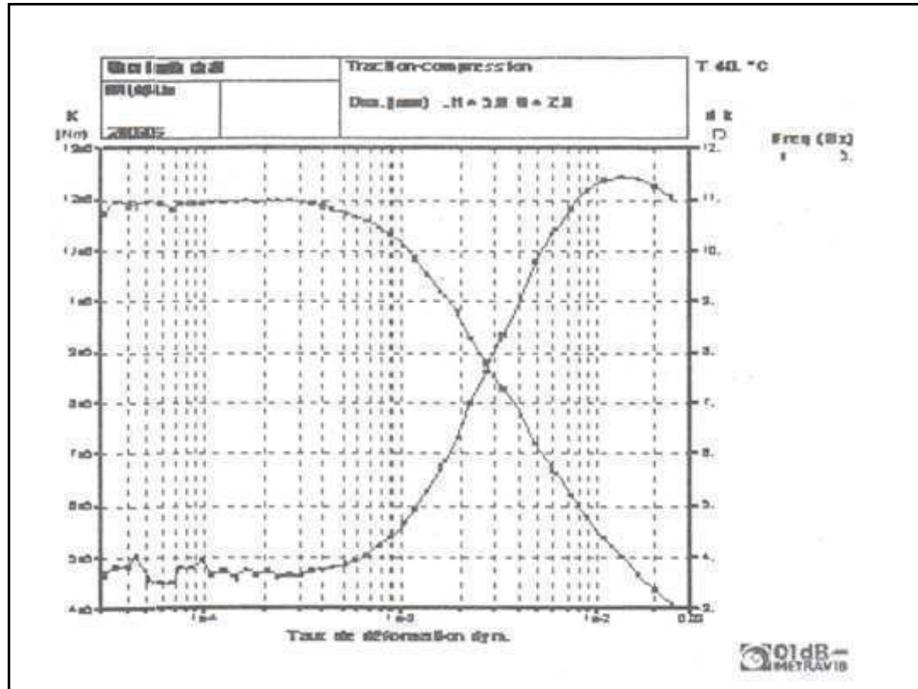


Figure III-8 : Balayage en taux de déformation [38].

II.2.2.1- Excitation

L'excitation est réalisée par l'intermédiaire d'un exciteur électrodynamique spécifique ; ses principales caractéristiques sont données dans le tableau III-1 :

Caractéristiques	Valeurs
Force maximale	50 N
Déplacement maximum	+/- 3 mm
Domaine de fréquence	0 à 100 Hz

Tableau III-1 : Caractéristiques de l'exciteur électrodynamique [38].

II.2.2.2- Dispositif de régulation de la température

Le dispositif de régulation de la température permet de réguler des températures comprises entre -150 °C et 500 °C.

Les vitesses de variation de température varient de 0,1 à 10 °C/min.

L'erreur de régulation sur palier est de +/- 1°C et la stabilité est de +/- 0,5°C sur 1 heure.

Les erreurs de mesure en température (EMT) de la sonde en plomb utilisée (référence PT 100 classe A) sont données sur le tableau III-2 pour plusieurs températures :

Température (°C)	EMT (°C)
-190	0,53
-50	0,25
0	0,15
100	0,35
190	0,35

Tableau III-2 : Erreurs de mesure de température [38].

II.2.3- Principe de la DMTA

Le principe de l'analyse thermomécanique dynamique ou DMTA (Dynamical Mechanical Thermal Analysis) consiste à solliciter mécaniquement un échantillon à une extrémité par un déplacement cyclique d , à une fréquence ω et de mesurer la force transmise F , comme il est présenté ci-dessous [45]:

Lors d'un essai thermomécanique dynamique, le système est sollicité mécaniquement à une fréquence donnée ω par un déplacement de faible amplitude d . Le module est introduit généralement par le rapport entre la contrainte et la déformation (loi de Hooke) $E=\sigma/\varepsilon$. Plus généralement, le module est calculé à partir du rapport entre la force mesurée F et le déplacement imposé d , $E=A [F(\omega)/d(\omega)]$ (avec A dépendant des dimensions de l'échantillon). Pour exprimer la différence de phase entre contrainte et déformation, la notation complexe du module est introduite :

$$E = E' + i E'' \quad (1)$$

Ce module se décompose donc en une partie réelle E' correspondant à la réponse en phase, ou élastique, et une partie imaginaire E'' traduisant une réponse dissipative, en quadrature. Cette dernière partie correspond à l'énergie mécanique absorbée par le système. Elle peut aussi être exprimée en utilisant le déphasage δ entre les signaux de contrainte et de déformation via sa tangente :

$$E^* = E'(1+i.tg(\delta)) \text{ avec } tg(\delta) = E''/E' \quad (2)$$

$Tg(\delta)$ est appelé tangente de l'angle de perte en référence à l'absorption d'énergie associée. Finalement, le module imaginaire peut être calculé par :

$$E^* = [F(\omega) / d(\omega)] (1+i.tg(\delta)) \quad (3)$$

II.3- Essai de traction

Dans les applications industrielles, les matériaux sont souvent soumis à ce type de sollicitations. La démarche de l'essai est de soumettre l'éprouvette à une sollicitation d'extension tout en mesurant les allongements correspondants [46, 47].

II.3.1- Présentation du matériel

L'essai a été fait au sein du laboratoire matériaux de l'EMP. Le dispositif utilisé est constitué d'une machine de traction hydraulique de type MAB, pilotée par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécifique MERLIN INSTRON (fig. III-9).

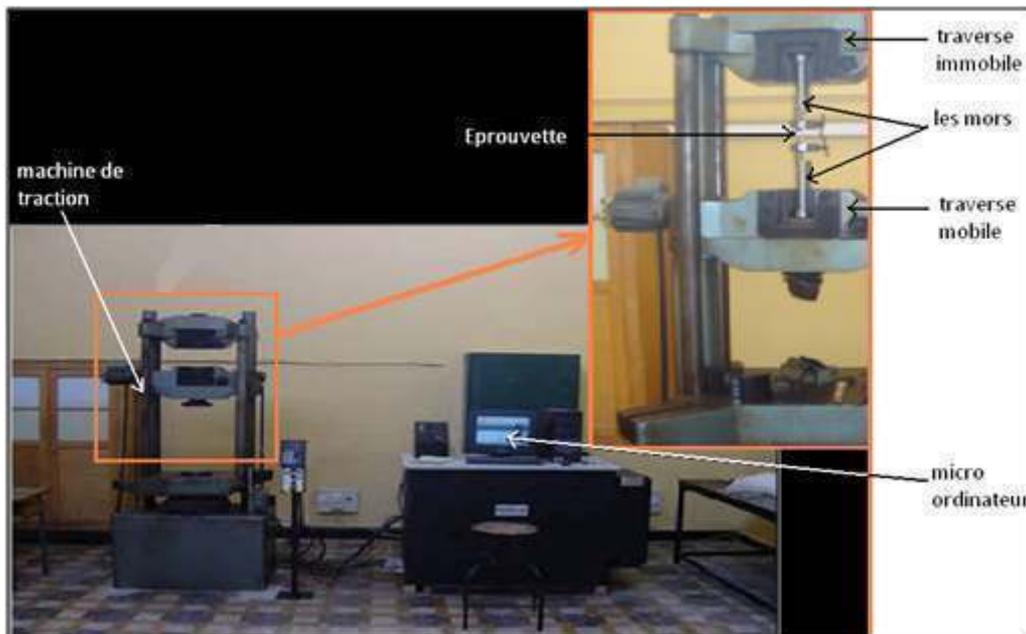


Figure III-9 : Photographie de la machine de traction

II.3.2- Principe de l'essai de traction

L'essai consiste à étirer à vitesse constante jusqu'à la rupture des éprouvettes normalisées sous forme d'haltères ou d'anneaux, sur une machine d'essai de traction répondant à des conditions définies, en mesurant la force et l'allongement pendant l'extension. La partie utile de l'éprouvette haltère est la partie centrale étroite. C'est celle-ci qui est utilisée pour le calcul des contraintes et des allongements. Les têtes sont destinées à la fixation des éprouvettes dans les mâchoires et à éviter leur rupture prématurée au niveau de la fixation.

La figure III-10 donne les courbes typiques de traction. La courbe (a) décrit le comportement à la traction des matériaux polymères présentant un seuil d'écoulement de cordonnée (σ_{sc} , ϵ_{sc}), tandis que la courbe (b) correspond aux matériaux polymères nécessitant la détermination d'un seuil d'écoulement conventionnel. Pour cela, on spécifie un point de la courbe où cette dernière s'écarte de la partie linéaire d'un pourcentage spécifié d'allongement (1%).

La contrainte σ est définie comme étant le rapport de l'effort en Newton à la section initiale S de l'éprouvette. Elle est exprimée en $[N/mm^2]$ ou en mégapascals [MPa].

L'allongement est déterminé selon la relation :

$$\epsilon(\%) = \frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (4)$$

l : Longueur d'essai sous une contrainte donnée en millimètre [mm].

l_0 : Longueur d'essai initiale en millimètre [mm].

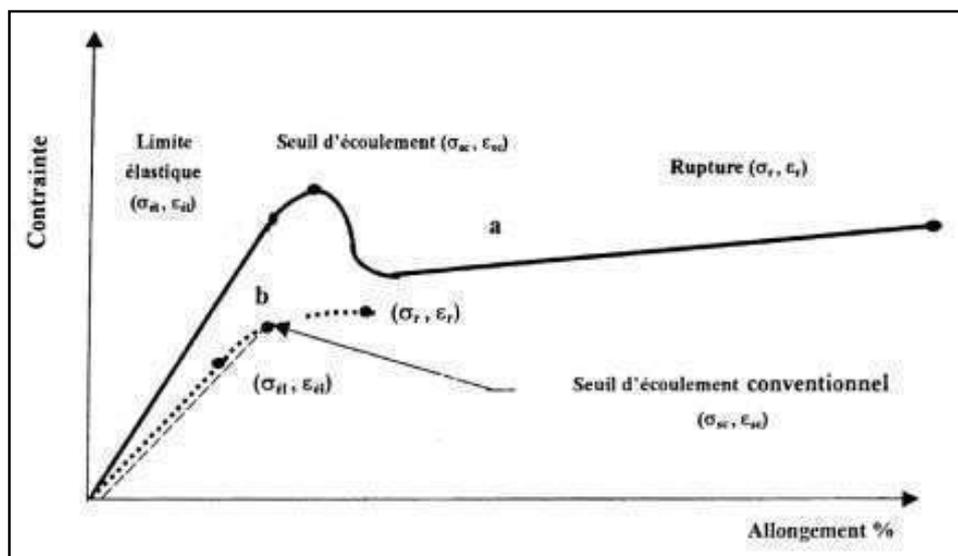


Figure III-10 : Courbes typiques contrainte-allongement des polymères [48].

Note :

$\sigma_{\text{él}}$ et $\varepsilon_{\text{él}}$: La contrainte en [MPa] et l'allongement en [%] à la limite élastique respectivement.

σ_{sc} et ε_{sc} : La contrainte et l'allongement au seuil d'écoulement respectivement.

σ_{r} et ε_{r} : La contrainte et l'allongement à la rupture.

Le module de YOUNG ou le module d'élasticité est déterminé à partir de la partie linéaire de la courbe. Il correspond à la pente de la droite représentant la loi de HOOKE donnée comme suit [47] :

$$\sigma_{\text{él}} = E \varepsilon_{\text{él}} \quad (5)$$

E : Le module d'élasticité en [MPa].

Les courbes contraintes-déformations obtenues dans le cas des polymères permettent leur classement dans les cinq catégories représentées dans la figure III-11.

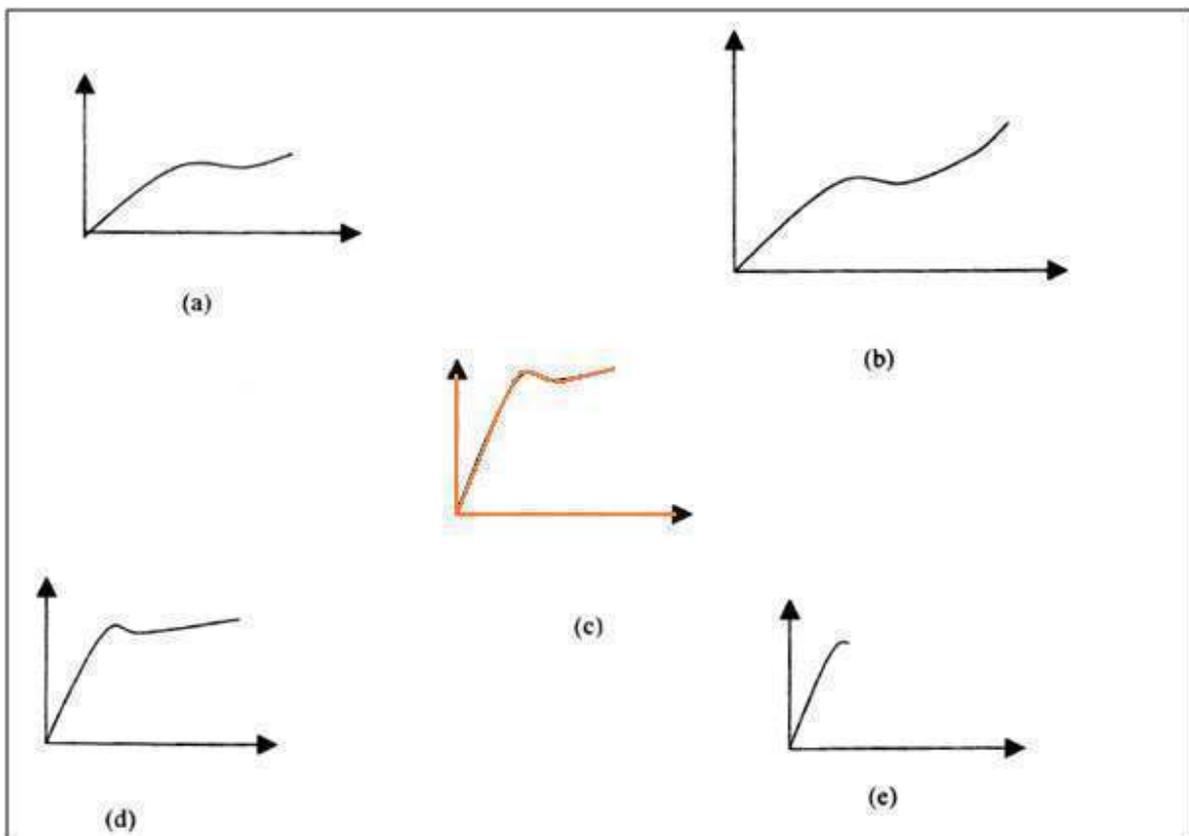


Figure III-11 : Les différents types de courbes contraintes-déformations caractéristiques des polymères [49].

La figure III-11 (a) correspond aux polymères mous et faibles (polypropylène PP atactique). Ils sont caractérisés par un faible module d'élasticité et un faible allongement à la rupture.

La figure III-11 (b) correspond aux polymères durs et faibles (polystyrène). Ils sont caractérisés par un faible module d'élasticité et un grand allongement à la rupture.

La figure III-11 (c) correspond aux polymères durs et forts (polychlorure de vinyle rigide). Ils sont caractérisés par un module d'élasticité élevé et un allongement moyen à la rupture.

La figure III-11 (d) correspond aux polymères mous et résistants (polychlorure de vinyle souple). Ils sont caractérisés par un module d'élasticité élevé et un grand allongement à la rupture.

La figure III-11 (e) correspond aux polymères durs et résistants (Nylon 6 6). Ils sont caractérisés par un module d'élasticité élevé et un faible allongement à la rupture.

II.4- Dureté shore

Des éprouvettes rectangulaires de dimensions (70x25x2,3 mm) sont testées à l'aide d'un duromètre type Shore A selon la norme française NFT51-109 [40]. L'essai a été fait à L'unité de recherche URD de l'ERMA.

La dureté d'un matériau est la résistance de celle-ci à l'enfoncement d'un pénétrateur [40] de forme et de dimensions données (bille en acier ou un cône en diamant).

Deux gammes de dureté Shore existent : Shore A pour les matériaux souples et Shore D pour les matériaux rigides. La différence provient de la géométrie du pénétrateur (cône tronqué à sommet plat pour le type A et cône émoussé pour le type D) et de la rigidité du ressort. La figure III-11 présente les pénétrateurs du duromètre du type Shore A et celui du Shore D.

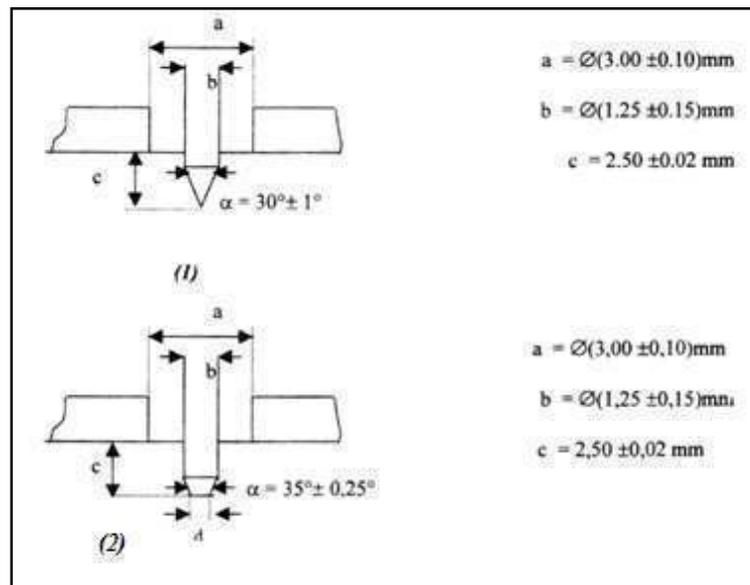


Figure III-12 : Pénétration pour le duromètre du type Shore D (1) et du type Shore A (2) [40].

Le principe de l'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncez un pénétrateur de forme définie dans le matériau à essayer. La profondeur de pénétration varie en sens inverse de la dureté. Le déplacement du pénétrateur est lu sur une échelle de mesure, graduée de 0 à 100, de telle façon que le repère 100 correspond à une pénétration nulle et le repère 0 à la pénétration maximale autorisée par l'appareil [40]. La figure III-12 présente le schéma d'un essai de dureté.

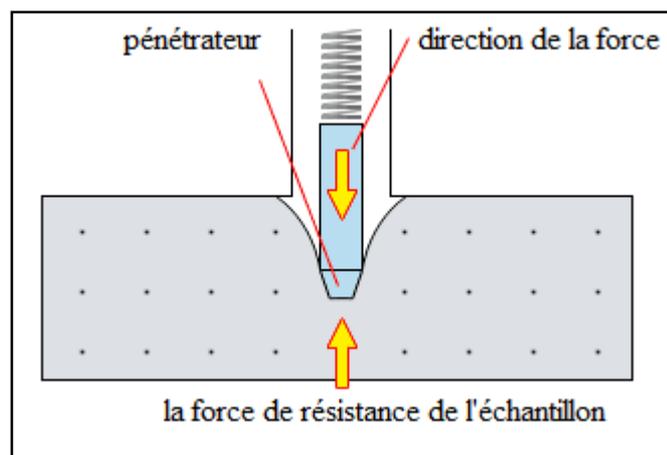


Figure III-13 : Schéma d'un essai de dureté shore A [50].

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

On appelle indice de dureté de pénétration Shore ou plus couramment dureté Shore A ou Shore D, le résultat de la mesure effectuée selon un mode opératoire bien déterminé et réalisé à l'aide d'un duromètre Shore A ou d'un duromètre Shore D. La dureté Shore est exprimée de la manière suivante :

$$\text{Dur. Shore } X = M$$

Telle que :

X étant la lettre correspondant au type du duromètre Shore utilisé : A ou D.

M : valeur moyenne calculée.

La valeur de la dureté est une moyenne de 5 lectures faites en 5 points différents sur la même éprouvette. La lecture se fait directement sur le duromètre après 15 secondes de l'application du poids.

Il existe une méthode pour convertir les valeurs de dureté shore de l'échelle A à l'échelle D, tableau III-3.

<i>Tableau de conversion de la dureté shore</i>					
A	B	C	D	O	OO
100	85	77	58		
95	81	70	46		
90	76	59	39		
85	71	52	33		
80	66	47	29	84	98
75	62	42	25	79	97
70	56	37	22	75	95
65	51	32	19	72	94
60	47	28	16	69	93
55	42	24	14	65	91
50	37	20	12	61	90
45	32	17	10	57	88
40	27	14	8	53	86
35	22	12	7	48	83
30	17	9	6	42	80
25	12			35	76
20	6			28	70
15				21	62
10				14	55
5				8	45

Tableau III-3: Correspondance entre la dureté mesurée en shore A et shore D [51].

CHAPITRE QUATRIEME

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1- Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrométrie infrarouges à transformée de Fourier du PVC nous a permis d'obtenir le spectre représenté par la figure IV-1.

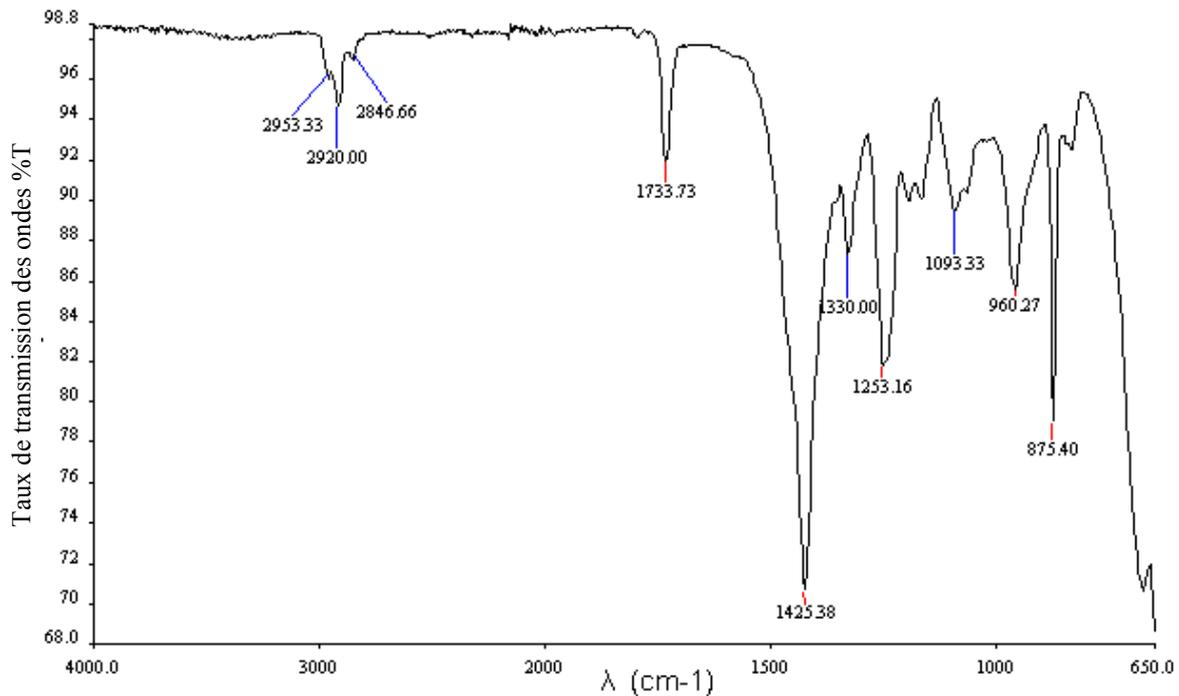


Figure IV-1 : Spectre infrarouge du PVC.

% T : Taux de transmission des ondes.

λ (cm-1) : Longueur d'onde.

A titre comparatif, ce spectre correspond à celui d'un PVC pur comme étudié par certains auteurs [14] (figure IV-2) :

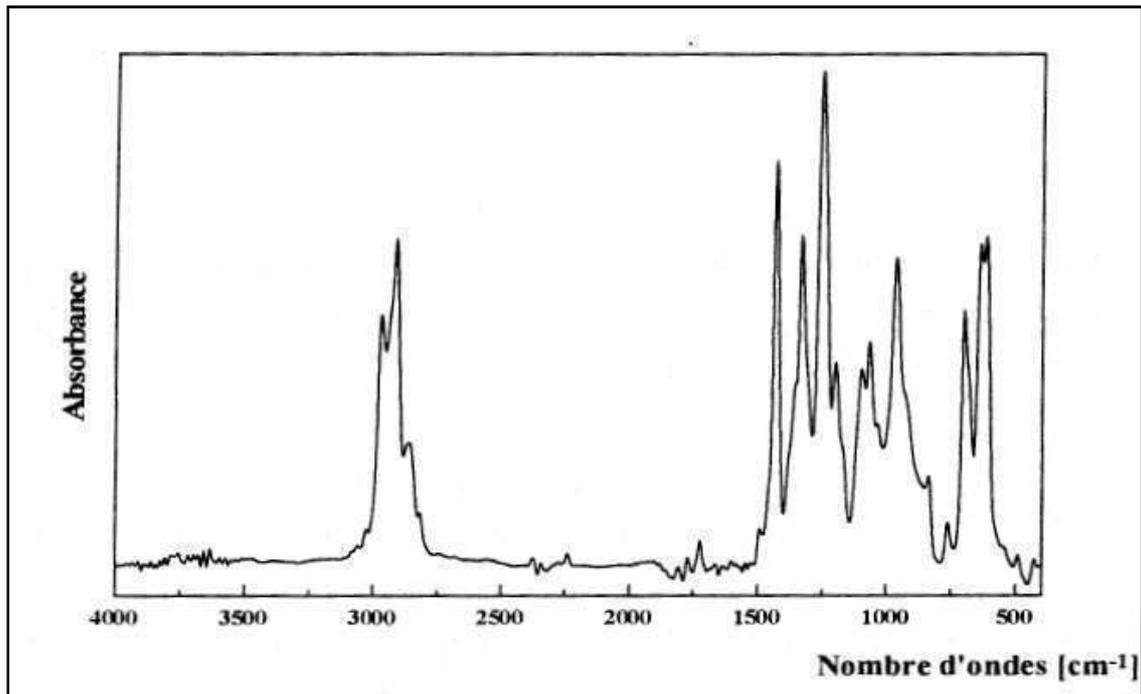


Figure IV-2 : Spectre infrarouge du PVC pur [14].

Avec $\% T = 10^{-Abs}$ [52].

Le dépouillement du spectre obtenu (figure IV-3), montre la composition exacte du matériau étudié. On remarque la présence du pic caractéristique à l'acétate, additif nécessaire éventuellement à la bonne rigidité du matériau.

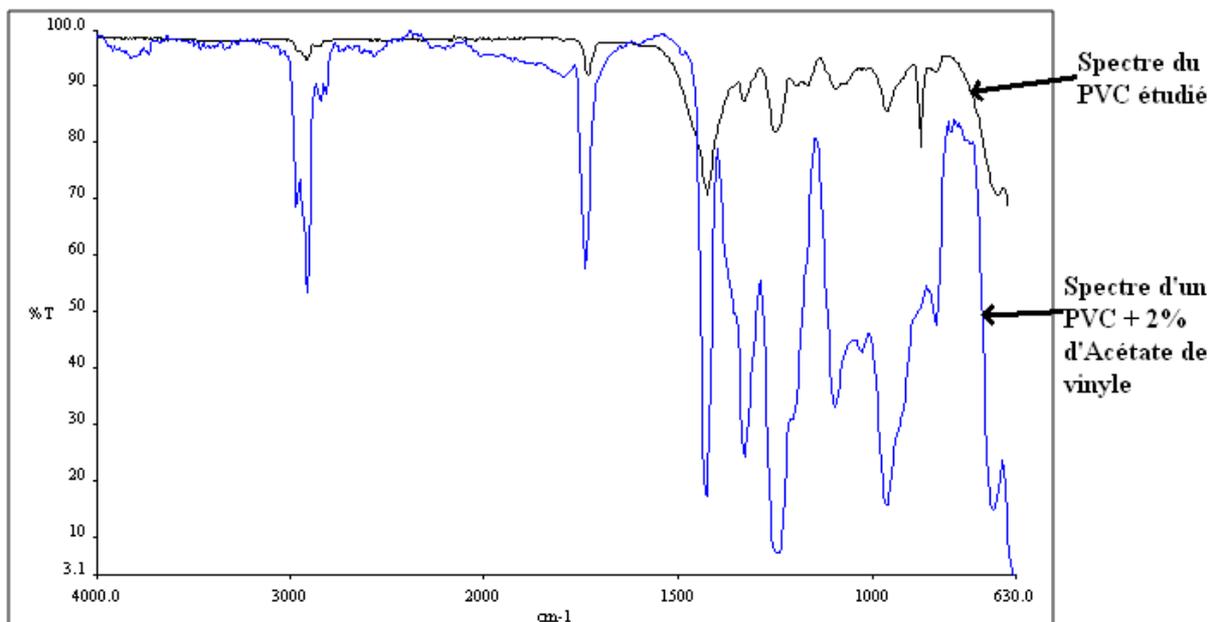


Figure IV-3 : Spectre comparatif entre le PVC étudié et un PVC contenant 2% d'Acétate de vinyle.

II- Analyse par DMA

La détermination des propriétés et caractéristiques du matériau est nécessaire pour se fixer sur son comportement dans un environnement donné sous les conditions d'application.

Pour des observations plus fines des relaxations passant de la phase vitreuse, nous avons effectué un essai de traction-compression. La Figure IV-4 représente une photographie du DMA en mode traction-compression [38].



Figure IV-4 : DMA en mode traction compression [38].

En plus de la compréhension du comportement de notre matériau sous l'effet de la température, cette courbe (figure IV-5) nous permet de déterminer **la température de transition T_g** « Phase vitreuse-phase visqueuse. En effet, au voisinage de 81°C on note une relaxation attribuée à cette transition exprimée par une légère augmentation de la tangente δ (apparition de ventre) qui s'accompagne de la diminution du module de conservation E' .

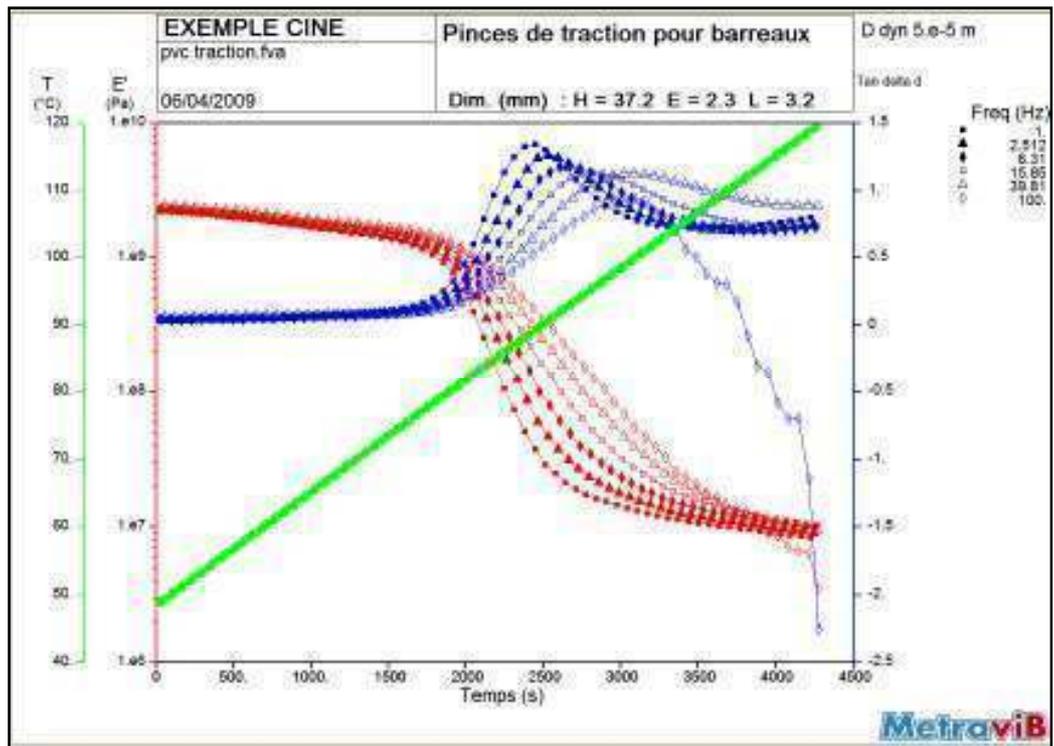


Figure IV-5 : Courbe d'amortissement et variation du module de conservation en fonction du temps et de la température pour 5 fréquences de sollicitation.

D'autres propriétés peuvent être aussi déterminées suite à cette analyse telles que K , E' , ...etc. (voir annexe A).

III- Comportement mécanique

Essai de traction

L'essai de traction du PVC rigide à température ambiante, nous a donné la courbe représentée sur la figure IV-6

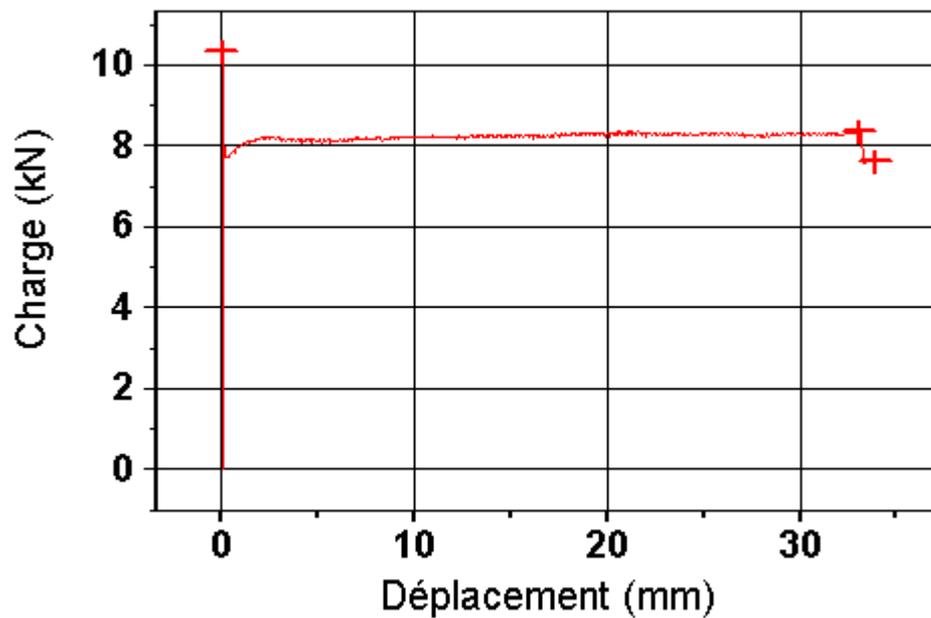


Figure IV-6: Comportement en traction du PVC rigide.

Du point de vue comportement mécanique, nous avons obtenu une rupture sous une charge d'environ 83 daN et un déplacement de 30 mm.

Les caractéristiques principales de notre matériau sont réunies dans le tableau IV-1.

F_r (daN)	83
σ_r (MPa)	7,22
ε (%)	3

Tableau IV-1 : Propriétés en traction du PVC rigide.

Ainsi, les valeurs obtenues correspondent bien à celles proposées par la bibliographie [16].

Aussi, on aurait pu déterminer d'autres propriétés mécaniques, tel que le module d'Young si les conditions expérimentales étaient favorables.

Essai de dureté

L'essai de dureté shore A a été effectué sur les deux faces de l'éprouvette montrées sur la figure IV-7

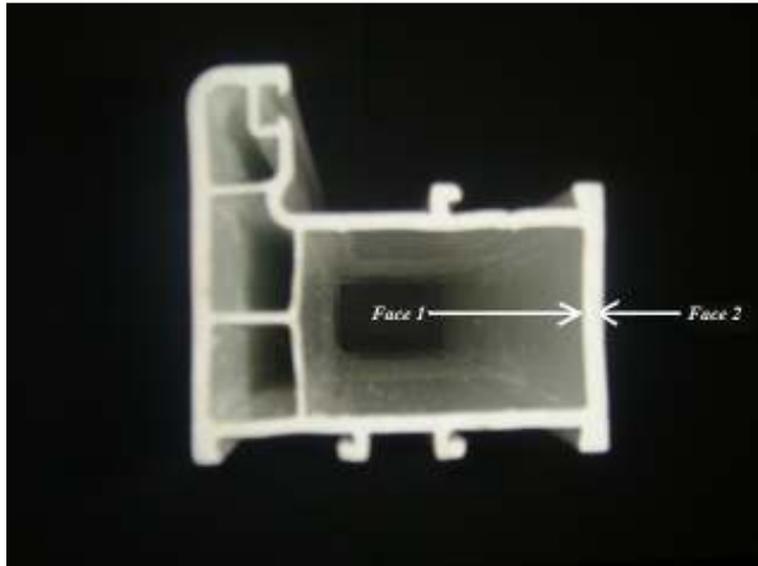


Figure IV-7 : Photographie représentant les deux faces de l'éprouvette.

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau IV-2 :

	Face 1	Face 2
Essai n°1	100	97
Essai n°2	100	96
Essai n°3	97	91
Essai n°4	99	95
Essai n°5	98	94
Moyenne	98,8	94,6

Tableau IV-2 : Résultats de l'essai de dureté shore A sur les faces 1 et 2.

La face à prendre en considération est la face 2, c'est-à-dire, la face extérieure. Dans ce cas, il est recommandé d'effectuer un essai shore D pour ce type de PVC, mais nos valeurs obtenues en essai A correspondent bien à la réalité.

CONCLUSION GENERALE

Si le Bâtiment constitue le principal marché du PVC, c'est avec la fenêtre, son domaine de prédilection, qu'il a acquis ses lettres de noblesse.

Ce matériau répond en effet aux exigences de sécurité les plus sévères des applications de construction du BTP, notamment en termes de résistance et de propagation du feu.

Précisons enfin que son innocuité et son inertie vis-à-vis de l'environnement en font un matériau parfaitement valorisable en fin de vie dans le domaine du BTP.

L'objectif de ce mémoire est de se familiariser avec un matériau PVC et d'étudier les propriétés d'un profilé lors de son exploitation à différentes températures. Ce dernier est utilisé dans la menuiserie PVC. Notre étude porte sur quatre aspects dont les plus importants sont la spectroscopie par infrarouge et l'analyse dynamique thermomécanique.

L'analyse spectrométrique a montré que notre PVC contient 2% d'acétate de vinyle, ce qui nous mène à supposer que le matériau utilisé est un homopolymère de PVC pur fabriqué soit par le procédé en suspension ou en masse, qui ne peut à lui seul permettre d'atteindre l'objectif, à savoir les propriétés nécessaires à ce genre d'application. En lui ajoutant l'acétate de vinyle (agent renforçant) le matériau retrouve les bonnes propriétés adéquates.

L'analyse dynamique thermomécanique a montré aussi que le matériau étudié a une température de transition vitreuse assez haute en le comparant au PVC brut.

L'essai de traction réalisé nous a permis de déterminer les propriétés mécaniques de notre matériau et en particulier la contrainte à la rupture.

Aussi, la dureté de notre matériau est assez suffisante pour l'application dans le domaine de la menuiserie PVC.

A noter que toutes nos éprouvettes testées, ont été découpées dans le sens de l'extrusion, c'est-à-dire, suivant la longueur des profilés.

La connaissance de ces différentes propriétés nous aidera dans la conception de la filière qui nous permettra d'assurer la bonne qualité des profilés à fabriquer.

Bibliographie

- [1] Zdenek HRUSKA & Patrice GESNET - Polychlorure de vinyle (AM 3 325). Techniques de l'ingénieur, 2008.
- [2] Olivier BEDIOT & Hubert LAGIER - Fenêtre en PVC (AM 3622). Techniques de l'ingénieur, 2008.
- [3] www.belgochlor.be
- [4] R. De terre et G. Foyer - Introduction aux matériaux polymères. Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1997.
- [5] www.Wikipédia.fr/polymère
- [6] ALAIN BOUDET - Voyage au cœur de la matière plastique. CNRS édition, 2005.
- [7] A. Blaga - Les plastiques thermodurcissables. Plastics Encyclopedia. New York, 1975.
- [8] www-ipst.u-strasbg.fr/cours/matériaux-composites/tdm
- [9] M. Chatain - Matériaux composites : Présentation générale (AM 5000). Technique de l'ingénieur, 2008.
- [10] Cours sur les élastomères - Department of polymer science. University of Southern Mississippi, 1995.
- [11] C.A. Naudin, C. Clozza - Charges (AM 3220). Techniques de l'ingénieur, 2008
- [12] OUAHMED Salah - Etude de l'influence de la teneur en plastifiant sur le phénomène de la migration spécifique, 2001. Ecole militaire polytechnique, thèse de magister.
- [13] J. Bost - Les matières plastiques. TOME1 : Chimie et applications. Technique et Document Lavoisier, Paris, 1982.
- [14] Abdelmalik BEDDA - Etude de la relation structure-propriétés des mélanges PVC-PMMA, 1999. Ecole militaire polytechnique, thèse de magister.
- [15] MECHRAOUI Ahmed - Etude des propriétés des mélanges PVC-ABS, 1999. Ecole militaire polytechnique, thèse de magister.
- [16] www.b-a-plast.com/PropPVCvaPlast.pdf
- [17] K. F. Heinisch - Dictionary of rubbers. Applied Science publishers, London, 1974.
- [18] M. Reyne - Les plastiques : Polymères, Transformation et applications. Ed. Hermes, Paris, 1991.
- [19] L. Carette - Adjuvants des plastiques (AM 3232). Techniques de l'ingénieur, Paris, 1992.

- [20] M. Reyne - L'utilisation industrielle des plastiques. Edition de l'usine nouvelle, Paris, 1982.
- [21] D. R. Paul et S. Newman - Polymer blends, Vol. 1. Academic Press, Inc, New York, 1978.
- [22] OWEN (E.-D.) - Degradation and stabilization of PVC. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1984.
- [23] CARETTE (L.) - Stabilisants (AM 3 232). Techniques de l'ingénieur, 1992.
- [24] CARETTE (L.) - Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs (AM 3 236). Techniques de l'ingénieur, 1993.
- [25] VERRIER (P.) - Plastifiants (AM 3 231). Techniques de l'ingénieur, 1992.
- [26] NAUDIN (C.-A.) et CLOZZA (C.) - Charges (AM 3 220). Techniques de l'ingénieur, 1987.
- [27] DEFOSSE (R.) - Colorants et pigments (AM 3 233). Techniques de l'ingénieur, 1991.
- [28] J-P.TROTIGNON, J.VERDU, M.PIPERAUD - Précis de matières plastiques- structures- propriétés mise en œuvre et normalisation. 4^e édition-NATHAN, 1989.
- [29] N. YOUSFI – Elaboration d'un logiciel pour la conception des filières plates, 1990. Ecole nationale polytechnique, thèse d'ingénieur.
- [30] Belaabed belkacem - Etude des effets de la miscibilité sur la stabilité thermique des mélanges PVC/PMMA, 2001. Ecole militaire polytechnique, thèse de magister.
- [31] MOUSSAOUI Yacine - Modification chimique de PVC et étude des propriétés du mélange PVC-Polybutadiène, 2003. Ecole militaire polytechnique, thèse de magister.
- [32] Catalogue forming ideas - Extrusion de profilé de fenêtre et bâtiment. Bottenfeld extrusionstechnik, 2008
- [33] A. OUNIS & M. MOULERICHE - Elaboration d'un logiciel pour la conception des filières d'extrusion des tubes, 1989. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, thèse d'ingénieur.
- [34] AVENAS-SERGENT-AGASSANT - La mise en forme des matières plastiques. Technique et document LAVOISIER, 1996.
- [35] B. VERGNES - Calcul des écoulements de polymères fondus dans les filières d'extrusion, 1985.
- [36] W.MICHAELLI : Filières d'extrusion. PMP édition.
- [37] B. VERGNES & S. PUISSANT – Extrusion (AM 3 650). Techniques de l'ingénieur, 2008.

- [38] Manuel d'utilisation du DMA-50N. 01db-Metravib.
- [39] Recommandation ISO. R 527 - Détermination des caractéristiques en traction, 1966.
- [40] Norme française NFT 51-109 - Détermination de La dureté Shore A Ou D, 1981.
- [41] J. L. Koenig - Spectroscopy of polymers. American Chemical Society, Washington, 1992.
- [42] F. S. Johnston - Fourier transform infrared. Ellis Harwood Edition, New-York, 1991.
- [43] VICENT DALMEYDA - cours de spectroscopie-démarche IR : www.chez.com
- [44] HEVIN P.MENARD - dynamic mechanical analysis. Second édition, 2008.
- [45] Christophe le clerc - mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques, 2006.
- [46] M. O. W. Richardson - Polymer engineering composites. Materials Science Series. Applied Science publishers, London, 1977.
- [47] H. Zedira & N. Lahbari - Resistance des matériaux, Tome 1. OPU, 1993.
- [48] Norme ISO 37 - Détermination des caractéristiques en traction, 1994.
- [49] Basil D. Favis - Polymères industriels propriétés et fabrication : cours photocopié. Département plastique, Université de Québec, 1993.
- [50] www.checkline.com/shore_durometer/Durometer%20Technical%20Information
- [51] www.ttequip.com/KnowledgeLibrary/TechPageShoreDurometerConversionChart
- [52] www.lpas.epfl.ch/lidar/didactic/StudentLaboratory/TP2_Spectro_UV_VIS

Nomenclature

PE : Polyéthylène.

PP : Polypropylène.

PB : Polybutadiène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PS : Polystyrène.

PMMA : Polymétacrylate de méthyle.

PTFE : Polytetrafluoréthylène.

PA6 : Polyamide 6.

PA 6-6 : Polyamide 6-6.

PC : polycarbonate.

PVDC : Polychlorure de vinylidène.

PVAL : Polyalcool vinylique.

PBTP : Polytéréphtalate de butylène.

HDPE : Polyéthylène haute densité.

LLDPE : Polyéthylène linéaire basse densité.

LDPE : Polyéthylène basse densité.

ABS : Acrylonitrile-Butadiène-Styrène.

Annexe A

Freq Hz	Temps s	T °C	t def dyn sans	K N/m	d k -	E Pa	E' Pa	E'' Pa	Tan delta d sans
1	0	48.95	0.00134495	427451	2.19035	2.23E+09	2.23E+09	8.53E+07	0.0382475
1	66	49.55	0.00135158	424266	2.18215	2.22E+09	2.21E+09	8.44E+07	0.0381041
1	132	50.7	0.0013548	419209	2.24173	2.19E+09	2.19E+09	8.56E+07	0.0391456
1	198	51.85	0.00135228	413939	2.30068	2.16E+09	2.16E+09	8.68E+07	0.0401761
1	264	52.9	0.00135388	407848	2.37177	2.13E+09	2.13E+09	8.81E+07	0.0414189
1	330	54.05	0.00135392	401398	2.45514	2.10E+09	2.09E+09	8.98E+07	0.0428765
1	396	55.15	0.00135316	394898	2.53296	2.06E+09	2.06E+09	9.11E+07	0.0442374
1	462	56.25	0.00135491	387888	2.62893	2.03E+09	2.02E+09	9.29E+07	0.0459157
1	528	57.3	0.00135511	380619	2.72616	1.99E+09	1.99E+09	9.45E+07	0.0476164
1	594	58.45	0.00135693	372695	2.84968	1.95E+09	1.94E+09	9.68E+07	0.0497774
1	660	59.55	0.00135575	364827	2.9848	1.91E+09	1.90E+09	9.92E+07	0.0521418
1	726	60.65	0.00135908	356030	3.1461	1.86E+09	1.86E+09	1.02E+08	0.0549651
1	792	61.75	0.00135642	347536	3.32864	1.81E+09	1.81E+09	1.05E+08	0.0581612
1	858	62.85	0.001357	339106	3.52378	1.77E+09	1.77E+09	1.09E+08	0.0615791
1	924	63.95	0.00135583	331028	3.71178	1.73E+09	1.73E+09	1.12E+08	0.0648736
1	990	65.05	0.00135485	323411	3.91424	1.69E+09	1.68E+09	1.15E+08	0.0684228
1	1056	66.2	0.00135331	316578	4.10546	1.65E+09	1.65E+09	1.18E+08	0.0717767
1	1122	67.25	0.00135413	309907	4.31455	1.62E+09	1.61E+09	1.22E+08	0.0754458
1	1188	68.35	0.00135693	302932	4.57066	1.58E+09	1.58E+09	1.26E+08	0.0799427
1	1254	69.4	0.00135704	295787	4.84496	1.54E+09	1.54E+09	1.30E+08	0.0847626
1	1320	70.5	0.00135613	288860	5.1595	1.51E+09	1.50E+09	1.36E+08	0.0902946
1	1386	71.65	0.00135815	281620	5.49729	1.47E+09	1.46E+09	1.41E+08	0.0962413
1	1452	72.75	0.00136294	273346	5.92677	1.43E+09	1.42E+09	1.47E+08	0.103812
1	1518	73.8	0.00136599	264053	6.44658	1.38E+09	1.37E+09	1.55E+08	0.112991
1	1584	74.9	0.0013703	253459	7.16043	1.32E+09	1.31E+09	1.65E+08	0.125628
1	1650	76.05	0.00137885	240831	8.10276	1.26E+09	1.25E+09	1.77E+08	0.14237
1	1716	77.1	0.00138817	225847	9.3848	1.18E+09	1.16E+09	1.92E+08	0.165276
1	1782	78.25	0.0014092	206824	11.2922	1.08E+09	1.06E+09	2.11E+08	0.199678
1	1848	79.35	0.0014392	182677	14.1548	9.54E+08	9.25E+08	2.33E+08	0.252199
1	1914	80.4	0.0014695	154277	18.1992	8.06E+08	7.65E+08	2.52E+08	0.328768
1	1980	81.5	0.00154108	120263	24.2067	6.28E+08	5.73E+08	2.58E+08	0.449558
1	2046	82.7	0.00152704	89260.7	30.9836	4.66E+08	4.00E+08	2.40E+08	0.600472
1	2112	83.7	0.00154533	62502.6	38.1378	3.26E+08	2.57E+08	2.02E+08	0.785165
1	2178	84.85	0.00144904	44033.5	43.9854	2.30E+08	1.65E+08	1.60E+08	0.965196
1	2244	85.95	0.00142734	30729.3	48.5581	1.60E+08	1.06E+08	1.20E+08	1.13261
1	2310	87.05	0.00131804	22657.6	51.2884	1.18E+08	7.40E+07	9.23E+07	1.24769
1	2376	88.15	0.00140865	16103.7	53.0313	8.41E+07	5.06E+07	6.72E+07	1.32855
1	2442	89.25	0.00128849	11990.9	53.3249	6.26E+07	3.74E+07	5.02E+07	1.34282
1	2508	90.35	0.0012808	9109.87	52.5351	4.76E+07	2.89E+07	3.78E+07	1.30488
1	2574	91.45	0.00120671	7581.98	51.1639	3.96E+07	2.48E+07	3.08E+07	1.24214
1	2640	92.55	0.00129314	6256.87	49.336	3.27E+07	2.13E+07	2.48E+07	1.16408
1	2706	93.65	0.00125011	5417.33	47.2774	2.83E+07	1.92E+07	2.08E+07	1.08283
1	2772	94.75	0.0012832	4725.55	45.2428	2.47E+07	1.74E+07	1.75E+07	1.00851
1	2838	95.85	0.00126305	4278.22	43.2434	2.23E+07	1.63E+07	1.53E+07	0.940488
1	2904	96.95	0.00128039	3959.89	41.682	2.07E+07	1.54E+07	1.38E+07	0.890405
1	2970	98.05	0.0013055	3658.24	40.1131	1.91E+07	1.46E+07	1.23E+07	0.842469
1	3036	99.15	0.0013061	3383.13	38.8823	1.77E+07	1.38E+07	1.11E+07	0.806387
1	3102	100.3	0.00129011	3200.7	37.7303	1.67E+07	1.32E+07	1.02E+07	0.773733
1	3168	101.4	0.00131236	3035.86	37.0418	1.59E+07	1.27E+07	9.55E+06	0.754699
1	3234	102.4	0.00131802	2886.85	36.4857	1.51E+07	1.21E+07	8.96E+06	0.739575
1	3300	103.6	0.00131741	2752.07	36.2545	1.44E+07	1.16E+07	8.50E+06	0.733351

1	3366	104.7	0.00131162	2670.88	36.1243	1.39E+07	1.13E+07	8.22E+06	0.729862
1	3432	105.8	0.00132575	2598.57	36.0451	1.36E+07	1.10E+07	7.99E+06	0.727746
1	3498	106.8	0.00132705	2541.75	36.16	1.33E+07	1.07E+07	7.83E+06	0.730817
1	3564	108	0.00133498	2479.28	36.2409	1.29E+07	1.04E+07	7.65E+06	0.732985
1	3630	109	0.00133599	2392.17	36.1697	1.25E+07	1.01E+07	7.37E+06	0.731078
1	3696	110.1	0.00131133	2372.51	36.0184	1.24E+07	1.00E+07	7.29E+06	0.727034
1	3762	111.2	0.00134776	2311.45	36.2197	1.21E+07	9.74E+06	7.13E+06	0.732417
1	3828	112.4	0.00132589	2271.67	35.8787	1.19E+07	9.61E+06	6.95E+06	0.723314
1	3894	113.5	0.00134089	2222.55	36.7672	1.16E+07	9.30E+06	6.95E+06	0.747203
1	3960	114.6	0.0013345	2178.43	37.0652	1.14E+07	9.08E+06	6.86E+06	0.75534
1	4026	115.7	0.00132768	2162.81	37.338	1.13E+07	8.98E+06	6.85E+06	0.762844
1	4092	116.8	0.00134741	2109.15	37.8315	1.10E+07	8.70E+06	6.76E+06	0.776561
1	4158	117.8	0.00132952	2089.73	38.1279	1.09E+07	8.58E+06	6.74E+06	0.784888
1	4224	118.9	0.00134697	2046.46	38.5538	1.07E+07	8.36E+06	6.66E+06	0.796971

Freq Hz	Temps s	T - C	t def dyn sans	K N/m	d k -	E Pa	E' Pa	E'' Pa	Tan delta d sans
2.5	18	48.9	0.00133628	434073	2.21317	2.27E+09	2.27E+09	8.75E+07	0.0386464
2.5	84	49.9	0.00135409	429612	2.24014	2.24E+09	2.24E+09	8.77E+07	0.0391177
2.5	150	51	0.0013516	424738	2.28616	2.22E+09	2.22E+09	8.85E+07	0.0399221
2.5	216	52.1	0.0013519	419420	2.34017	2.19E+09	2.19E+09	8.94E+07	0.0408664
2.5	282	53.2	0.00135342	413313	2.40695	2.16E+09	2.16E+09	9.06E+07	0.042034
2.5	348	54.35	0.00135235	407130	2.47815	2.13E+09	2.12E+09	9.19E+07	0.0432789
2.5	414	55.4	0.00135338	400616	2.55423	2.09E+09	2.09E+09	9.32E+07	0.0446093
2.5	480	56.55	0.00135389	393750	2.63713	2.06E+09	2.05E+09	9.46E+07	0.0460591
2.5	546	57.65	0.0013554	386290	2.72505	2.02E+09	2.02E+09	9.59E+07	0.0475971
2.5	612	58.75	0.00135575	378553	2.83082	1.98E+09	1.97E+09	9.76E+07	0.0494473
2.5	678	59.85	0.00135431	370932	2.9383	1.94E+09	1.93E+09	9.93E+07	0.0513281
2.5	744	60.95	0.00135806	362441	3.07299	1.89E+09	1.89E+09	1.01E+08	0.0536852
2.5	810	62.05	0.00135509	354338	3.21278	1.85E+09	1.85E+09	1.04E+08	0.0561325
2.5	876	63.15	0.00135586	346152	3.36233	1.81E+09	1.80E+09	1.06E+08	0.0587512
2.5	942	64.25	0.0013547	338381	3.52024	1.77E+09	1.76E+09	1.09E+08	0.0615172
2.5	1008	65.35	0.00135294	331282	3.66846	1.73E+09	1.73E+09	1.11E+08	0.0641143
2.5	1074	66.5	0.0013513	324974	3.80461	1.70E+09	1.69E+09	1.13E+08	0.0665007
2.5	1140	67.55	0.00135461	318405	3.97382	1.66E+09	1.66E+09	1.15E+08	0.0694677
2.5	1206	68.65	0.00135596	311521	4.17469	1.63E+09	1.62E+09	1.18E+08	0.0729913
2.5	1272	69.75	0.00135459	304885	4.39521	1.59E+09	1.59E+09	1.22E+08	0.0768617
2.5	1338	70.85	0.00135253	298778	4.61183	1.56E+09	1.56E+09	1.25E+08	0.0806659
2.5	1404	71.95	0.0013595	291584	4.88667	1.52E+09	1.52E+09	1.30E+08	0.0854959
2.5	1470	73.05	0.00136001	283730	5.2232	1.48E+09	1.48E+09	1.35E+08	0.0914154
2.5	1536	74.1	0.0013686	273874	5.70221	1.43E+09	1.42E+09	1.42E+08	0.0998522
2.5	1602	75.2	0.00136057	264670	6.21415	1.38E+09	1.37E+09	1.50E+08	0.108885
2.5	1668	76.35	0.00137784	252405	7.00492	1.32E+09	1.31E+09	1.61E+08	0.122872
2.5	1734	77.45	0.00138029	238567	8.03588	1.25E+09	1.23E+09	1.74E+08	0.14118
2.5	1800	78.55	0.00140036	220745	9.58999	1.15E+09	1.14E+09	1.92E+08	0.168958
2.5	1866	79.65	0.00142121	198553	11.8937	1.04E+09	1.01E+09	2.14E+08	0.210618
2.5	1932	80.7	0.0014534	171272	15.2959	8.94E+08	8.63E+08	2.36E+08	0.273493
2.5	1998	81.8	0.0014846	140454	20.0332	7.33E+08	6.89E+08	2.51E+08	0.364628
2.5	2064	82.95	0.00149643	110025	25.7644	5.75E+08	5.17E+08	2.50E+08	0.482652
2.5	2130	84.05	0.00152678	80990.9	32.4483	4.23E+08	3.57E+08	2.27E+08	0.635803
2.5	2196	85.15	0.00141508	61252.8	37.8568	3.20E+08	2.53E+08	1.96E+08	0.777269
2.5	2262	86.25	0.00144721	45353	42.7272	2.37E+08	1.74E+08	1.61E+08	0.923653
2.5	2328	87.35	0.00138295	34370.3	46.3077	1.79E+08	1.24E+08	1.30E+08	1.04672
2.5	2394	88.4	0.0014158	25637.9	49.1544	1.34E+08	8.76E+07	1.01E+08	1.15665

2.5	2460	89.5	0.00142822	18448	51.159	9.63E+07	6.04E+07	7.50E+07	1.24193
2.5	2526	90.65	0.00126805	14345.4	51.5687	7.49E+07	4.66E+07	5.87E+07	1.26027
2.5	2592	91.75	0.00128791	11532.1	51.2075	6.02E+07	3.77E+07	4.69E+07	1.24408
2.5	2658	92.85	0.00130508	9425.54	50.2545	4.92E+07	3.15E+07	3.78E+07	1.20256
2.5	2724	93.9	0.00130265	7839.58	48.9172	4.09E+07	2.69E+07	3.09E+07	1.14702
2.5	2790	95.05	0.00129595	6617.63	47.2595	3.46E+07	2.35E+07	2.54E+07	1.08215
2.5	2856	96.15	0.00126827	5815.49	45.5437	3.04E+07	2.13E+07	2.17E+07	1.01916
2.5	2922	97.25	0.00129178	5157.13	43.8261	2.69E+07	1.94E+07	1.86E+07	0.959841
2.5	2988	98.35	0.00129731	4605.18	42.1586	2.40E+07	1.78E+07	1.61E+07	0.905429
2.5	3054	99.45	0.00128729	4208.88	40.7897	2.20E+07	1.66E+07	1.44E+07	0.862862
2.5	3120	100.6	0.00129686	3876.18	39.4031	2.02E+07	1.56E+07	1.28E+07	0.8215
2.5	3186	101.7	0.00129796	3604.9	38.347	1.88E+07	1.48E+07	1.17E+07	0.791084
2.5	3252	102.7	0.00131351	3341.45	37.4935	1.74E+07	1.38E+07	1.06E+07	0.767148
2.5	3318	103.9	0.00130079	3163.96	37.0037	1.65E+07	1.32E+07	9.94E+06	0.753656
2.5	3384	105	0.00130578	3019.7	36.4834	1.58E+07	1.27E+07	9.38E+06	0.739514
2.5	3450	106	0.00131108	2924.64	35.9712	1.53E+07	1.24E+07	8.97E+06	0.725775
2.5	3516	107.2	0.00133089	2815.76	35.607	1.47E+07	1.20E+07	8.56E+06	0.716114
2.5	3582	108.3	0.00132458	2710.41	35.3917	1.42E+07	1.15E+07	8.20E+06	0.710446
2.5	3648	109.4	0.00131756	2638.93	35.4021	1.38E+07	1.12E+07	7.98E+06	0.710718
2.5	3714	110.5	0.00132631	2589.8	35.1474	1.35E+07	1.11E+07	7.79E+06	0.704048
2.5	3780	111.6	0.00133922	2508.73	35.4353	1.31E+07	1.07E+07	7.60E+06	0.711591
2.5	3846	112.7	0.00132649	2463.44	35.4567	1.29E+07	1.05E+07	7.46E+06	0.712153
2.5	3912	113.7	0.00133497	2396.17	35.4346	1.25E+07	1.02E+07	7.25E+06	0.711572
2.5	3978	114.9	0.00133197	2334.58	35.6515	1.22E+07	9.91E+06	7.11E+06	0.71729
2.5	4044	115.9	0.00132868	2306.27	36.0394	1.20E+07	9.74E+06	7.09E+06	0.727594
2.5	4110	117	0.00134001	2258.63	36.2936	1.18E+07	9.51E+06	6.98E+06	0.734401
2.5	4176	118.1	0.00133083	2226.35	36.5253	1.16E+07	9.34E+06	6.92E+06	0.740643
2.5	4242	119.2	0.00134223	2181.37	36.8562	1.14E+07	9.11E+06	6.83E+06	0.749626

Freq Hz	Temps s	T °C	t def dyn sans	K N/m	d k -	E Pa	E' Pa	E'' Pa	Tan delta d sans
6.3	30	49	0.00133709	440334	2.26357	2.30E+09	2.30E+09	9.08E+07	0.0395272
6.3	96	50.15	0.00135368	435854	2.3082	2.28E+09	2.27E+09	9.17E+07	0.0403075
6.3	162	51.2	0.00135164	430800	2.34427	2.25E+09	2.25E+09	9.20E+07	0.0409382
6.3	228	52.3	0.00135027	425620	2.39562	2.22E+09	2.22E+09	9.29E+07	0.0418358
6.3	294	53.4	0.00135265	419541	2.45617	2.19E+09	2.19E+09	9.39E+07	0.0428945
6.3	360	54.55	0.00135082	413579	2.51647	2.16E+09	2.16E+09	9.48E+07	0.0439489
6.3	426	55.6	0.00135312	406895	2.58449	2.12E+09	2.12E+09	9.58E+07	0.0451385
6.3	492	56.75	0.00135221	400167	2.65635	2.09E+09	2.09E+09	9.69E+07	0.0463954
6.3	558	57.85	0.00135459	392677	2.7426	2.05E+09	2.05E+09	9.81E+07	0.047904
6.3	624	58.95	0.00135274	385272	2.83659	2.01E+09	2.01E+09	9.96E+07	0.0495484
6.3	690	60.05	0.00135379	377712	2.93171	1.97E+09	1.97E+09	1.01E+08	0.0512126
6.3	756	61.15	0.00135628	369333	3.04802	1.93E+09	1.93E+09	1.03E+08	0.0532482
6.3	822	62.3	0.00135319	361359	3.16571	1.89E+09	1.88E+09	1.04E+08	0.0553084
6.3	888	63.35	0.00135401	353430	3.28857	1.85E+09	1.84E+09	1.06E+08	0.0574594
6.3	954	64.45	0.00135161	346151	3.41146	1.81E+09	1.80E+09	1.08E+08	0.0596116
6.3	1020	65.6	0.00135135	339356	3.52578	1.77E+09	1.77E+09	1.09E+08	0.0616143
6.3	1086	66.65	0.00135033	333155	3.62869	1.74E+09	1.74E+09	1.10E+08	0.0634175
6.3	1152	67.75	0.00135329	326670	3.77135	1.71E+09	1.70E+09	1.12E+08	0.0659178
6.3	1218	68.9	0.00135344	320066	3.93233	1.67E+09	1.67E+09	1.15E+08	0.0687401
6.3	1284	70	0.00135121	313980	4.09153	1.64E+09	1.64E+09	1.17E+08	0.0715323
6.3	1350	71.05	0.00135215	308000	4.25892	1.61E+09	1.60E+09	1.19E+08	0.0744694
6.3	1416	72.15	0.00135625	301244	4.47353	1.57E+09	1.57E+09	1.23E+08	0.0782369
6.3	1482	73.25	0.00135817	293694	4.74287	1.53E+09	1.53E+09	1.27E+08	0.0829683

6.3	1548	74.4	0.00136488	284271	5.12624	1.48E+09	1.48E+09	1.33E+08	0.0897093
6.3	1614	75.5	0.00135775	275373	5.53643	1.44E+09	1.43E+09	1.39E+08	0.0969307
6.3	1680	76.6	0.00137255	263781	6.16512	1.38E+09	1.37E+09	1.48E+08	0.108019
6.3	1746	77.7	0.00137285	250873	6.99899	1.31E+09	1.30E+09	1.60E+08	0.122767
6.3	1812	78.8	0.00139027	234271	8.26613	1.22E+09	1.21E+09	1.76E+08	0.14528
6.3	1878	79.85	0.00140311	214075	10.096	1.12E+09	1.10E+09	1.96E+08	0.178055
6.3	1944	81	0.00142602	189437	12.7804	9.89E+08	9.65E+08	2.19E+08	0.226835
6.3	2010	82	0.00145797	160160	16.6696	8.36E+08	8.01E+08	2.40E+08	0.299437
6.3	2076	83.2	0.00143605	132781	21.0933	6.93E+08	6.47E+08	2.50E+08	0.385734
6.3	2142	84.25	0.00150315	102855	26.9475	5.37E+08	4.79E+08	2.43E+08	0.508373
6.3	2208	85.35	0.0013772	82515.1	31.56	4.31E+08	3.67E+08	2.26E+08	0.614243
6.3	2274	86.5	0.00147898	62390.7	36.8643	3.26E+08	2.61E+08	1.95E+08	0.749848
6.3	2340	87.55	0.00134666	49723.2	40.5286	2.60E+08	1.97E+08	1.69E+08	0.854945
6.3	2406	88.6	0.00142314	38466.4	43.9966	2.01E+08	1.45E+08	1.40E+08	0.965575
6.3	2472	89.75	0.00147117	28080.4	47.292	1.47E+08	9.95E+07	1.08E+08	1.08339
6.3	2538	90.9	0.00123707	22945	48.5382	1.20E+08	7.93E+07	8.98E+07	1.13181
6.3	2604	91.95	0.00140532	17873.6	49.5848	9.33E+07	6.05E+07	7.11E+07	1.17436
6.3	2670	93.05	0.00131216	14558	49.7235	7.60E+07	4.91E+07	5.80E+07	1.18014
6.3	2736	94.15	0.00135323	11695.4	49.3684	6.11E+07	3.98E+07	4.64E+07	1.16542
6.3	2802	95.3	0.00127261	9949.82	48.5454	5.20E+07	3.44E+07	3.89E+07	1.1321
6.3	2868	96.35	0.0013301	8408.68	47.4808	4.39E+07	2.97E+07	3.24E+07	1.09057
6.3	2934	97.45	0.00131343	7207.44	46.145	3.76E+07	2.61E+07	2.71E+07	1.04079
6.3	3000	98.6	0.00131014	6213.29	44.6403	3.24E+07	2.31E+07	2.28E+07	0.987523
6.3	3066	99.65	0.00127752	5564.18	43.2731	2.91E+07	2.12E+07	1.99E+07	0.941467
6.3	3132	100.8	0.00131643	4934.26	41.8468	2.58E+07	1.92E+07	1.72E+07	0.895575
6.3	3198	101.9	0.00128561	4500.78	40.6607	2.35E+07	1.78E+07	1.53E+07	0.858942
6.3	3264	103	0.00130965	4085.8	39.5829	2.13E+07	1.64E+07	1.36E+07	0.826768
6.3	3330	104.1	0.00129406	3784.54	38.5443	1.98E+07	1.55E+07	1.23E+07	0.7967
6.3	3396	105.2	0.00129983	3555.41	37.8678	1.86E+07	1.47E+07	1.14E+07	0.777577
6.3	3462	106.2	0.0013024	3393.79	37.1923	1.77E+07	1.41E+07	1.07E+07	0.758829
6.3	3528	107.4	0.00132244	3226.27	36.4838	1.68E+07	1.35E+07	1.00E+07	0.739523
6.3	3594	108.5	0.00132331	3056.2	36.0536	1.60E+07	1.29E+07	9.39E+06	0.727972
6.3	3660	109.7	0.00130663	2968.24	35.7238	1.55E+07	1.26E+07	9.05E+06	0.719202
6.3	3726	110.7	0.00132527	2872.78	35.3166	1.50E+07	1.22E+07	8.67E+06	0.708473
6.3	3792	111.9	0.00133078	2765.86	35.1425	1.44E+07	1.18E+07	8.31E+06	0.703921
6.3	3858	112.9	0.00132326	2694.81	35.1319	1.41E+07	1.15E+07	8.10E+06	0.703644
6.3	3924	113.9	0.00132715	2624.66	35.1031	1.37E+07	1.12E+07	7.88E+06	0.702892
6.3	3990	115.1	0.00133165	2555.26	35.2131	1.33E+07	1.09E+07	7.69E+06	0.705766
6.3	4056	116.1	0.0013342	2493.32	35.2566	1.30E+07	1.06E+07	7.52E+06	0.706903
6.3	4122	117.3	0.00132935	2438.4	35.4112	1.27E+07	1.04E+07	7.38E+06	0.710956
6.3	4188	118.4	0.00132906	2392.37	35.6489	1.25E+07	1.02E+07	7.28E+06	0.717221
6.3	4254	119.5	0.00133392	2352.33	35.962	1.23E+07	9.94E+06	7.21E+06	0.72553

Freq Hz	Temps s	T °C	t def dyn sans	K N/m	d k -	E Pa	E' Pa	E'' Pa	Tan delta d sans
16	38	49.1	0.00133879	447450	2.42487	2.34E+09	2.33E+09	9.89E+07	0.0423472
16	104	50.25	0.00135338	442877	2.45811	2.31E+09	2.31E+09	9.92E+07	0.0429285
16	170	51.35	0.00135034	437977	2.49486	2.29E+09	2.29E+09	9.96E+07	0.043571
16	236	52.45	0.00135066	432744	2.54377	2.26E+09	2.26E+09	1.00E+08	0.0444263
16	302	53.55	0.00135143	426931	2.60115	2.23E+09	2.23E+09	1.01E+08	0.0454299
16	368	54.65	0.0013514	420886	2.66455	2.20E+09	2.20E+09	1.02E+08	0.0465387
16	434	55.75	0.00135252	414255	2.72521	2.16E+09	2.16E+09	1.03E+08	0.0475997
16	500	56.9	0.0013517	407656	2.79315	2.13E+09	2.13E+09	1.04E+08	0.0487883
16	566	58	0.00135384	400311	2.87574	2.09E+09	2.09E+09	1.05E+08	0.0502334

16	632	59.05	0.00135284	392981	2.96355	2.05E+09	2.05E+09	1.06E+08	0.0517699
16	698	60.15	0.00135332	385419	3.04808	2.01E+09	2.01E+09	1.07E+08	0.0532493
16	764	61.25	0.00135522	377279	3.15056	1.97E+09	1.97E+09	1.08E+08	0.0550431
16	830	62.45	0.00135292	369487	3.25323	1.93E+09	1.93E+09	1.09E+08	0.0568407
16	896	63.5	0.00135335	361682	3.35598	1.89E+09	1.89E+09	1.11E+08	0.05864
16	962	64.55	0.00135043	354734	3.45721	1.85E+09	1.85E+09	1.12E+08	0.060413
16	1028	65.75	0.0013512	348104	3.55781	1.82E+09	1.81E+09	1.13E+08	0.0621755
16	1094	66.75	0.00135092	341808	3.64594	1.78E+09	1.78E+09	1.14E+08	0.0637198
16	1160	67.9	0.00135178	335568	3.76404	1.75E+09	1.75E+09	1.15E+08	0.0657895
16	1226	69.05	0.00135225	329339	3.89256	1.72E+09	1.72E+09	1.17E+08	0.0680426
16	1292	70.15	0.00135089	323469	4.02353	1.69E+09	1.69E+09	1.19E+08	0.0703395
16	1358	71.15	0.00135341	317270	4.16825	1.66E+09	1.65E+09	1.20E+08	0.0728784
16	1424	72.25	0.00135456	310683	4.33945	1.62E+09	1.62E+09	1.23E+08	0.0758828
16	1490	73.4	0.00135576	303640	4.54613	1.59E+09	1.58E+09	1.26E+08	0.0795119
16	1556	74.55	0.0013623	294979	4.83597	1.54E+09	1.53E+09	1.30E+08	0.0846046
16	1622	75.6	0.00135807	286309	5.16643	1.50E+09	1.49E+09	1.35E+08	0.0904165
16	1688	76.75	0.00136736	275731	5.65464	1.44E+09	1.43E+09	1.42E+08	0.0990138
16	1754	77.85	0.0013706	263608	6.32231	1.38E+09	1.37E+09	1.52E+08	0.110795
16	1820	78.95	0.00138757	247622	7.36413	1.29E+09	1.28E+09	1.66E+08	0.129241
16	1886	80	0.00139526	228642	8.8682	1.19E+09	1.18E+09	1.84E+08	0.156027
16	1952	81.1	0.00140166	207423	10.8509	1.08E+09	1.06E+09	2.04E+08	0.19168
16	2018	82.2	0.00145927	178399	14.1653	9.32E+08	9.03E+08	2.28E+08	0.252394
16	2084	83.35	0.00140176	153949	17.5523	8.04E+08	7.67E+08	2.42E+08	0.316302
16	2150	84.4	0.00148362	124897	22.3847	6.52E+08	6.03E+08	2.48E+08	0.411858
16	2216	85.45	0.00136987	104913	26.2003	5.48E+08	4.92E+08	2.42E+08	0.492067
16	2282	86.65	0.00148578	82605.6	31.1057	4.31E+08	3.69E+08	2.23E+08	0.603374
16	2348	87.7	0.00135747	68322.8	34.6779	3.57E+08	2.93E+08	2.03E+08	0.691862
16	2414	88.75	0.00144282	54592.3	38.4028	2.85E+08	2.23E+08	1.77E+08	0.79267
16	2480	89.9	0.001474	41890.1	42.1888	2.19E+08	1.62E+08	1.47E+08	0.906389
16	2546	91.05	0.00128965	35310.3	43.9823	1.84E+08	1.33E+08	1.28E+08	0.965093
16	2612	92.1	0.00149143	27568.6	46.2505	1.44E+08	9.96E+07	1.04E+08	1.04463
16	2678	93.2	0.0013635	22423.3	47.4995	1.17E+08	7.91E+07	8.63E+07	1.09129
16	2744	94.35	0.00139996	18250	48.2982	9.53E+07	6.34E+07	7.12E+07	1.12231
16	2810	95.45	0.00137448	15185.5	48.478	7.93E+07	5.26E+07	5.94E+07	1.12942
16	2876	96.5	0.00139804	12656.2	48.4067	6.61E+07	4.39E+07	4.94E+07	1.12659
16	2942	97.6	0.00140089	10643.8	47.929	5.56E+07	3.72E+07	4.13E+07	1.10785
16	3008	98.7	0.00142554	8925.34	47.2298	4.66E+07	3.17E+07	3.42E+07	1.08103
16	3074	99.75	0.00138154	7736.27	46.298	4.04E+07	2.79E+07	2.92E+07	1.04637
16	3140	101	0.00140526	6748.72	45.2852	3.52E+07	2.48E+07	2.50E+07	1.01
16	3206	102	0.00141033	5931.9	44.1819	3.10E+07	2.22E+07	2.16E+07	0.971842
16	3272	103.1	0.00141605	5237.67	43.1829	2.74E+07	1.99E+07	1.87E+07	0.9385
16	3338	104.3	0.0013941	4709.53	42.0816	2.46E+07	1.83E+07	1.65E+07	0.902986
16	3404	105.3	0.0013696	4350.35	41.1848	2.27E+07	1.71E+07	1.50E+07	0.874965
16	3470	106.4	0.00137095	4074.5	40.3206	2.13E+07	1.62E+07	1.38E+07	0.848679
16	3536	107.6	0.0013993	3784.11	39.4748	1.98E+07	1.53E+07	1.26E+07	0.823597
16	3602	108.7	0.0014032	3530.37	38.6781	1.84E+07	1.44E+07	1.15E+07	0.800523
16	3668	109.8	0.00135493	3376.7	38.0875	1.76E+07	1.39E+07	1.09E+07	0.783748
16	3734	110.8	0.00139366	3211.67	37.4976	1.68E+07	1.33E+07	1.02E+07	0.767261
16	3800	111.9	0.00138039	3055.44	37.173	1.60E+07	1.27E+07	9.64E+06	0.758298
16	3866	113	0.00137052	2933.16	36.6322	1.53E+07	1.23E+07	9.14E+06	0.743537
16	3932	114.1	0.0013832	2823.77	36.6103	1.47E+07	1.18E+07	8.79E+06	0.742944
16	3998	115.3	0.00137431	2724.24	36.526	1.42E+07	1.14E+07	8.47E+06	0.740663
16	4064	116.3	0.00136535	2645.95	36.293	1.38E+07	1.11E+07	8.18E+06	0.734384
16	4130	117.5	0.00137191	2571.5	36.4848	1.34E+07	1.08E+07	7.98E+06	0.73955

16	4196	118.6	0.00136838	2508.44	36.3847	1.31E+07	1.05E+07	7.77E+06	0.736851
16	4262	119.7	0.00137375	2458.46	36.5618	1.28E+07	1.03E+07	7.65E+06	0.741631
Freq Hz	Temps s	T °C	t def dyn sans	K N/m	d k -	E Pa	E' Pa	E'' Pa	Tan delta d sans
40	46	49.2	0.00133978	453033	2.65264	2.37E+09	2.36E+09	1.09E+08	0.0463304
40	112	50.35	0.00135263	448765	2.68279	2.34E+09	2.34E+09	1.10E+08	0.0468578
40	178	51.45	0.00135102	444049	2.71585	2.32E+09	2.32E+09	1.10E+08	0.0474361
40	244	52.55	0.00135199	438794	2.76023	2.29E+09	2.29E+09	1.10E+08	0.0482125
40	310	53.65	0.00135217	433070	2.81188	2.26E+09	2.26E+09	1.11E+08	0.0491161
40	376	54.75	0.00135208	427166	2.86663	2.23E+09	2.23E+09	1.12E+08	0.0500739
40	442	55.9	0.0013538	420585	2.94308	2.20E+09	2.19E+09	1.13E+08	0.0514117
40	508	57.05	0.00135177	414352	3.00395	2.16E+09	2.16E+09	1.13E+08	0.0524768
40	574	58.15	0.00135578	407027	3.08902	2.13E+09	2.12E+09	1.15E+08	0.0539658
40	640	59.2	0.00135381	399918	3.1683	2.09E+09	2.09E+09	1.15E+08	0.0553538
40	706	60.3	0.0013552	392351	3.25012	2.05E+09	2.05E+09	1.16E+08	0.0567862
40	772	61.4	0.00135628	384363	3.35344	2.01E+09	2.00E+09	1.17E+08	0.0585955
40	838	62.55	0.0013535	376894	3.44293	1.97E+09	1.96E+09	1.18E+08	0.0601629
40	904	63.65	0.00135542	369195	3.54071	1.93E+09	1.92E+09	1.19E+08	0.0618758
40	970	64.7	0.00135159	362521	3.62552	1.89E+09	1.89E+09	1.20E+08	0.0633618
40	1036	65.85	0.0013528	355997	3.70679	1.86E+09	1.86E+09	1.20E+08	0.064786
40	1102	66.9	0.00135305	349740	3.78634	1.83E+09	1.82E+09	1.21E+08	0.0661805
40	1168	68.05	0.00135289	343623	3.89236	1.79E+09	1.79E+09	1.22E+08	0.0680392
40	1234	69.15	0.00135279	337778	4.00125	1.76E+09	1.76E+09	1.23E+08	0.0699487
40	1300	70.2	0.00135342	331888	4.10796	1.73E+09	1.73E+09	1.24E+08	0.0718205
40	1366	71.3	0.00135535	325732	4.23055	1.70E+09	1.70E+09	1.25E+08	0.0739715
40	1432	72.4	0.00135627	319201	4.37571	1.67E+09	1.66E+09	1.27E+08	0.0765194
40	1498	73.55	0.00135652	312546	4.54848	1.63E+09	1.63E+09	1.29E+08	0.0795531
40	1564	74.65	0.00136134	304743	4.76863	1.59E+09	1.59E+09	1.32E+08	0.083421
40	1630	75.65	0.00136284	296231	5.04432	1.55E+09	1.54E+09	1.36E+08	0.0882682
40	1696	76.85	0.00136769	286449	5.43445	1.50E+09	1.49E+09	1.42E+08	0.0951345
40	1762	77.95	0.00137521	274691	5.98901	1.43E+09	1.43E+09	1.50E+08	0.10491
40	1828	79.05	0.00138917	259695	6.84031	1.36E+09	1.35E+09	1.62E+08	0.119956
40	1894	80.15	0.00139614	242345	8.03157	1.27E+09	1.25E+09	1.77E+08	0.141103
40	1960	81.15	0.0014094	222377	9.64976	1.16E+09	1.14E+09	1.95E+08	0.170031
40	2026	82.35	0.00145532	196197	12.2376	1.02E+09	1.00E+09	2.17E+08	0.216895
40	2092	83.45	0.00141144	174052	14.8493	9.09E+08	8.79E+08	2.33E+08	0.265133
40	2158	84.55	0.00149325	146893	18.6532	7.67E+08	7.27E+08	2.45E+08	0.337571
40	2224	85.6	0.00141657	126591	21.9164	6.61E+08	6.13E+08	2.47E+08	0.402331
40	2290	86.75	0.001498	104745	25.8846	5.47E+08	4.92E+08	2.39E+08	0.485243
40	2356	87.85	0.00143878	88355.3	29.3326	4.61E+08	4.02E+08	2.26E+08	0.561923
40	2422	88.9	0.00147374	73725.2	32.7178	3.85E+08	3.24E+08	2.08E+08	0.642427
40	2488	90	0.00153708	59190.3	36.4774	3.09E+08	2.49E+08	1.84E+08	0.739351
40	2554	91.15	0.00137289	51013.3	38.6385	2.66E+08	2.08E+08	1.66E+08	0.79939
40	2620	92.25	0.00154838	40740.9	41.6169	2.13E+08	1.59E+08	1.41E+08	0.888368
40	2686	93.35	0.00138572	33895.6	43.5762	1.77E+08	1.28E+08	1.22E+08	0.951495
40	2752	94.4	0.0013766	27810.4	45.3454	1.45E+08	1.02E+08	1.03E+08	1.01213
40	2818	95.55	0.00127772	23308.4	46.496	1.22E+08	8.38E+07	8.83E+07	1.05363
40	2884	96.65	0.00121687	19681	47.3489	1.03E+08	6.96E+07	7.56E+07	1.08555
40	2950	97.75	0.00117064	16299.4	48.0361	8.51E+07	5.69E+07	6.33E+07	1.11202
40	3016	98.8	0.00110257	13476.1	48.4512	7.04E+07	4.67E+07	5.27E+07	1.12836
40	3082	99.85	0.001076	11436	48.406	5.97E+07	3.96E+07	4.47E+07	1.12657
40	3148	101	0.00109345	9822.46	48.2679	5.13E+07	3.41E+07	3.83E+07	1.12111
40	3214	102.1	0.00110625	8311.77	47.9357	4.34E+07	2.91E+07	3.22E+07	1.10811

40	3280	103.3	0.00109511	7189.79	47.5912	3.75E+07	2.53E+07	2.77E+07	1.0948
40	3346	104.4	0.00112188	6266.33	46.9697	3.27E+07	2.23E+07	2.39E+07	1.07123
40	3412	105.5	0.00114192	5616.77	46.2859	2.93E+07	2.03E+07	2.12E+07	1.04592
40	3478	106.6	0.00117753	5142.63	45.9079	2.69E+07	1.87E+07	1.93E+07	1.0322
40	3544	107.7	0.001208	4618.94	45.0967	2.41E+07	1.70E+07	1.71E+07	1.00338
40	3610	108.8	0.00119518	4209.94	44.3311	2.20E+07	1.57E+07	1.54E+07	0.976921
40	3676	109.9	0.001211	3917.53	43.9036	2.05E+07	1.47E+07	1.42E+07	0.962442
40	3742	111	0.0012354	3626.49	43.2445	1.89E+07	1.38E+07	1.30E+07	0.940527
40	3808	112	0.00123668	3364.38	42.7073	1.76E+07	1.29E+07	1.19E+07	0.923008
40	3874	113.1	0.00123903	3151.16	42.4022	1.65E+07	1.22E+07	1.11E+07	0.913197
40	3940	114.2	0.00124988	2966.57	42.1381	1.55E+07	1.15E+07	1.04E+07	0.904778
40	4006	115.4	0.00126019	2844.2	41.8846	1.49E+07	1.11E+07	9.92E+06	0.896764
40	4072	116.4	0.00127931	2694.44	41.8053	1.41E+07	1.05E+07	9.38E+06	0.894269
40	4138	117.6	0.00127371	2599.39	41.7082	1.36E+07	1.01E+07	9.03E+06	0.891223
40	4204	118.7	0.00128968	2494.01	41.7496	1.30E+07	9.72E+06	8.67E+06	0.892523
40	4270	119.8	0.00128896	2411.31	41.7088	1.26E+07	9.40E+06	8.38E+06	0.891245

Freq Hz	Temps s	T °C	t def dyn sans	K N/m	d k -	E Pa	E' Pa	E'' Pa	Tan delta d sans
100	52	49.35	0.00134149	474066	3.63011	2.48E+09	2.47E+09	1.57E+08	0.0634423
100	118	50.45	0.0013643	468523	3.66957	2.45E+09	2.44E+09	1.57E+08	0.0641338
100	184	51.6	0.00135634	463781	3.75532	2.42E+09	2.42E+09	1.59E+08	0.0656367
100	250	52.65	0.00135904	458621	3.67858	2.40E+09	2.39E+09	1.54E+08	0.0642917
100	316	53.8	0.00136337	452458	3.76253	2.36E+09	2.36E+09	1.55E+08	0.0657631
100	382	54.9	0.00135984	446776	3.77872	2.33E+09	2.33E+09	1.54E+08	0.066047
100	448	56.05	0.00136605	440009	4.00931	2.30E+09	2.29E+09	1.61E+08	0.0700901
100	514	57.1	0.00136142	434064	4.01136	2.27E+09	2.26E+09	1.59E+08	0.0701261
100	580	58.25	0.0013755	425557	4.13429	2.22E+09	2.22E+09	1.60E+08	0.0722824
100	646	59.35	0.00136467	418707	4.1211	2.19E+09	2.18E+09	1.57E+08	0.072051
100	712	60.45	0.00137345	410500	4.32852	2.14E+09	2.14E+09	1.62E+08	0.075691
100	778	61.55	0.00137219	402510	4.28425	2.10E+09	2.10E+09	1.57E+08	0.074914
100	844	62.65	0.00137602	394043	4.50942	2.06E+09	2.05E+09	1.62E+08	0.0788671
100	910	63.75	0.00137902	385165	4.68359	2.01E+09	2.00E+09	1.64E+08	0.0819267
100	976	64.85	0.00136638	378659	4.64697	1.98E+09	1.97E+09	1.60E+08	0.0812833
100	1042	65.95	0.00137511	371473	4.68646	1.94E+09	1.93E+09	1.58E+08	0.0819771
100	1108	67.05	0.00137554	364257	4.87344	1.90E+09	1.90E+09	1.62E+08	0.0852633
100	1174	68.15	0.00136904	358198	4.97761	1.87E+09	1.86E+09	1.62E+08	0.0870948
100	1240	69.2	0.00137101	352269	5.04574	1.84E+09	1.83E+09	1.62E+08	0.0882931
100	1306	70.25	0.00137968	345499	5.11937	1.80E+09	1.80E+09	1.61E+08	0.0895884
100	1372	71.45	0.00137522	339373	5.07168	1.77E+09	1.77E+09	1.57E+08	0.0887493
100	1438	72.55	0.00138409	332390	5.23317	1.74E+09	1.73E+09	1.58E+08	0.0915908
100	1504	73.65	0.00137858	326016	5.29776	1.70E+09	1.70E+09	1.57E+08	0.0927277
100	1570	74.75	0.00139987	317557	5.4979	1.66E+09	1.65E+09	1.59E+08	0.0962521
100	1636	75.8	0.00139908	309128	5.68841	1.61E+09	1.61E+09	1.60E+08	0.0996089
100	1702	76.9	0.00140977	299849	6.00517	1.57E+09	1.56E+09	1.64E+08	0.105196
100	1768	78.05	0.00143526	288356	6.58872	1.51E+09	1.50E+09	1.73E+08	0.115505
100	1834	79.15	0.00148853	272644	7.25761	1.42E+09	1.41E+09	1.80E+08	0.127351
100	1900	80.25	0.00151191	255851	8.29972	1.34E+09	1.32E+09	1.93E+08	0.145879
100	1966	81.25	0.00158996	235579	9.57464	1.23E+09	1.21E+09	2.05E+08	0.168682
100	2032	82.5	0.00170789	210066	11.7068	1.10E+09	1.07E+09	2.23E+08	0.207214
100	2098	83.5	0.00158576	189687	13.7211	9.91E+08	9.62E+08	2.35E+08	0.244164
100	2164	84.65	0.00140887	166065	16.4847	8.67E+08	8.32E+08	2.46E+08	0.295922
100	2230	85.75	0.00110861	146522	19.0114	7.65E+08	7.23E+08	2.49E+08	0.34455
100	2296	86.85	0.00097402	126923	21.7833	6.63E+08	6.15E+08	2.46E+08	0.399634

100	2362	87.95	0.00092929	108167	24.8026	5.65E+08	5.13E+08	2.37E+08	0.46212
100	2428	89.05	0.00094455	92217.7	27.5476	4.82E+08	4.27E+08	2.23E+08	0.521623
100	2494	90.15	0.0009618	76726	30.6397	4.01E+08	3.45E+08	2.04E+08	0.592333
100	2560	91.25	0.00099439	66677.4	32.7376	3.48E+08	2.93E+08	1.88E+08	0.642916
100	2626	92.35	0.00103988	54761.9	35.4231	2.86E+08	2.33E+08	1.66E+08	0.711271
100	2692	93.45	0.00101404	45504.7	37.3713	2.38E+08	1.89E+08	1.44E+08	0.763763
100	2758	94.5	0.00103561	37936	38.8641	1.98E+08	1.54E+08	1.24E+08	0.805863
100	2824	95.65	0.00105193	31793	40.8275	1.66E+08	1.26E+08	1.09E+08	0.864016
100	2890	96.75	0.00107356	27111.5	41.5975	1.42E+08	1.06E+08	9.40E+07	0.887763
100	2956	97.85	0.0010926	21899.3	42.9844	1.14E+08	8.37E+07	7.80E+07	0.932007
100	3022	98.95	0.00104169	17631.2	42.4048	9.21E+07	6.80E+07	6.21E+07	0.913278
100	3088	100	0.00103015	14387.5	43.3495	7.51E+07	5.46E+07	5.16E+07	0.943986
100	3154	101.1	0.00105177	12038.3	42.7974	6.29E+07	4.61E+07	4.27E+07	0.925927
100	3220	102.3	0.00108699	9703.34	39.9364	5.07E+07	3.89E+07	3.25E+07	0.837209
100	3286	103.4	0.00105262	7812.84	37.1617	4.08E+07	3.25E+07	2.46E+07	0.757988
100	3352	104.5	0.00104366	5950.45	35.2509	3.11E+07	2.54E+07	1.79E+07	0.706754
100	3418	105.6	0.00097551	5176.46	29.3523	2.70E+07	2.36E+07	1.33E+07	0.562374
100	3484	106.6	0.00113882	4427.09	26.7111	2.31E+07	2.07E+07	1.04E+07	0.50319
100	3550	107.8	0.00113703	3673.45	20.7542	1.92E+07	1.79E+07	6.80E+06	0.37895
100	3616	108.8	0.00111361	3287.59	17.606	1.72E+07	1.64E+07	5.19E+06	0.317334
100	3682	109.9	0.00118288	2448.83	16.6807	1.28E+07	1.23E+07	3.67E+06	0.299647
100	3748	111.1	0.00097237	2459.02	9.65321	1.28E+07	1.27E+07	2.15E+06	0.170093
					-				
100	3814	112.1	0.00129658	2111.4	4.69978	1.10E+07	1.10E+07	-903423	-0.082211
					-				
100	3880	113.3	0.00124768	2050.99	16.9058	1.07E+07	1.02E+07	-3,11 E+06	-0.303933
					-				
100	3946	114.3	0.00134073	1829.12	19.6278	9.55E+06	9.00E+06	-3,20 E+06	-0.35663
					-				
100	4012	115.5	0.00122369	1941.73	30.3721	1.01E+07	8.75E+06	-5,12 E+06	-0.586042
					-				
100	4078	116.6	0.0014089	1647.66	35.0837	8.60E+06	7.04E+06	-4,94 E+06	-0.702386
100	4144	117.7	0.00118445	1571.61	-34.958	8.21E+06	6.73E+06	-4,70 E+06	-0.699115
					-				
100	4210	118.8	0.00126671	1858.06	48.6893	9.70E+06	6.41E+06	-7,28 E+06	-1.13785
					-				
100	4276	119.9	0.0015227	1663.65	66.0771	8.69E+06	3.52E+06	-7,94 E+06	-2.25419