

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة الت
العلمي والبيئي والبيئي
العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département Génie de l'environnement

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

En : Génie des procédés

Spécialité : Gestion des changements environnementaux en méditerranée

Par : **NECHE Ghania**

SAKER Sabiha

Sujet

**Optimisation d'une formulation d'un tube PVC
pour assainissements : rôle des additifs et des
adjuvants de mise en œuvre**

Soutenu publiquement, le 14/06/2023, devant le jury composé de :

Dr. Boufassa Samia	M.C.A	Univ-BBA	Présidente
Mr. Tababouchte Yacine	M.A.A	Univ-BBA	Examineur
Dr. Dadache Derradji	M.C.A	Univ-BBA	Encadrant
Pr. Rouabah Farid	Professeur	Univ-sétif 1	Co-Encadrant

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

-Nous remercions, en premier, notre dieu qui a bien voulu nous donner la volonté, La force, la patience et le courage pour terminer ce travail.

*-En second lieu, nous tenons à remercier notre co-encadrant Mr **ROUABAH Farid** Pour son soutien, ses conseils judicieux et ses orientations durant cette période.*

*- Nous remercions notre encadrant Mr **DADACHE Derradji** pour la confiance et le soutien qu'il nous accorde tout le soutien qu'il nous accordés tout le long de ce travail.*

*-Un spéciale remerciement à le chef de laboratoire (GROUPE K-PLAST) Mr **HANOUZ Adel** et à tous les techniciens.*

-Merci aussi à tous les membres de jury qui nous font l'honneur de présider Et examiner ce modeste travail.

-A la fin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés De prêt ou de loin à la réalisation de notre projet.

Ghania et Sabiha

Dédicaces

Je dédie ce travail à ceux qui m'ont tout donné sans rien me demander Mes très chers parents.

*A ma très chère mère **Nouara**, qui m'a toujours été d'un grand soutien moral, par ses encouragements, elle a toujours demeuré dévouée à mon bien être, ce témoignage est en guise de reconnaissance de ma part.*

*A mon très cher père **Rezki**, qui a toujours fait preuve d'amour et de courage pour assurer à tous une bonne éducation, qu'il puisse jouir de ce qui a été le fruit de ses encouragements et de ses sacrifices, il a toujours été pour moi l'un de ces extraordinaires pères aux talents multiples, je n'ai rien de plus cher à lui dédié que ce modeste mémoire en témoignage de ma gratitude.*

A la personne que mon cœur a choisie comme partenaire de vie, merci pour tout le soutien et les encouragements que vous m'avez apportés tout ce temps.

*A mes frères : **zohir et ibyas** Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez et encouragements, merci d'être toujours là pour moi, en témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès que dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*A ma sœur : **imane** En souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus agréables moments. Pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent, ce travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour merci d'être toujours à mes côtés je prie dieu le tout puissant pour qu'il te donne bonheur, réussite et prospérité.*

A mes amis qui je porte les plus beaux souvenirs : Amira ,hind ,asma, salsabyl, aya , yasmine , sabiha ,nour ,amina et a toute la promotion de GCEMed.

Ghania

Dédicaces

A mes plus grands soutiens et sources d'inspiration, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance infinis.

A ma mère, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite qui a toujours été mon port d'attachement et ma boussole, merci pour ton amour inconditionnel, ton dévouement et ton soutien inébranlable. Tu as été la lumière qui a éclairé mon chemin dans les moments sombres et tu as toujours cru en moi, même lorsque je doutais.

A mon cher père, qui a toujours manifesté amour et courage pour garantir une éducation de qualité à tous, je souhaite qu'il puisse savourer les fruits de ses encouragements et sacrifices. Pour moi, il a toujours été un père extraordinaire, doté de multiples talents. Je n'ai rien de plus cher à lui dédié que ce modeste mémoire en témoignage de ma gratitude.

A mes chers frères, Fateh, Ibrahim, Azzedine, Oussama, Chouaib et Nour, vous avez toujours été comme un père pour moi. Je tiens à vous remercier pour votre soutien constant et inconditionnel, Votre patience infinie et vos efforts méritent ma reconnaissance sincère. Ces mots ne suffisent pas à exprimer toute ma gratitude envers vous. Merci pour votre amour et d'être présents à mes côtés dans cette vie.

A mes chères sœurs Amel, Soumia et Nedjet, qui sont également mes meilleures amies, je souhaite exprimer ma gratitude pour votre soutien inébranlable, votre humour contagieux et votre présence réconfortante. Vous êtes ma source de joie et de bonheur, et je suis extrêmement fière de vous avoir à mes côtés dans ma vie.

A ma belle - sœur Lamis, qui est devenue une amie et une confidente, merci pour ta gentillesse, ton soutien et ton amour.

A mes nièces et neveux, qui ont rempli ma vie de tant de bonheur et de joie.

A mes très chères amies Amina et Nour qui ont été mes piliers dans les moments difficiles et mes partenaires de fête dans les moments de joie, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre amitié sincère, votre soutien inébranlable, vos conseils précieux et votre amour inconditionnel.

A Amani, Asmaa, Ismahane, TouratManal et DeghicheManal, Merci pour votre soutien qui marqué positivement ma vie et d'être à mes côtés Merci pour votre aide.

Sabiha

SOMMAIRE

	Pages
Remerciements	I
Dédicaces	II
Sommaire	IV
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	X
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Revue bibliographique sur le PVC

I.1. Introduction	3
I.2. Histoire du PVC	3
I.3. Définition du PVC	3
I.4. Structure du PVC	3
I.5. Propriétés du PVC	4
I.5.1. Propriétés mécaniques	4
I.5.2. Propriétés électrique	4
I.5.3. Propriétés thermique	5
I.5.3.1. Comportement au feu	5
I.5.4. Propriétés physiques	6
I.5.5. Propriétés chimiques	6
I.6. Vieillessement du PVC	6
I.6.1. Défauts de structure dans le PVC	6
I.6.2. Dégradation thermique du PVC	7

SOMMAIRE

I.6.2.1. Déshydrochloruration du PVC	7
a) Coloration du PVC durant la déshydrochloruration	10
I.6.2.2. Oxydation du PVC	10
I.7. Stabilisation thermique du PVC	11
I.7.1. Rôle du stabilisant	11
I.7.2. Choix du stabilisant	13
I.7.3. Stabilisation thermique du PVC par les stabilisants à base de plomb	13
I.7.3.1. Avantages et les inconvénients des stabilisants au plomb	15
I.8. Fabrication de la tuyauterie en PVC	16
I.8.1. Extrusion des tubes	16
a) Extrudeuse double vis	16
I.8.2. Principaux additifs utilisés lors de la mise œuvre	17
I.8.2.1. Stabilisants thermiques du PVC.....	17
I.8.2.2. Lubrifiants	18
a) Lubrifiants externe	18
b) Lubrifiants interne	18
I.8.2.3. Les charge	18
I.8.2.4. Les pigments	19
a) Noire de carbone	19
b) Dioxyde de titane	19
CHAPITRE II : Les adjuvants et les additifs	
II.1. Introduction	20
II.2. Les adjuvants	20

SOMMAIRE

II.2.1. Définition	20
II.2.2. Les colorants et pigments	20
II.2.3. Les lubrifiants	21
II.2.4. Les stabilisants thermiques	23
II.2.5. Les anti-ultraviolet (anti UV)	23
II.2.6. Les ignifugeants	23
II.2.7. Les antis oxydants	23
II.2.8. Les antistatiques	24
II.3. Les additifs	25
II.3.1. Définition	25
II.3.2. Les charges	25
II. 3.3. Plastifiants	26
II. 3. 4. Les renforts	27
II. 3. 5. Les agents gonflants	27

CHAPITRE III : MATERIAUX ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALES

III.1. Introduction	28
III.2. Matières utilisée	28
III.2.1. Résine	28
a) Polychlorure de vinyle	28
III.2.2. Additifs	29
a) Stabilisants thermiques	29
b) Lubrifiants	29
c) Charge carbonate de calcium	29
d) Dioxyde de titane	29

SOMMAIRE

e) Noire de carbone.....	30
III.3. Organigramme de la partie expérimentale	30
III.4. Equipements utilisés	30
III.4.1. Mise en œuvre du tube PVC.....	30
III.4.2. Machine de choc	31
III.4.3. Machine de traction	31
III.5. Préparation des mélanges	31
III.6. Préparation des films	32
III.6.1. Dispositif et protocole expérimental	32
III.7. Tests effectués	32
III.7.1. Test de choc	32
III.7.2. Test de la masse volumique	34
III.7.3. Test de résistance au dichlorométhane (DCMT)	34
III.7.4. Essai de traction	35
III.7.4.1. Nombre de ductilité	36
III.7.6. Test de température de Ramollissement Vicat	36
III.7.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	37

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction	38
IV.2. Pourquoi le choix du mélange du pigment Noir de Carbone, Dioxyde de titane	38
IV.3. Résultats et discussions	39
IV.3.1. Test de choc	39
IV.3.2. Test de La masse volumique	39

SOMMAIRE

IV.3.3. Test de résistance au déchlorométhane (DCMT)	40
IV.3.4. Essai de traction	41
IV.3.4.1. Nombre de ductilité	41
IV.3.4.2. L'allongement a la rupture (%)	44
IV.3.4.3. La contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	45
IV.3.4.4. Le Module de Young (MPa)	45
IV.3.5. Température de ramollissement (VICAT)	47
IV.3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	47
Conclusion	49
Perspectives et développement	50
Références bibliographiques	51
Résumé	54

Liste des figures

Figure I.1 :	Structure chimique du PVC	4
Figure I.2 :	Variation de l'indice de coloration du PVC dans l'air à différentes températures	8
Figure I.3 :	Mécanisme de déshydrochloruration du PVC	8
Figure I.4:	Mécanisme radicalaire de la déshydrochloruration du PVC	9
Figure I.5 :	Mécanisme ionique déshydrochloruration du PVC	9
Figure I.6:	Mécanisme unimoléculaire de déshydrochloruration du PVC	9
Figure I.7 :	Mécanisme de l'oxydation de PVC	10
Figure I.8 :	Théorie de Frye et Horst sur la stabilisation du PVC	12
Figure I.9:	Mode d'action des carboxylates métalliques sur la dégradation du PVC	13
Figure I.10 :	Mécanisme de stabilisation du PVC par le stéarate neutre de plomb	14
Figure I.11 :	Ligne d'extrusion des tubes	16
Figure II.1 :	Schéma de principe de la lubrification externe d'un polymère	22
Figure II.2 :	Schéma de principe de la lubrification interne du PVC	22
Figure II.3 :	Formule chimique générale des phtalates	26
Figure III.1 :	Méthodologie expérimental	30
Figures III.2 :	Machine d'essais de choc	33
Figures III.3 :	Test de la masse volumique	34
Figure III.4 :	Machine de test de la température de ramollissement Vicat	37
Figure IV.1 :	Courbe de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de l'allongement a la rupture (%) de la formulation 1	41
Figure IV.2 :	Courbe de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de l'allongement a la rupture (%) de la formulation 2	42
Figure IV.3 :	Courbe de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de l'allongement a la rupture (%) de la formulation 3	42
Figure IV.4 :	Courbe de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de l'allongement a la rupture (%) de la formulation 4	43
Figure IV.5 :	Histogramme de l'allongement a la rupture (%) des différentes formulations	44
Figure IV.6 :	Histogramme de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) des différentes formulations	45
Figure IV.7 :	Histogramme de le Module de Young (MPa) des différentes formulations	46
Figure IV.8 :	Histogramme de la température de ramollissement VICAT des différentes formulations	47
FigureIV.9 :	Spectre infrarouge d'un film de PVC	48

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Propriétés mécaniques de PVC rigide et de PVC souple	4
Tableau I.2 :	Propriétés thermiques du PVC	5
Tableau I.3 :	Défauts de structure dans le PVC	6
Tableau I.4 :	Structures chimiques des stabilisants à base de Plomb	13
Tableau II.1 :	Caractéristique de la charge CaCO ₃	25
Tableau II.2 :	Caractéristiques physiques et thermiques des différents types des plastifiants à base de phtalate utilisés avec le PVC.	26
Tableau III.1 :	Caractéristiques du polychlorure de vinyle	28
Tableau III.2 :	Caractéristiques principales du stabilisant à base de plomb	29
Tableau III.3 :	Composition chimique de la charge utilisée	29
Tableau III.4 :	Les différentes formulations préparées	32
Tableau IV.1 :	Les résultats de test de choc.	39
Tableau IV.2 :	Les résultats de la masse volumique	40
Tableau IV.3 :	Les résultats de test de résistance au déchlorométhane (DCMT)	40

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

À mesure que de nouvelles techniques analytiques ont été développées au cours des dernières décennies, l'utilisation des polymères, en particulier du PVC, dans notre environnement ont explosé. Cette forte croissance a entraîné des recherches approfondies sur le comportement de ces nouveaux matériaux, ce qui a entraîné la création de nouvelles approches et méthodes qui s'appliquent aux polymères, y compris le PVC. [1]

Le PVC est largement utilisé dans notre vie quotidienne. Il y a autant d'ordonnances elle est plus spécifique au PVC qu'aux applications industrielles. Par conséquent, selon que le PVC est utilisé puériculture, soins médicaux, papeterie, architecture, Même automobile ou nucléaire, les formulations diffèrent pour les accueillir Spécifications et réglementations pour chaque famille de produits. [2]

Afin d'obtenir des produits en PVC de haute qualité, il doit être ajouté à la résine PVC Auxiliaires tels que : plastifiants, modificateurs d'impact, stabilisants thermiques, pigments, etc., dont chacun a Les additifs doivent être uniformément dispersés dans la matrice de résine. [3]

Les performances du produit final ne dépendent pas uniquement de la structure chimique de la résine PVC, distribution relative du poids moléculaire ainsi que quantité et type d'additifs ajoutés. Ces additifs sont également Différentes propriétés des produits en PVC (mécaniques, thermiques, etc.).

L'unité de production de K PLAST TUBES est située au niveau de la zone industrielle de Sétif. Fabricant et distributeur de tous types de conduites d'eau et de gaz en PVC et PEHD Accessoires et outils de connectivité.

Pour optimiser la formulation des tuyaux de forage en PVC : le rôle des additifs et les adjuvants et plus encore Le stage s'est déroulé au niveau du laboratoire de cette unité.

Le présent mémoire est structuré en trois grandes parties :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le PVC.

Le deuxième chapitre consiste aux principaux adjuvants et additifs qui ont été ajouté à la formulation.

Le troisième chapitre présente les principales caractéristiques des matières premières utilisées, ainsi que le protocole expérimental et les techniques d'analyse employées.

INTRODUCTION GENERALE

Le quatrième chapitre de ce mémoire contient tous les résultats obtenus dans le cadre de cette étude, ainsi que leurs discussions, suivies par la formulation des principales conclusions.

CHAPITRE I

Revue bibliographique

Sur le PVC

I.1. Introduction

Depuis sa production mondiale, le PVC est un polymère d'une grande importance économique. Atteindre 26 millions de tonnes par an, consommation par habitant dans chaque pays Les industrialisés dépassent 13 kg/an [3-4]. C'est l'un des polymères les plus produits au monde. Son universalité, sa facilité de mise en œuvre et le faible coût assurent beaucoup, D'application dans la vie quotidienne.

I.2. Histoire du PVC

Le chlorure polyvinylique a été accidentellement découvert au moins à deux occasions différentes au 19ème siècle, d'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugen Baumann. Aux deux occasions, le polymère est apparu en tant que flacons intérieurs d'un solide blanc de chlorure de vinyle qui avaient été laissés exposés à la lumière du soleil [5].

En 1912, Fritz Klatte découvre le principe de la production industrielle de PVC. 1913 coup de départ production industrielle de PVC par procédés d'émulsion. En 1914, Klatte dépose un brevet pour la production de chlorure de vinyle par réaction d'acétylène et de chlorure d'hydrogène. [6]

En 1926, Waldo Semon de B.F. Goodrich a développé un procédé pour plastifier le PVC en le mélangeant avec divers additifs. Le résultat a été un matériau plus flexible et pratique qui a rapidement trouvé une large utilisation commerciale. [5]

I.3. Définition du PVC

Le chlorure de polyvinyle (PVC) est un polymère pratique, Sa production mondiale annuelle atteint 26 millions de tonnes, ce qui lui confère une grande importance économique. Utilisé comme polymère thermoplastique synthétique à base de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le PVC est un produit solide très dangereux, d'autant plus qu'il est cancérigène selon son utilisation [7]. Il existe sous deux formes rigide, correspondant un polymère ne contenant qu'une petite quantité d'additifs ; et Flexible avec jusqu'à 50 % de plastifiant. [8]

I.4. Structure du PVC

La structure chimique du PVC (Figure I-1) est un atome de chlore attaché à des atomes de carbone alternés, Obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) sa formule chimique est :

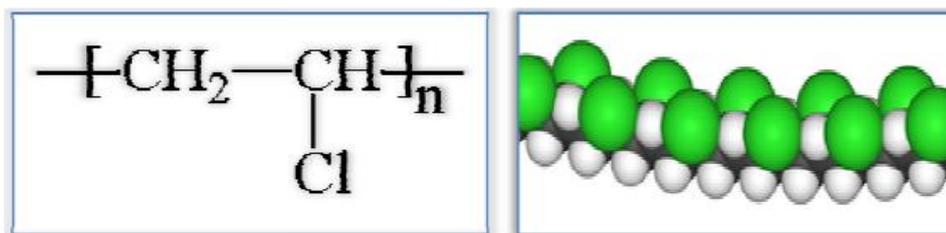


Figure I.1 : Structure chimique du PVC.

PVC n'est pas complètement amorphe car il présente des zones microcristallines basées sur des arrangements syndiotactiques et sa vitesse de cristallisation dépend de la température de polymérisation pouvant atteindre jusqu'à 20% de la structure totale. [9]

I.5. Propriétés du PVC

I.5.1. Propriétés mécaniques

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse (T_g), il offre une excellente résistance à l'abrasion, mais il est relativement fragile au choc à basse température ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) [9].

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques de PVC rigide et de PVC souple. [10]

Propriétés	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique (g.cm^{-3})	1.4	1.2 à 1.3
Cristallinité (%)	7 à 15	<7
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)	75 à 105	-40
Contrainte à la rupture (MPa)	50	10 à 12
Allongement à la rupture (%)	10 à 50	200 à 500

I.5.2. Propriétés électriques

- La rigidité diélectrique :
37kV/mm pour une éprouvette de 3 mm d'épaisseur à 20°C

- Le facteur de pertes diélectriques est élevé :
Tg (à 50 Hz) = 0.015 à 20°C.
- La constante diélectrique est élevée :
gr (à 50 Hz) = 3.4 à 20°C.
- La résistance transversale est élevée :
T = 10^{16} .Ω. cm à 20°C pour les produits non plastifiés.
T = 10^{10} à 10^{15} .Ω. cm à 20°C pour les produits plastifiés. [11]

I.5.3. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse du PVC est de 75-80°C. Il devient donc dur à température ambiante, mais devient caoutchouteux au-delà de 90 °C. L'ajout de plastifiants abaisse la température de transition vitreuse, permettant de produire du PVC souple à température ambiante. [12]

Tableau I.2 : Propriétés thermiques du PVC

Propriétés	PVC rigide	PVC souple
Température de fragilisation (°C)	-	-30
Température de TFC (1.85 MPa) (°C)	60- 70	-
Température de résistance en continu (°C)	70 à10	35 à 00
Retrait (%)	0.5à 0.1	3 à 0.8
Conductibilité thermique W (m.k)	0.16	0.16

I.5.3.1. Comportement au feu

Le PVC non plastifié, de par sa constitution, naturellement ignifugé, ne se consume qu'avec difficulté et son comportement au feu limite les risques de naissance et de propagation des incendies. Les compositions plastifiées, du fait même de la présence de plastifiants, en quantité et en qualité variables, ont des comportements au feu différents. [13]

I.5.4. Propriétés physiques

Le PVC est un polymère thermoplastique, donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement, sur des courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, bien que le taux de cristallinité ne dépasse pas les 10 à 15%. La masse volumique est de 1.38 g/cm³. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau. [14]

I.5.5. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques sont :

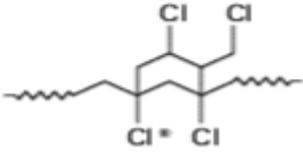
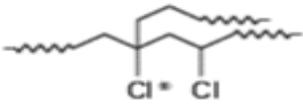
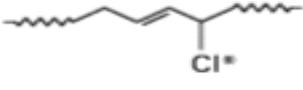
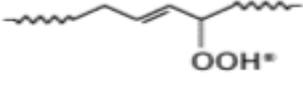
- Le PVC est généralement insoluble dans la plupart des solvants et insoluble dans les monomères. Le solvant le plus fréquemment utilisé est le tétra hydro furanne (THF).
- La résistance au vieillissement du PVC est améliorée par l'incorporation de substances qui piègent le HCl libéré. Sensible aux hydrocarbures polaires tels que l'hydrogène.
- Le PVC souple a une excellente résistance aux produits chimiques et aux influences atmosphériques. Le PVC rigide sans plastifiants à une excellente résistance chimique : Acides, bases, huiles, alcools, hydrocarbures aliphatiques. [12]

I.6. Vieillessement du P.V.C

I.6.1. Défauts de structure dans le PVC

Le polychlorure de vinyle est un polymère qui devrait théoriquement être particulièrement résistant à la dégradation thermique en raison de son énergie de liaison carbone-chlore élevée. De nombreux chercheurs ont découvert la cause profonde de l'instabilité du PVC, et on sait maintenant qu'elle est causée par la présence de défauts structuraux, qui apparaissent principalement pendant la phase de polymérisation. Dans la plupart des cas, les défauts structuraux provoquent l'une des chaînes de chlorures de carbone en position instable, prêt à se détacher de la chaîne. [15]

Tableau I.3 : Défauts de structure dans le PVC [15].

Défauts de structure	Structures chimiques	Concentration
Résidus d'initiateur de polymérisation	Peroxydes organiques ROOR	Variable (dépend du type de polymérisation)
2,4-dichlorobutyl		< 1/1 000 carbones
Longues branches		< 0,2/1 000 carbones
Structures α -chloroallyliques		< 0,2/1 000 carbones
Groupeement peroxy		Variable (dépend de la concentration en O ₂ pendant la polymérisation)
— Cl* : chlore labile — OOH* : hydroperoxydes instables		

I.6.2. Dégradation thermique du P.V.C

Ces matériaux ont été soumis à un vieillissement artificiel par cycle thermique à haute température. Sous une humidité relative constante de 65%, afin de simuler au mieux les variations de température auxquelles un objet conservé peut être exposé, tout en accélérant le processus de dégradation. Une méthodologie d'analyse a été mise en place pour quantifier les dégradations chimiques du PVC et la migration des plastifiants au cours du vieillissement artificiel [16-17].

On sait que le PVC se dégrade rapidement sous l'influence de la chaleur. Ainsi, une fuite intrachaîne de HCl est observée dès que le polymère est chauffé à 80°C, bien que sa température de transition soit généralement comprise entre 180°C et 200°C. [18]

Les principaux symptômes de la détérioration du PVC par la chaleur sont :

- Libération d'acide chlorhydrique (HCl), c'est-à-dire déshydrochloration.
- Coloration.
- Dégradation des propriétés physiques et chimiques. [19]

I.6.2.1. Déshydrochloruration du PVC

La décomposition thermique du PVC se produit en divisant un atome d'hydrogène et un atome de chlore sur un carbone adjacent, créant une double liaison avec une molécule de HCl. C'est la déshydrochloruration.

Plusieurs étapes de déshydrochloruration génèrent des séquences en aval de la chaîne polymères, qui finissent par jaunir le matériau et une modification de ses propriétés thermiques, optiques et électriques. Le PVC commence à jaunir quand le nombre de ces doubles liaisons conjuguées devient supérieur ou égal à 5. En plus du jaunissement, ces doubles liaisons peuvent améliorer l'apparence Réticulation au sein du polymère [10].

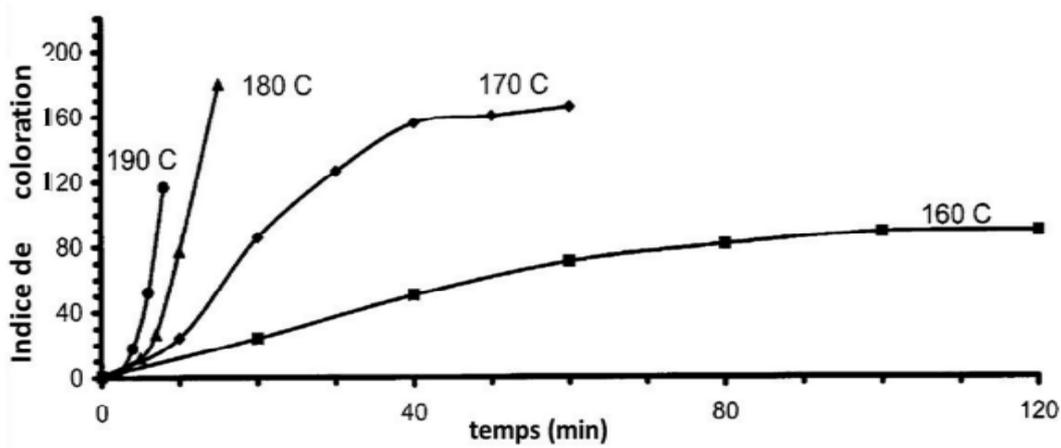


Figure I.2 : Variation de l'indice de coloration du PVC dans l'air à différentes températures. [10]

La déshydrochloruration du PVC est une réaction autocatalytique. En effet, la double liaison créée se trouve en alpha de l'atome de chlore, placée en position allylique et déstabilisée.

En conséquence, une nouvelle double liaison est formée (Figure I.3). La nature autocatalytique de ce mécanisme est attribuée à la présence de HCl libre. [20]

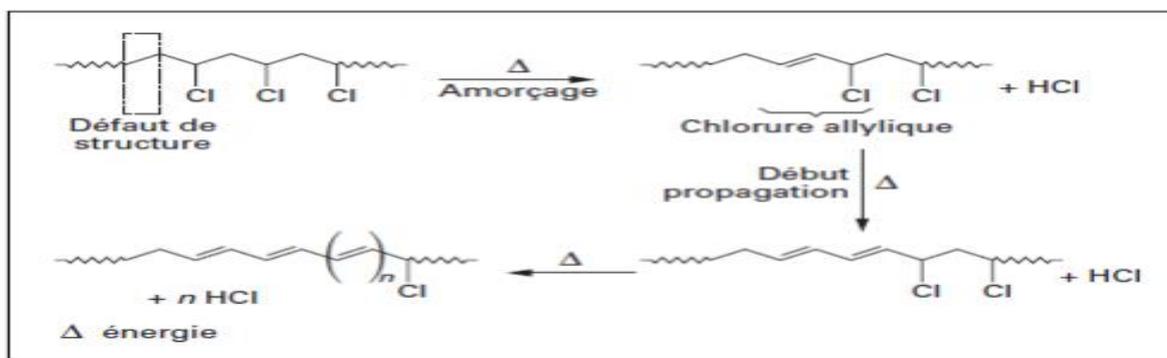


Figure I.3 : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC. [20]

- **Les mécanismes de la déshydrochloruration**

Le processus principal de vieillissement thermique se compose de trois étapes principales :

(1) initiation de la déshydrochloruration, (2) élimination de HCl avec formation concomitante de doubles liaisons conjuguées, et enfin (3) arrêt de la déshydrochloruration.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la déshydrochloruration thermique de ce polymère :

Mécanisme radicalaire, mécanisme ionique, mécanisme moléculaire unique. [21]

a) Mécanisme radicalaire

La réaction devient radicalaire à des températures élevées ou en présence d'oxygène ou d'autres additifs formant des radicaux. Ce sera comme ça.

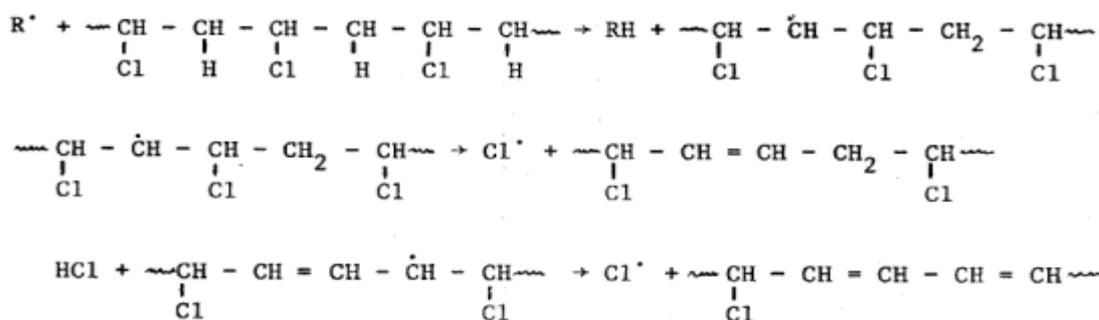


Figure I.4: Mécanisme radicalaire de la déshydrochloruration du PVC. [21]

b) Mécanisme ionique

Cet effet a été étudié par MICHEL sur des molécules modèles et par MAYER sur des polymères. Ils expliquent cet effet par un mécanisme impliquant l'existence d'un complexe de transfert de charge entre HCl et polyane [21]. Ce sera comme suit :

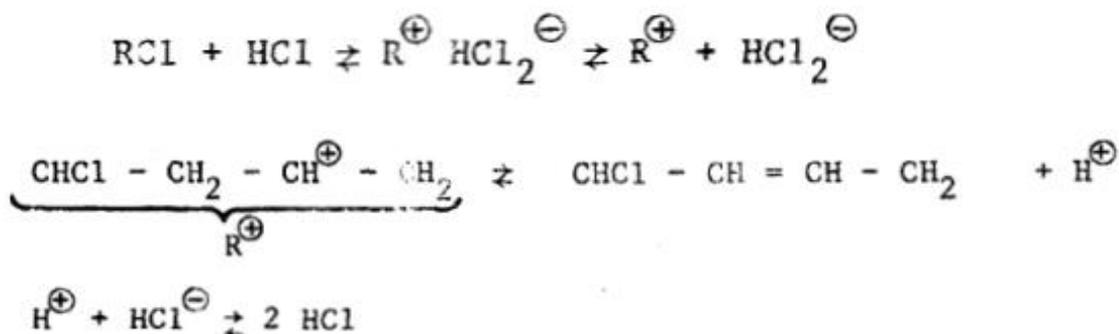


Figure I.5: Mécanisme ionique déshydrochloruration du PVC. [21]

c) Mécanisme unimoléculaire

A des températures relativement basses et en milieu inerte, il s'agit de tout non radical avec un état de transition polaire selon l'équation suivante :

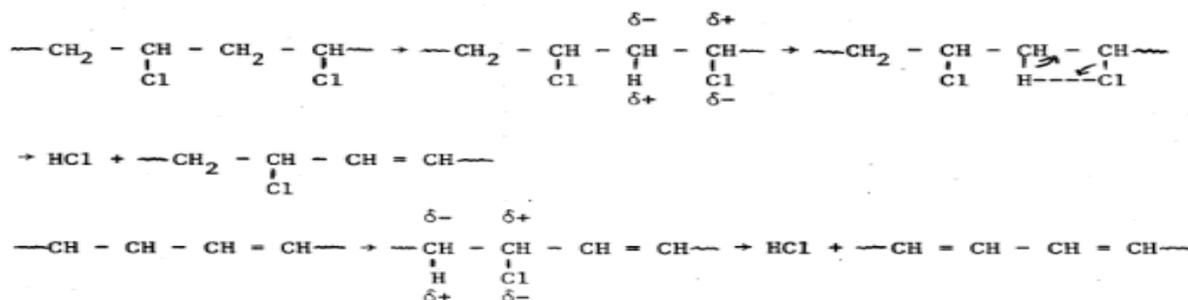
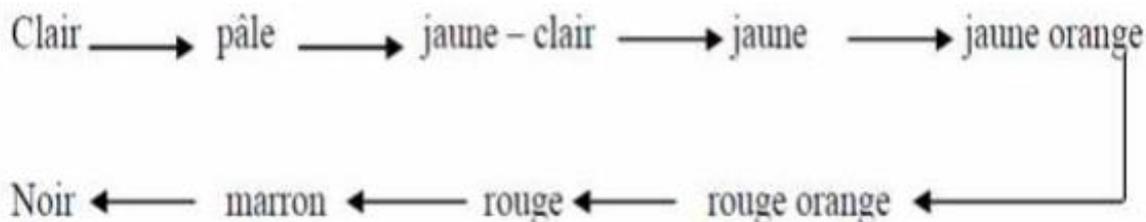


Figure I.6: Mécanisme unimoléculaire de déshydrochloruration du PVC. [21]

a) Coloration du PVC durant la déshydrochloruration

La coloration du PVC se produit lorsque la longueur de la séquence de polyènes conjugués dépasse 5 unités et devient progressivement plus sombre avec l'augmentation de la libération de HCl, avec un changement de couleur comme suit [22] :



I.6.2.2. Oxydation du PVC

Les imperfections structurelles présentes dans les résines PVC permettent également cette apparition du phénomène d'oxydation du polymère. Contrairement à la déshydrochloruration, qui conduit à la libération d'acide chlorhydrique et formation de doubles liaisons, l'oxydation conduit à la scission de la chaîne formation de macromolécules et de sous-produits d'oxydation. [15]

Lors de la transformation, la formation de macroradicaux est responsable de l'apparition de mécanismes de réticulation, qui conduisent à une augmentation de la viscosité du polymère. Dans le produit fini, ce phénomène conduit à la perte des propriétés mécaniques originelles du matériau. Il est généralement admis que le mécanisme d'oxydation résulte d'une réaction en chaîne. Les radicaux

se forment après le clivage d'une chaîne homo- ou hétérolytique puis diffusent dans l'air par l'oxygène. [15]

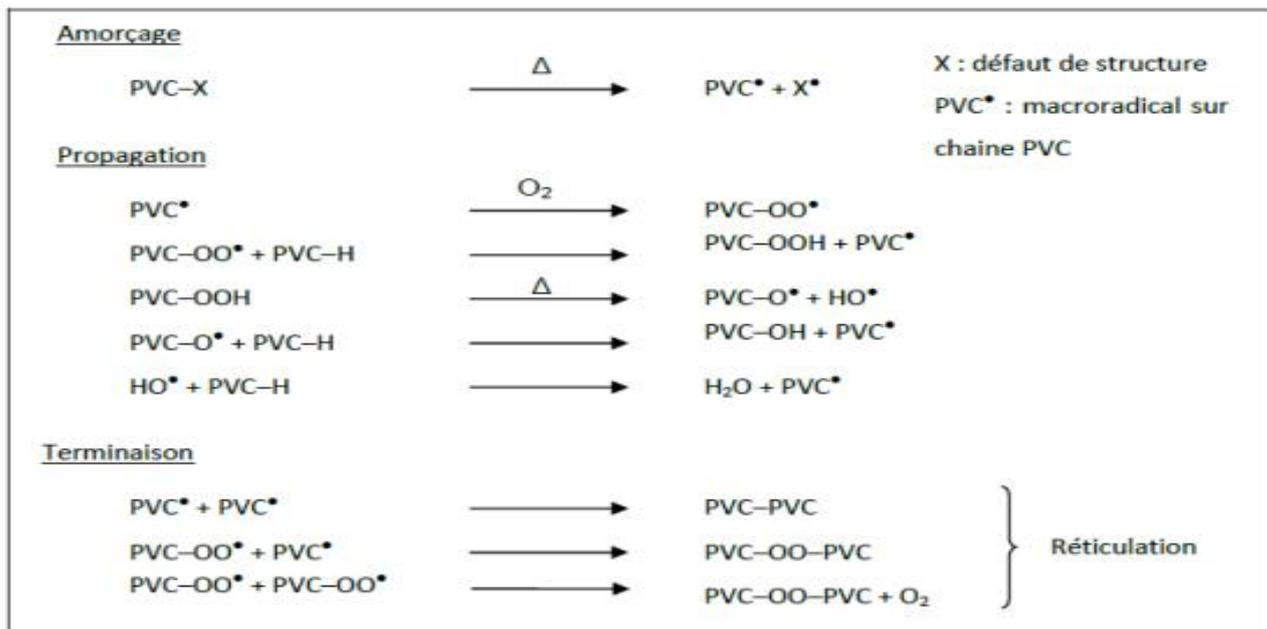


Figure I.7: Mécanisme de l'oxydation de PVC. [15]

I.7. Stabilisation thermique du PVC

En raison de l'apparition de certaines ramifications au cours de la polymérisation, le PVC produit commercialement est intrinsèquement instable sur le plan thermique ; un stabilisateur thermique est donc indispensable. Les stabilisateurs sont nécessaires pour assurer la stabilité requise du PVC contre les intempéries, la lumière et la chaleur. Les stabilisateurs les plus courants sont les composés organostanniques et les métaux lourds, ainsi que les co-stabilisateurs organiques, en fonction des propriétés requises du produit. Propriétés requises du produit. [23]

I.7.1. Rôle du stabilisant

La stabilisation c'est la modification du matériau destinée à augmenter sa durée de vie. Les stabilisants sont des agents destinés à combattre les causes et les effets de dégradation. Il existe une classe de stabilisants contenant de nombreux additifs, qui concerne le polychlorure de vinyle et les polymères chlorés.

La complexité du mécanisme de dégradation du PVC amène à imaginer un stabilisant qui aurait des fonctions multiples.

- Éliminer l'effet de toutes les substances, y compris les produits secondaires de la décomposition, qui accélèrent la dégradation de PVC et qui provoquent la corrosion des équipements de transformation ;
- Remplacer les atomes de chlore dans les positions labiles (dans la position allylique) pour créer des liaisons plus stables et minimiser le nombre de sites capables d'initier la déshydrochloruration ;
- Limiter les réactions en chaînes de déshydrochloruration responsables de la formation des séquences des doubles liaisons conjuguées, conduisant à la coloration du polymère.

La plupart des stabilisants du PVC sont en fait des mélanges d'additifs spécifiques dans leur mode d'action. Néanmoins, la grande majorité des stabilisants du marché répond à un mécanisme d'action introduit dans les années 1950 par Frye et Horst et confirmé plus tard par des techniques d'analyses plus modernes (figure I.8). [15]

Ce mécanisme présente un stabilisant de la forme MY, où M doit pouvoir former un sel de chlore stable et Y un ligand susceptible de faire une substitution nucléophile du chlore labile. Par ailleurs, le stabilisant MY doit être capable de réagir avec HCl dans une réaction de type acide-base. L'acide chlorhydrique peut aussi être absorbé par des cages minérales.

Les grandes familles de stabilisants commercialisées aujourd'hui sont basées sur des sels métalliques plus ou moins complexes et dont la chimie a été développée pour répondre aux multiples exigences de la transformation et de l'application finale.

Il est à noter que très peu de stabilisants sont capables d'apporter les quatre fonctions de stabilisation. Les stabilisants sont donc souvent des mélanges de composés apportant tous un ou plusieurs modes d'actions : la stabilisation primaire réalise les actions préventives quand les costabilisants permettent d'aider à la réalisation des autres mécanismes de protection du PVC [15].

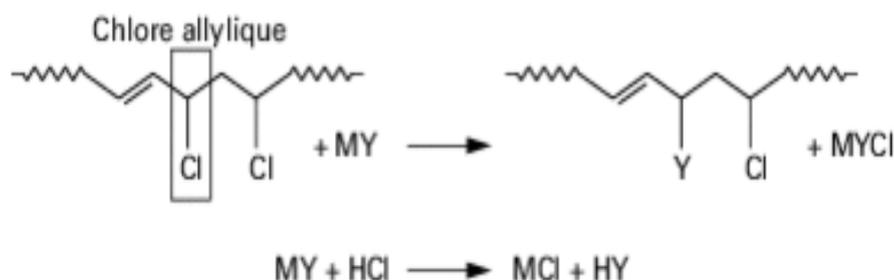


Figure I.8: Théorie de Frye et Horst sur la stabilisation du PVC. [15]

I.7.2. Choix du stabilisant thermique

Le choix du stabilisant va se faire sur la base de certaines considérations techniques de performance, de comportement, et des critères économiques comme :

- Les performances propres ; et le rapport coût/performance.
- Les compatibilités avec la mise en œuvre (stabilités intrinsèques aux températures et cisaillements mécaniques utilisés pendant la transformation).
- La faible volatilité, et la compatibilité avec les autres additifs.
- La compatibilité avec l'application finale (transparence, couleur, odeur), et la compatibilité d'usage (par exemple la non-toxicité).
- La tenue à long terme (résistance à la migration, résistance à la chaleur ou aux ultra-violets).

[22]

I.7.3. Stabilisation thermique du PVC par les Stabilisants à base de plomb

C'est un très bon stabilisant thermique du fait de sa bonne dispersion dans les polymères. C'est un excellent stabilisateur de lumière et adapté aux applications électriques. Mais elle Il a l'inconvénient de troubler le PVC et d'être toxique.

Ils sont généralement solides et souvent Certaines structures présentées dans le tableau I.4.

Le mécanisme d'action des stabilisants au plomb a été décrit pour les carboxylates (Figure I.9). Le plomb divalent a un effet complexant très prononcé et peut déplacer très efficacement le chlore labile. La plupart des systèmes courants sont sûr basés afin que le HCl libre libéré puisse être rapidement neutralisé. Il est important donner que les stabilisants au plomb soient généralement disponibles sur le marché sous forme de mélanges prêts à l'emploi (one-packs) contenant non seulement le dérivé du sel de plomb, mais également le lubrifiant. [22]

La compilation du plomb one pack fait partie du savoir-faire du fabricant, mais en général l'application est fondamentalement dans le bâtiment (tuyaux, profilés, fenêtre, ...).

Tableau I.4: Structures chimiques des stabilisants au Plomb. [22]

Nom	Structures chimiques	Concentration en plomb (%)
Sulfate tribasique	3 PbO · PbSO ₄ · H ₂ O	83,6
Phosphite dibasique	2 PbO · PbPO ₃ · 1/2 H ₂ O	83,7
Phthalate dibasique	2 PbO · Pb(OOC)2C ₆ H ₄	76,0
Stéarate dibasique	2PbO · (C ₁₇ H ₃₅ COO)2Pb	51,0
Stéarate neutre	(C ₁₇ H ₃₅ COO)2Pb	27,0
Carbonate dibasique	2 PbO · PbCO ₃	80,2

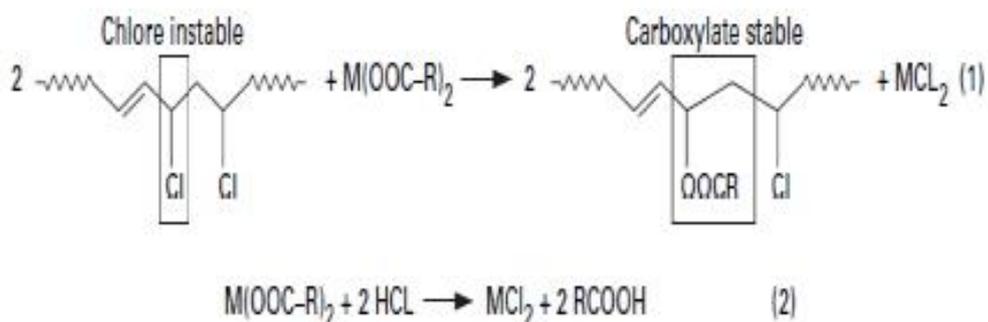
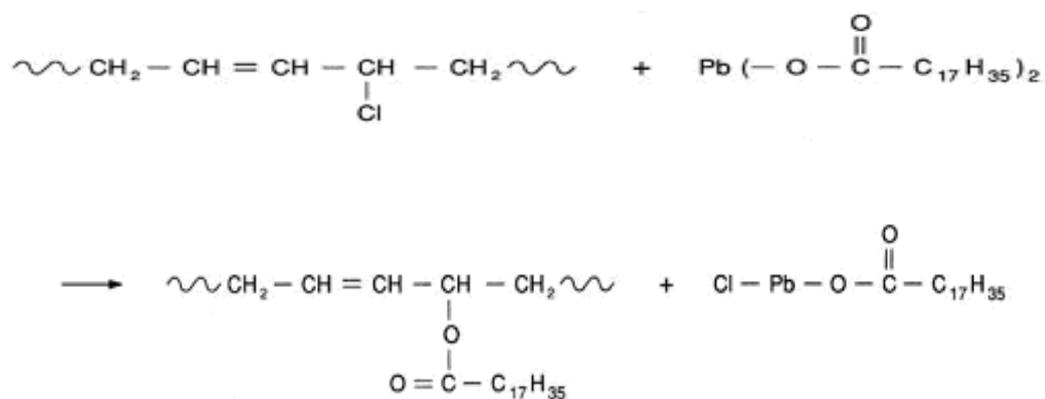


Figure I.9: Mode d’action des carboxylates métalliques sur la dégradation du PVC. [15]

Le stéarate neutre de plomb est un bon modèle de stabilisant. Son mécanisme d’action est schématisé dans la figure I.10.



I.8.1. Extrusion des tubes

L'extrusion consiste à obtenir, à partir de mélanges non plastifiés, se présentant sous forme de poudres sèches (prémix, dry blends), une masse visqueuse homogène qui est dirigée vers un ensemble tête-filière donnant au profilé la forme souhaitée.

Compte tenu que le profilé sort de la filière à température élevée (entre 180 et 210 °C), son manque de rigidité impose de le maintenir dans la forme désirée jusqu'à son refroidissement. Cette opération est réalisée au moyen d'un conformateur thermostaté par une circulation d'eau qui, tout en conservant sa forme au profilé, assure son refroidissement jusqu'à une température proche de l'ambiante. [14]

Derrière le conformateur est placé un appareil de tirage du profilé assurant son acheminement vers le système de coupe et de finition avant stockage.

Le choix des extrudeuses et les conditions opératoires de mise en œuvre dépendent de la forme de présentation du mélange prêt à l'emploi :

- Pour l'extrusion des poudres sèches non (ou peu) plastifiées, on adopte de préférence des machines à double vis ;
- En présence de granulés, on utilise des extrudeuses mono ou double vis. [14]

a) Extrudeuse double vis

Elle est équipée de deux vis à filets interpénétrant tournant dans un fourreau bicylindrique.

Les deux vis peuvent tourner dans le même sens (vis corotatives), ou en sens contraire (vis contrarotatives). Elles peuvent avoir des axes parallèles ou convergents (bi-vis coniques).

La longueur des vis est, le plus couramment, 15 à 22 fois leur diamètre. Elles conduisent à une excellente gélification de la poudre et à une bonne homogénéité de la matière.

Dans tous les cas, il faut veiller à ce que l'outillage en contact avec la matière chaude soit conçu de façon à lui assurer un écoulement régulier, sans zone de stagnation.

De plus, l'outillage doit résister à l'abrasion et à la corrosion due à la libération accidentelle de gaz chlorhydrique provenant de la décomposition de la résine. Le matériel doit pouvoir supporter les fortes pressions (> 600 MPa) développées dans l'extrudeuse et la tête d'extrusion. [14]

Les températures de la matière, en sortie de filière, sont habituellement de :

- 190 °C pour les compositions vinyliques plastifiées ;

- 210 °C pour les compositions vinyliques non plastifiées. [24]

Les tubes en PVC rigide (PVC-U) destinés aux réseaux :

- De distribution d'eau potable ;
- D'assainissement en gravitaire ;
- D'assainissement sous pression ;
- Les canalisations électriques, les gaines PTT... [24]

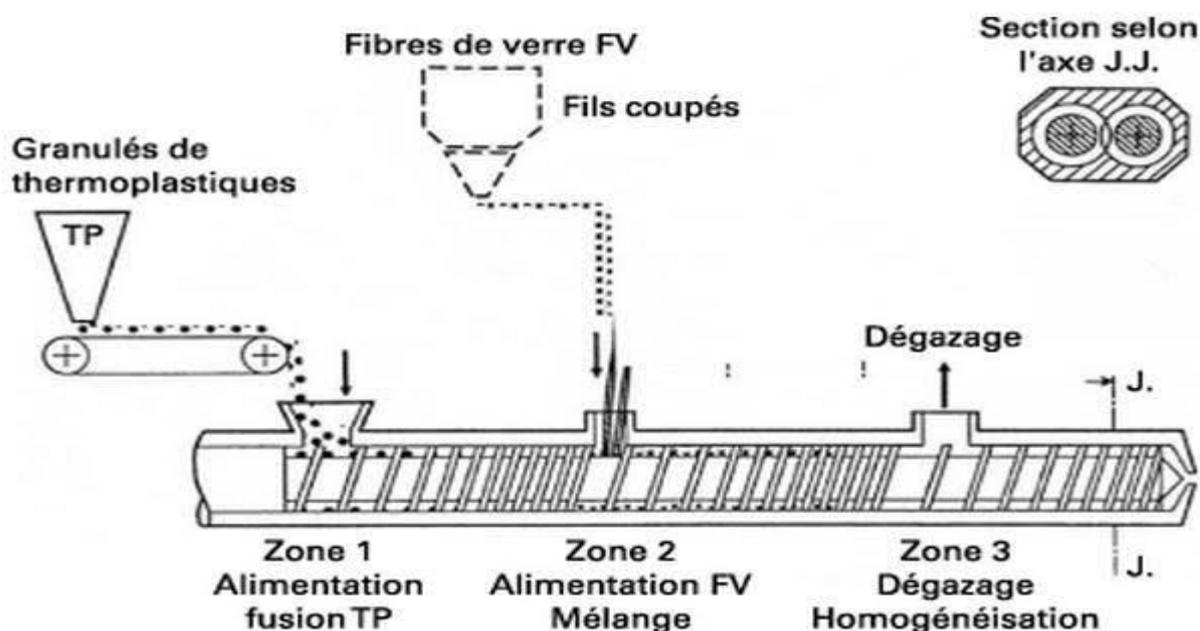


Figure I.11 : Ligne d'extrusion des tubes.

I.7.2. Principaux additifs utilisés lors de mis œuvre

I.8.2.1. Stabilisants thermiques

La tâche des stabilisants est de lier le chlorure d'hydrogène libéré lors de la déshydrochloration, une réaction autocatalytique sous l'influence de la chaleur, de la lumière ou de l'oxygène. Les stabilisants évitent les réactions secondaires lors de la production de PVC, mais augmentent également sa stabilité thermique. Les stabilisants à base de plomb sont largement utilisés mais sont progressivement supprimés dans les formulations de PVC en raison de leur toxicité¹¹. Ils sont généralement remplacés par des stabilisants à base d'étain ou des mélanges de stabilisants calcium-zinc ou des stabilisants organiques/ calcium. [25]

On distingue défirent types des stabilisants :

- Stabilisants thermiques ;
- Antioxydant ;
- Inhibiteurs radicalaires ;
- Inhibiteurs d'hydroperoxydes ;
- Désactiveurs de métaux ;
- Stabilisants U.V ;
- Absorbeurs UV ;
- Autres absorbeurs ;
- Quenchers ;
- Stabilisants et additifs protecteur. [22]

I.8.2.2. Lubrifiants

Le rôle des lubrifiants est de contrôler et de réguler les forces de frottement entre eux Entre le polymère et les parois métalliques de la machine de traitement et les particules ou macromolécules du polymère lui-même produites lors de l'application à température Il existe deux types de lubrifiants. [26]

a) Lubrifiants externe

Pour faciliter la lubrification des produits finis, le glissement des feuilles plastiques les unes sur les autres, le démoulage de pièces injectées, on fait appel à des lubrifiants externes appelés agents de glissement et agents de démoulage. [26]

b) Lubrifiants interne

Les processing aids, polymères de masses moléculaires élevées, bien qu'entrant dans la catégorie des adjuvants qui facilitent l'écoulement des plastiques en machines, ne sont pas décrits dans ce paragraphe sur la lubrification, la structure chimique de ces produits et les mécanismes en jeu étant différents. [26]

I.8.2.3. Les charge

Les charges sont ajoutées aux matériaux pour augmenter leur opacité, améliorer leurs qualités mécaniques (telles que la résistance à la traction, la résistance à la flexion, la résistance à la compression, etc...). En outre, les charges peuvent augmenter la résistance au feu du PVC. Il s'agit de substances inertes, principalement des minéraux comme le talc, des oxydes métalliques ou du carbonate de calcium. [18]

I.8.2.4. Les pigments

Des pigments sont ajoutés au PVC et à d'autres plastiques à une concentration de de 0,1 à 4 %. Le PVC est disponible dans toutes les couleurs. De nombreux pigments plastiques traditionnels contiennent du chrome et du plomb, mais des colorants organiques sont également utilisés. Certains pigments sont toxiques (notamment ceux contenant des métaux lourds) leur utilisation est donc réglementée par des réglementations nationales et internationales. [27] Les pigments sont utilisés pour colorer les géomembranes en PVC. Ils agissent également comme stabilisateurs UV. La plupart des géomembranes en PVC sont de couleur noire ou grise. Le noir de carbone et le dioxyde de titane sont les deux pigments qui créent généralement ces couleurs. La suie est un excellent protecteur UV. [24]

a) Noires de carbone

Ce n'est pas un pigment minéral car il est composé de carbone. Bien qu'il s'agisse d'une cristallite finement divisée, elle n'est pas considérée comme organique car elle n'est pas le résultat d'une synthèse chimique. Il est très léger, résistant aux intempéries et a une bonne résistance à la chaleur (jusqu'à 300°C). Ils sont obtenus par des combinaisons imparfaites de gaz naturel ou de dérivés du pétrole.

- Le noir de fumée : Granulométrie obtenue à partir de dérivés du pétrole grossier, faible pouvoir colorant, teinte bleutée ; À peine utiliser.
- Le noir au four : Obtenu par des procédés améliorés à partir de dérivés du pétrole et du gaz a une teinte bleutée et son pouvoir colorant est supérieur à celui du noir de fumée.
- Le canal noir : dérivé du gaz ; noir beaucoup plus profond noir fumé avec une teinte bleutée, rarement produit. [27]

b) Dioxyde de titane

C'est pratiquement le seul pigment blanc utilisé dans les plastiques. Trop occupé Les pigments colorés permettent d'obtenir des nuances opaques. Il est vendu sous deux formes cristallines.

- L'anatase : Il est plus blanc et plus opaque que le rutile.
- Le rutile : Légèrement plus jaune que l'anatase, mais meilleure puissance opaque, excellente résistance à la lumière et aux intempéries. [24]

CHAPITRE II :

Les adjuvants et les
additifs.

II.1. Introduction

Le PVC est un matériau plastique très polyvalent, disponible sous différentes formes commerciales telles que des poudres, des granulés, des pâtes, des émulsions et des dissolutions. Il occupe une place importante dans l'industrie des plastiques, avec des applications diverses dans les articles en plastique et les produits finis non plastifiés tels que les tubes rigides.

Cette diversité d'utilisation est rendue possible grâce aux propriétés intéressantes du PVC lui-même, ainsi qu'à l'utilisation d'adjuvants et d'additifs. Ces derniers sont ajoutés pendant ou après la polymérisation pour améliorer les propriétés physiques, chimiques et opérationnelles des polymères. En conséquence, il existe une grande variété de types de PVC avec des propriétés différentes.

II.2. Les adjuvants

II.2.1. Définition

Les adjuvants sont des composés utilisés en faible concentration (inférieur à 5% en poids) pour modifier les propriétés physiques des polymères. Les adjuvants peuvent être organiques ou organométalliques et sont souvent de masse moléculaire inférieure à celle du polymère. Les charges sont des produits minéraux utilisés en forte concentration pour modifier les propriétés physiques du produit fini. Cependant, certains produits minéraux, tels que les carbonates mixtes d'aluminium et de magnésium ou les noirs de carbone, peuvent être considérés comme des adjuvants en raison de leur fonction, comme stabilisants thermiques ou antioxydants. [28]

II.2.2. Colorants et pigments

Les matières colorantes peuvent être classées en deux catégories :

a) Colorants

Les colorants sont des substances organiques solubles qui sont incorporées dans le polymère afin de lui conférer un bel aspect par la coloration voulue. Ce sont toujours souvent moins stables face à la lumière et à la chaleur. Ils sont principalement utilisés pour les matières transparentes.

b) Pigments

Ce sont des substances insolubles, qui se présentent généralement sous forme de fines particules, sont utilisés pour leurs propriétés optiques, protectrices ou décoratives. De plus, ils sont utilisés pour colorer et opacifier la matière plastique, et sont mis en œuvre sous forme de dispersions.

Ils se classent en plusieurs catégories :

- Pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de manganèse, et decobalt) ;
- Composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre, quinacridone, perinone...) ;
- Noirs de carbone ;
- Pigments métallisés. [29]

II.2.3. Lubrifiants

L'addition de lubrifiants a pour but d'éviter que le polymère ou mélange de polymères ne s'adhère au métal des outillages, elle facilite donc la mise en œuvre et le démoulage et réduisent les frictions entre les chaînes polymères au sein de la matière plastique. Les principaux lubrifiants sont des stéarates métalliques, des stéaramides, des esters d'acides gras, des cires d'hydrocarbures et des acides gras.

II.2.3.1. Rôle du lubrifiant

Afin de prévenir ou réduire les conséquences du contact entre les polymères et les outils métalliques chauffés, on utilise des lubrifiants externes pour éviter un contact direct qui entraînerait un collage superficiel, une stagnation ou une décomposition. Cette mesure concerne tous les thermoplastiques. De plus, l'ajout de lubrifiants internes permet de faciliter l'écoulement des polymères en réduisant leur viscosité, ou d'aider le PVC à se gélifier. Les lubrifiants jouent un rôle essentiel dans le contrôle des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation. [29]

Selon les différents mécanismes d'action du lubrifiant, il peut être divisé en lubrifiants externes et lubrifiants internes :

- **Lubrification externe**

Un lubrifiant externe, très faiblement soluble dans le polymère, forme une couche protectrice sur la surface métallique des outils de transformation. Cette couche (**figure II.1**) est plus ou moins mobile selon la nature du métal, la structure chimique du lubrifiant et le polymère concerné.

En améliorant le glissement sur les parois des outillages, les lubrifiants externes évitent le phénomène de melt fracture qui se manifeste par un aspect de surface mat des objets finis obtenus à des vitesses d'écoulement élevées. [26]

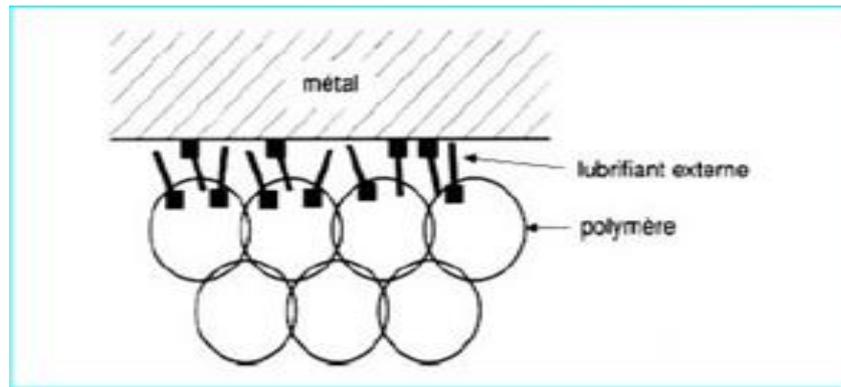


Figure II.1: Schéma de principe de la lubrification externe d'un polymère. [29]

- **Lubrification interne**

Un lubrifiant interne améliore l'écoulement du polymère fondu dans la machine de transformation en abaissant la viscosité. Dans le cas du PVC, le lubrifiant interne joue un rôle particulier. Même en présence de stabilisants, la gélification du PVC ne peut être assurée sans décomposition thermique par simple chauffage ; l'homogénéité n'est obtenue que par malaxage pour provoquer l'interpénétration des grains et particules fines de polymère frottant les uns contre les autres. Les frictions se produisent dès l'entrée dans la machine de transformation, donc à basse température. Sans lubrification interne, ces frictions de grain à grain encore très visqueux provoqueraient un auto échauffement superficiel qui ne pourrait pas être contrôlé par des stabilisants thermiques. On admet que les contraintes de cisaillement permettant le malaxage sont transmises de particule à particule (**figure II.2**) par l'intermédiaire du lubrifiant interne fixé à leur surface. [26]

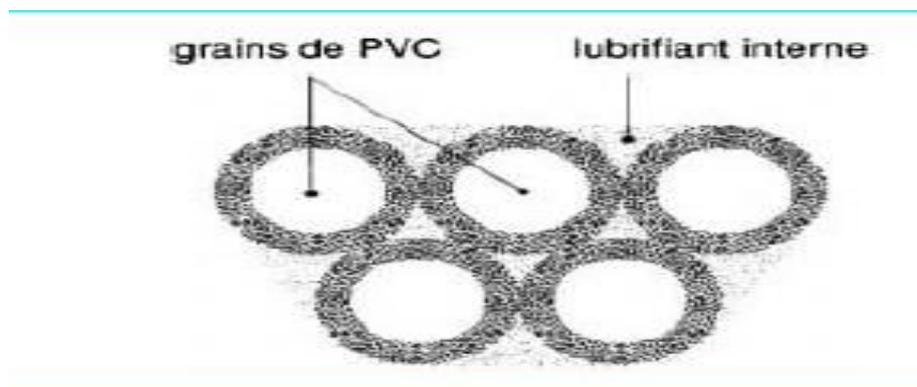


Figure II.2: Schéma de principe de la lubrification interne du PVC. [29]

II.2.4. Stabilisants thermique

Les stabilisants sont des substances utilisées pour améliorer la stabilité chimique et thermiques du PVC lors de sa transformation. Ils sont ajoutés au polymère ou au mélange polymère dans le but de retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables de la dégradation du PVC sous l'effet de la chaleur, de la lumière, des agents oxydants [30], ainsi que de fixer l'acide chlorhydrique. De plus, ils agissent en éliminant les séquences polyéniques ou leur caractère chromophore, réduisant ainsi le brunissement du polymère lors de sa dégradation, et ils peuvent également neutraliser l'action de tout catalyseur de la déshydrochloruration. [29]

II.2.5. Anti-ultraviolet (anti UV)

Les chaînes macromoléculaires peuvent se décomposer sous l'effet des rayons UV, ce qui peut être évité en utilisant des produits de protection appropriés. Pour se protéger contre les rayons ultraviolets consiste à incorporer des composés absorbant les rayons UV dans les résines utilisées tels que les absorbeurs UV ou à appliquer des agents anti-UV (écrans externe) sur les surfaces à protéger.

Ces agents peuvent être classés en deux familles : les absorbeurs UV organiques, qui agissent chimiquement, et les absorbeurs UV inorganiques (minéraux), qui agissent physiquement. Les absorbeurs UV neutralisent les rayonnements UV nocifs en les transformant en énergie calorifique inoffensive, permettant ainsi de stabiliser les matériaux contre les effets nocifs des UV. [31]

II.2.6. Les ignifugeants

Le PVC rigide possède une résistance naturelle au feu, tandis que des additifs ignifugeants sont généralement utilisés avec le PVC souple pour compenser son inflammabilité accrue due à l'ajout de plastifiants. Bien que le PVC soit généralement plus résistant au feu que d'autres types de plastiques, l'incorporation de certains ignifugeants tels que les oxydes métalliques tels que le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) peuvent augmenter davantage cette résistance. [31]

II.2.7. Anti-oxydants

Les anti-oxydants sont des substances stabilisantes qui généralement empêchent la détérioration des grandes molécules en limitant les dommages causés par l'oxygène et les agents polluants présents dans l'air, ce qui contribue au vieillissement des matières plastiques. Ils sont utilisés en quantités maximales de 1%. [30]

Il existe plusieurs types d'anti-oxydants, notamment :

- Les amines aromatiques comme les phénylnaphtylamines, qui sont sensibilisantes et certaines sont même cancérigènes. Ces substances ne doivent en aucun cas être utilisées ;
- Les amines aliphatiques, qui prennent une coloration brunâtre lorsqu'elles s'oxydent ;
- Les phénols tels que le phénol, les crésols et les xylénols, qui sont corrosifs et toxiques au contact de la peau. Ils ne sont plus utilisés et ont été remplacés par des composés phénoliques encombrés. Bien que les composés phénoliques soient les plus couramment utilisés, ils sont soupçonnés d'être des perturbateurs endocriniens ;
- Les phosphites organiques et les mercaptans, dont les composés à longue chaîne alkylée sont moins nocifs que ceux à chaîne courte. [30]

II.2.8. Antistatiques

Les polymères possèdent une structure moléculaire qui leur permet d'accumuler des charges électrostatiques en surface, les rendant ainsi des isolants électriques. Cependant, dans les zones inflammables ou poussiéreuses, ces charges électriques immobiles peuvent représenter un risque d'incendie, d'étincelles ou de chocs électriques. Pour prévenir ces dangers, des agents antistatiques sont incorporés aux formulations de PVC. Ces agents antistatiques empêchent l'accumulation de charges électriques immobiles et réduisent également l'accumulation de poussière. Ainsi, ces mesures contribuent à minimiser les risques potentiels liés aux charges électrostatiques dans les environnements sensibles. [30,32]

- **Mécanismes d'action des antistatiques**

Ils ont pour rôle de faciliter l'écoulement des charges en augmentant la conductivité des matériaux. Ce résultat peut être obtenu par addition de poudres métalliques ou de noir de carbone électro conducteur, mais, dans de nombreux cas (déstabilisation du polymère, problème de coloration), on a recours à des adjuvants qui doivent être présents en surface pour être actifs. Leur mode d'action est lié d'une part à leur conductivité propre et d'autre part à l'humidité ambiante qu'ils adsorbent. On peut soit disperser l'agent sur la surface à protéger, soit incorporer dans la masse du polymère, pendant la mise en œuvre, un produit semi compatible pouvant exsuder aux températures d'usage. [26]

- **Antistatiques externes**

Ils sont appliqués, en solution aqueuse ou dans un solvant approprié, au polymère à protéger, par pulvérisation ou trempage. Ils ont pour avantage une efficacité immédiate mais pour inconvénient d'être rapidement éliminés par lavage ou frottement. [26]

- **Antistatiques internes**

Ils sont dispersés dans le polymère pendant la mise en œuvre et doivent migrer lentement. Leur compatibilité dépend de leur structure, des polymères auxquels ils sont destinés et des adjuvants qui les accompagnent, tels les stabilisants ou les lubrifiants. Ils doivent donc être testés en présence de ces adjuvants. Les concentrations doivent être choisies pour éviter les effets parasites éventuels dus à leur incompatibilité partielle. À l'inverse des antistatiques externes, leur efficacité n'est pas affectée par des lavages, mais leur action ne se manifeste qu'après un délai de quelques heures à quelques jours après la mise en œuvre. [26]

II.3. Les additifs

II.3.1. Définition

Les additifs sont des substances généralement organiques qui sont physiquement dispersées dans une matrice polymère. Leur teneur dans la formulation est généralement supérieure à 5 %. Ils peuvent modifier certaines propriétés sans altérer la structure moléculaire du polymère principal. [19]

II.3.1 Les charges

Les charges sont utilisées dans certains cas pour réduire les coûts de production des mélanges, augmenter la résistance au feu ou renforcer d'autres propriétés physiques. Les charges les plus couramment utilisées sont la craie et le talc. Dans le cas spécifique du PVC, il peut contenir jusqu'à 50 % de charges. Il convient de noter que ces charges, notamment le carbonate de calcium (craie) sous forme de poudre blanche, ne présentent aucun risque pour la santé ou l'environnement.

[24,33-34].

Tableau II.1: Caractéristique de la charge CaCO₃. [34]

Caractéristique	Spécification
Humidité	2 % max
Masse volumique (g/cm ³)	2,6

II. 3.2. Plastifiants

Les plastifiants sont des solvants lourds incorporés aux polymères dans le but de réduire les interactions entre les chaînes, ce qui améliore la mise en forme et diminue la fragilité du produit fini. Les plastifiants sont des composés organiques à point d'ébullition élevée. L'ajout de 20 à 50 % de plastifiants au PVC le rend plus souple. L'effet principal des plastifiants est de diminuer la température de transition vitreuse du mélange polymère, mais ils ont également un impact sur de nombreuses autres caractéristiques. Les plastifiants les plus couramment utilisés sont les phtalates. Leur formule chimique générale est représentée dans la **Figure II.1.** [33,35-36]

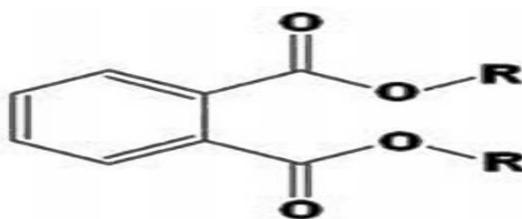


Figure II.3:Formule chimique générale des phtalates.

Le nom, la chaîne carbonée et les propriétés physiques de quelques phtalates commerciaux sont données au **Tableau II.2 :**

Tableau II.2: Caractéristiques physiques et thermiques des différents types des plastifiants à base de phtalate utilisés avec le PVC. [35]

	R	M (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)	T _g (°C)
Di-(butyle) phtalate (DBP)		278	-35	-94 [9]
Di-(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP)		391	-50	-
Di-(n-octyl) phtalate (DnOP)		390	-52	-
Di-(isononyl) phtalate (DINP)		419	-43	-
Di-(isodecyl) phtalate (DIDP)		447	-50	-76

Le diéthylhexyl phtalate (DEHP), également connu sous le nom de DOP (dioctylphtalate), est le phtalate le plus largement utilisé. Il est largement utilisé dans de nombreux domaines d'application et est considéré comme l'une des substances chimiques les plus surveillées. [35]

II. 3. 3. Les renforts

Les renforts sont utilisés dans les matériaux "haute performance", mais en raison de leur coût élevé, ils sont principalement utilisés dans des applications spécifiques, notamment dans les industries aérospatiale, aéronautique et automobile. Parmi ces renforts, on trouve les fibres de carbone, les fibres de basalte, les fibres d'aramide, le bore et les fibres monocristallines de métaux appelées "whiskers". L'incorporation de microbilles de verre vides dans un polymère permet d'augmenter considérablement la résistance du matériau aux chocs, mais leur utilisation à grande échelle n'est pas encore répandue dans l'industrie. [30]

II. 3. 4. Les agents gonflants

Les agents gonflants solides sont des matériaux utilisés pour générer des gaz lorsqu'ils se dissocient à des températures appropriées, nécessaires pour maintenir la structure poreuse d'une mousse. Il existe deux types principaux d'agents gonflants : le bicarbonate de sodium, de nature endothermique, qui absorbe la chaleur pour produire du gaz carbonique, et l'azodi carbone amide, exothermique, qui libère de l'azote gazeux lorsqu'il se dissocie. Différents grades de ces additifs sont disponibles pour répondre à des applications spécifiques, avec une répartition granulométrique bien contrôlée. Les composés azoïques peuvent être utilisés en combinaison avec un agent activateur pour initier la décomposition et augmenter la quantité totale de gaz libéré. L'utilisation d'agents gonflants sous forme de granulés permet une manipulation et une dispersion améliorées. [23]

CHAPITRE III :
MATERIAUX ET
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les matériaux utilisés. Ensuite, nous détaillerons la préparation des mélanges, et enfin, nous aborderons les techniques de caractérisation.

III.2. Matières utilisées

Les matériaux utilisés pour la préparation de nos mélanges sont les suivants :

III.2.1. Résine

a) Polychlorure de vinyle

Le Polychlorure de vinyle utilisé est de type INOVYN-267 RC. Ses caractéristiques techniques sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC INOVYN-267 RC).

Caractéristique	Unité	Spécification	Méthode de mesure
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 à 67	-
DP	-	970 à 1070	-
Viscosité	Cps	0,89 à 01,95	ASTM D – 1243-58T
Matière volatile	%	0,2	-
Densité apparente	g.ml ⁻¹	0,5 à 0,54	ASTM D-1895-67
Granulométrie 63-230	%	95 -0,3	-
Yeux de poisson	nbr	20	MTC
Résistivité cubique	S.cm ⁻⁶	3,5 .1013	MTC
Temps d'absorption	S	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Min	65	ISO – R -182
Impuretés	%	5	-
Teneurs en cendres	%	0,03	-

Conditionnement et emballage:

- En sacs multipliés de 25 Kg ou en big bags de 1 tonne.
- Le produit doit être bien protégé contre les infiltrations des eaux de pluie et l'humidité.

III.2.2. Additifs

a) Stabilisants thermiques

Les stabilisants à base de plomb (Pb) sont couramment utilisés dans l'industrie pour la fabrication de tuyaux et de profilés rigides destinés au secteur du bâtiment, ainsi que pour les isolants de câbles électriques. Selon leur fiche technique, voici certaines de leurs caractéristiques :

Tableau III.2: Caractéristiques principales du stabilisant à base de plomb.

Paramètre	Spécification
Nom de stabilisant	ASMIX 21045
Contenance en Pb	82-84%
Taux humidité	MAX 0.8%
Résidus sur tamis	MAX 0.5%

b) Lubrifiant

Le lubrifiant utilisé est la Cire PE (PE wax).

c) Charge CaCO₃

La charge utilisée est le carbonate de calcium (craie) en forme des poudres blanche.

Tableau III.3: Composition chimique de la charge utilisée.

Ingrédients	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Concentration en (%)	99.5	0.16	0.094	0.026	0.089	0.025

Taille des particules : < 2.2µm ;

d) Dioxyde de titane

Il est couramment utilisé comme pigment minéral blanc dans les polymères. Il s'agit d'un pigment de type rutile provenant de Prolabo, ayant une densité de 4,17 g/cm³, une masse molaire de 79,90 g/Mol, une pureté de 99,94% et une taille moyenne des particules inférieure à 50 µm.

e) Noir de carbone

Il est couramment utilisé comme pigment minéral noir dans les polymères, ayant une densité de 1,8 à 2,1 g/cm³, une masse molaire de 12,0107 g/mol, une pureté de 99.9 % et une taille moyenne des particules de 10 à 500 nm.

III.3. Organigramme de la partie expérimentale

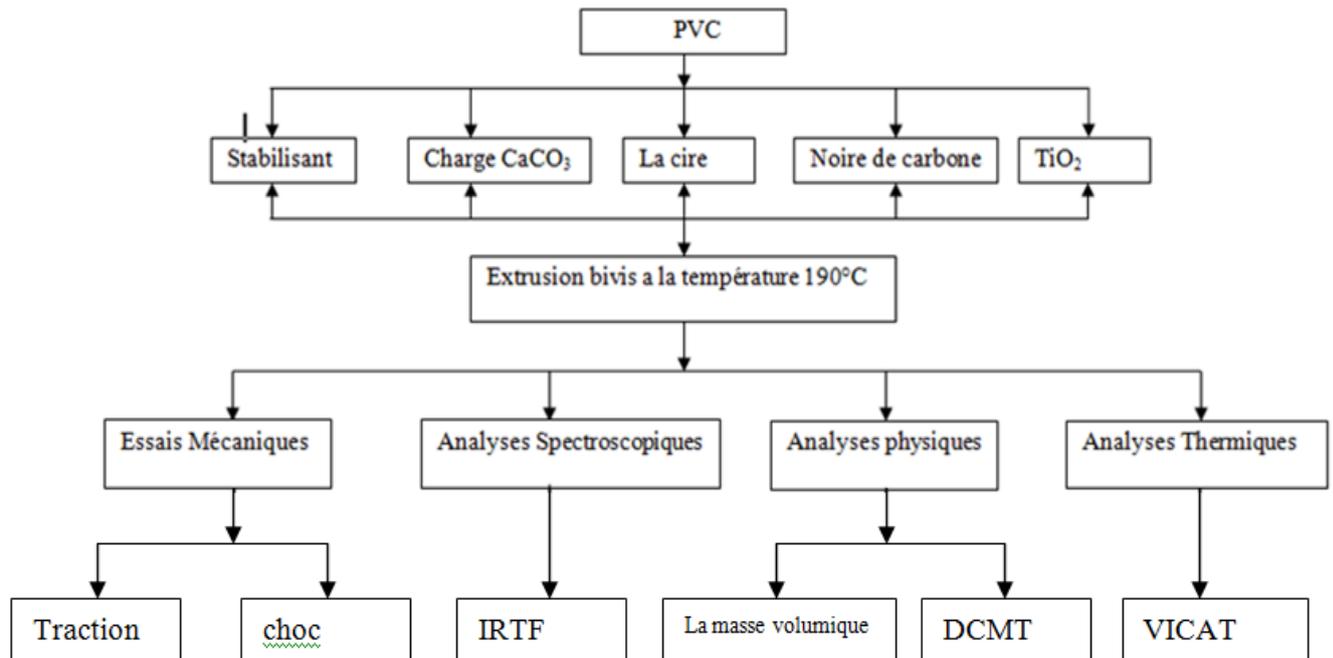


Figure III.1: Méthodologie expérimental.

III.4. Equipements utilisés

III.4.1. Mise en œuvre du tube PVC

- Extrudeuses à double vis

L'extrudeuse double vis Kraussmaffei est un équipement industriel utilisé pour la préparation de mélanges de PVC. Elle est équipée de deux vis qui tournent en sens inverse pour mélanger et homogénéiser les matières premières. Le processus de préparation d'un mélange de PVC avec une extrudeuse double vis Kraussmaffei se déroule en plusieurs étapes :

1. Chargement des matières premières : Les matières premières telles que le PVC, les additifs, les stabilisants, les pigments, etc. sont chargées dans la trémie de l'extrudeuse.
2. Fusion des matières premières : Les matières premières sont chauffées et fondues par la chaleur

générée par les frottements des vis en rotation.

3. Homogénéisation du mélange : Les vis en rotation mélangent et homogénéisent les matières premières fondues pour obtenir un mélange uniforme.

4. Extrusion du mélange : Le mélange fondu est extrudé sous forme de profilé, de tube ou de feuille selon les besoins.

5. Refroidissement du produit extrudé : Le produit extrudé est refroidi à l'aide d'un système de refroidissement pour le solidifier.

L'extrudeuse double vis KraussMaffei est un équipement de haute performance qui permet de préparer des mélanges de PVC de qualité supérieure avec une grande précision et une grande efficacité.

- Marque : KraussMaffei ;
- Température maximale : 190°C ;

III.4.2. Machine de choc

- Marque : RESILIMPACTOR CEAST ;
- Energie : 7.5 j.

III.4.3. Machine de traction

- Marque : ZWICKROELL Z010 ;
- Force maximale : 100 KN ;

III.5. Préparation des mélanges :

On a utilisé du PVC et des additifs (la charge) et des adjuvants (le stabilisant, le dioxyde de titane, noir de carbone, et lubrifiant (PEWAX) Les différentes formulations préparées sont représentées dans le tableau (III .4).

Les constituants de chaque formulation sont mélangés dans une extrudeuse bavis à la température de malaxage. Les éprouvettes des tests de la température de ramollissement Vicat et de traction sont usinés à partir du tube. Les différentes formulations utilisées sont données dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Différentes formulations préparées (unité industriel K-plast)

Formulation	Quantité de la résine en Kg et en %		Quantité de la charge: carbonate de calcium en Kg et %		Quantité de stabilisant thermique à base Pb en Kg et en %		Quantité de TIO ₂ en Kg et en %		Quantité de Noir de Carbone en Kg et en %		Quantité de PEWAX en Kg et en %	
	Kg	%	Kg	%	Kg	%	kg	%	kg	%	Kg	%
F 1	100	92.203	5	4.610	3	2.766	0.43	0.396	0.026	0.0239	/	/
F 2	100	90.497	5	4.524	3.200	2.895	1.5	1.357	0.800	0.723	/	/
F 3	100	90.375	5	4.518	3.200	2.892	1.5	1.355	0.800	0.723	0.15	0.135
F 4	100	91.675	5	4.583	2.700	2.475	1.3	1.191	0.080	0.073	/	/

III.6. Préparation des films

III.6.1. Dispositif et protocole expérimental

Les films sont préparés à partir de la formulation 4 par la méthode de coulée à partir d'une solution de 6% de PVC dans 25 ml de THF. La solution est par la suite étalée sur une plaque en verre puis séchée à température 30°C pendant 1 heure.

Des films d'environ 100 µm d'épaisseur sont recommandés pour obtenir une absorption appropriée des bandes IRTF.

Des analyses infrarouges sur des échantillons de PC ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer PYE UNICAM.SP3-300 piloté par un micro-ordinateur. Cet appareil permet d'obtenir une résolution de 4 cm⁻¹. Les spectres ont été réalisés en transmission par accumulation de 8 scans sur des films de PC de 100 µm d'épaisseur.

III.7. Tests effectués

III.7.1. Test de choc par chute de poids

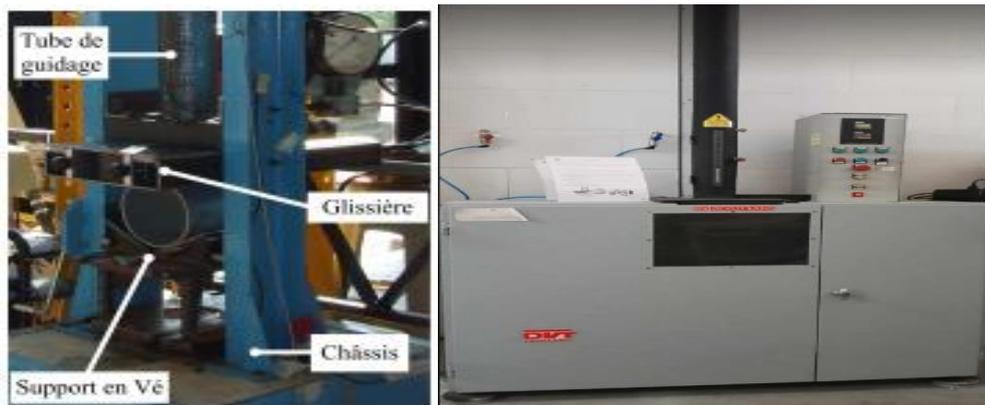
Le test de choc par chute de poids peut également être utilisé pour évaluer la résistance aux chocs des matériaux en PVC. Dans ce cas, un échantillon de PVC est placé sous le poids de chute et le poids est laissé tomber d'une hauteur spécifiée. Après chaque chute, l'échantillon est inspecté pour détecter tout dommage ou fissure résultant de l'impact. Ce test est important pour évaluer la résistance

aux chocs des matériaux en PVC utilisés dans des applications telles que les tuyaux, les revêtements de sol, les câbles électriques et les produits de construction.

Dans le cas spécifique des tubes étudiés, les échantillons de PVC sont soumis à un conditionnement dans un bain d'eau réfrigérée à 0 °C pendant 15 minutes avant le test de choc. Les tubes sont conformes aux critères de test si aucun dommage n'est visible après le test.

La norme NF EN 744 (1995) définit les exigences pour les machines d'essai de choc par poids tombants. Ces machines doivent être composées de plusieurs éléments (voir **Figures III. 2**) :

- un châssis, avec des rails ou un tube de guidage fixés en position verticale pour guider le percuteur en chute libre ;
- un support en vé sur lequel repose le tube ;
- un percuteur, avec une tête hémisphérique ;
- un mécanisme de libération du percuteur.



Figures III.2: Machine d'essais de choc.

III.7.2. Test de la masse volumique

Le test de la masse volumique du PVC est réalisé pour déterminer la densité du matériau, cette mesure est importante pour de nombreuses applications, car elle peut influencer les propriétés physiques et mécaniques du matériau, telles que sa résistance à la traction et à la flexion.

Pour mesurer la masse volumique du PVC, on utilise une méthode de pesée de l'eau. Cette méthode consiste à peser un échantillon de PVC sec, puis à le plonger dans de l'eau et à peser le volume d'eau déplacé par l'échantillon. La masse volumique est calculée en divisant la masse de l'échantillon par le volume d'eau déplacé.

Il est important de noter que la masse volumique du PVC peut varier en fonction de la formulation du matériau, des conditions de fabrication et de la température. Pour cette raison, il est important de mesurer la masse volumique dans des conditions standardisées et de s'assurer que les échantillons testés sont représentatifs du lot de production.

La masse volumique du PVC varie généralement entre 1,3 et 1,5 g/cm³, en fonction de la formulation et des conditions de fabrication. Cette mesure peut être utilisée pour vérifier la conformité du matériau aux spécifications de fabrication ou pour caractériser la qualité des produits finis.



Figures III.3: Machine de test de la masse volumique.

III.7.3. Test de résistance au dichlorométhane (DCMT)

Le test de résistance au dichlorométhane (DCMT) sur le PVC est réalisé pour évaluer la compatibilité et la résistance du PVC à ce solvant spécifique. Le dichlorométhane est un solvant couramment utilisé dans diverses industries, et il est important de déterminer si le PVC est compatible avec ce solvant et s'il résiste à son action chimique.

Lors du test de résistance au DCMT sur le PVC, des échantillons de PVC sont généralement immergés dans le dichlorométhane pendant une période de temps spécifique. Les échantillons sont ensuite

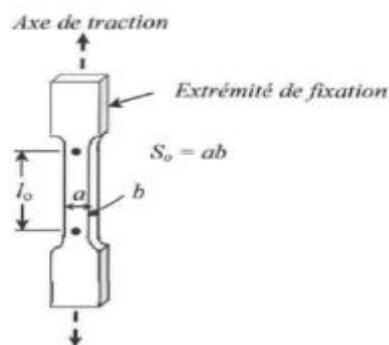
retirés du solvant et observés pour détecter tout changement ou dommage causé par l'action du dichlorométhane sur le matériau.

Les paramètres observés lors du test peuvent inclure des changements de couleur, de texture, de dureté, de flexibilité ou tout autre signe de détérioration du PVC. Des mesures quantitatives peuvent également être effectuées, telles que des tests de résistance mécanique pour évaluer les variations de résistance ou de ténacité du matériau après l'exposition au dichlorométhane.

Le test de résistance au DCMT sur le PVC est important pour déterminer la compatibilité du matériau avec ce solvant et son aptitude à résister aux conditions d'utilisation réelles (pas de corrosion). Ces informations peuvent être utiles pour sélectionner le PVC approprié pour des applications spécifiques où le contact avec le dichlorométhane est inévitable, et pour garantir la durabilité et la performance du matériau dans de telles conditions.

III.7.4. Essai de traction

Un essai de traction est une expérience mécanique qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque. Cet essai ou expérience consiste à placer une petite barre (éprouvette) du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur la barre (éprouvete) jusqu'à sa rupture. On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte.



L'essai de traction donne plusieurs valeurs importantes :

- Le module de Young E , ou module d'élasticité longitudinale ;
- La limite d'élasticité R_e ou σ_e , qui sert à caractériser un domaine conventionnel de réversibilité ;
- La limite à la rupture R_m ou σ_m ;

- L'allongement à la rupture, qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture, propriété intéressante dans certaines applications ;
- Le coefficient de Poisson, qui chiffre la variation de volume induite par la déformation des matériaux dans le domaine élastique.

Le principe de l'essai consiste à allonger une éprouvette le long de son axe principal à une vitesse constante (05mm/min) à 23°C jusqu'à sa rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement) ait atteint une valeur prédéterminée. La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés pendant l'essai.

Les essais de traction ont été réalisées sur une machine de traction de marque ZWICK/RoellZ.1.0, au niveau du laboratoire de K-Plast à Sétif.

Les propriétés en traction (module d'élasticité E, contrainte à la rupture σ_r , déformation à la rupture ϵ_r) sont évaluées à partir des courbes contrainte- déformation.

III.7.4.1. Nombre de ductilité

La propriété du matériau qui lui permet d'être façonné en différentes formes avant qu'il ne se casse. Un matériau qui peut faire cela est ductile tandis qu'un matériau qui n'a pas changé avant de se casser est cassant. La ductilité influence directement la ténacité à la rupture du PVC. Plus il est ductile, plus la ténacité à la rupture est élevée.

$$\text{Nombre de ductilité} = \frac{\text{Allongement a la rupture}}{\text{Allongement a seuil}}$$

III.7.5. Température de ramollissement Vicat

Les éprouvettes de température de ramollissement Vicat (T_v) ont été préparées avec les dimensions (10x10x3 mm³). L'appareil utilisé est de marque **DEVOTRANS**. Cette méthode consiste en la détermination de la température à laquelle les éprouvettes soumises à un effort de compression défini, par l'intermédiaire d'une tige à extrémité plate, et à une élévation continue de la température à une vitesse de 5°C par minute. La température à laquelle la tige atteint un enfoncement de 1 mm est notée comme température de ramollissement Vicat du polymère considéré.



Figure III.4: Machine du test de la température de ramollissement Vicat.

III.7.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse largement utilisée dans divers domaines de l'analyse physico-chimique. Grâce aux avancées récentes, cette technique a atteint un niveau de sensibilité et de performance remarquable, en devenant un outil incontournable pour la recherche, le contrôle des produits et l'identification des substances. En examinant la structure des macromolécules, cette méthode d'analyse fournit des informations précieuses sur les caractéristiques des chaînes moléculaires.

Pour réaliser ces analyses, un spectromètre IRTF de la marque "PERKIN-ELMER" est utilisé, fonctionnant en mode de transmission et de réflexion. Les données sont ensuite numérisées à l'aide d'un microprocesseur, permettant leur stockage et l'enregistrement des spectres sur des disquettes. L'analyse est réalisée en utilisant des films fins du polymère. [14]

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSION

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus suite tests réalisés dans la partie expérimentale, ainsi que leurs interprétations, et présenté les procédures et les méthodes d'analyse utilisées.

IV.2. Pourquoi le choix du mélange du pigment Noir de Carbone, Dioxyde de titane

Effet d'un mélange de noir de carbone et de dioxyde de titane (TiO_2) dans les polymères peut varier en fonction de l'application spécifique et des propriétés souhaitées. Cependant, certains effets courants de l'ajout de mélanges de noir de carbone et de TiO_2 aux polymères incluent :

1. Amélioration de la stabilité aux UV : le TiO_2 est un absorbeur et un diffuseur de lumière ultraviolette (UV) très efficace, et lorsqu'il est mélangé avec du noir de carbone, il peut améliorer la stabilité aux UV des polymères et les protéger de la dégradation due à l'exposition à la lumière UV.
2. Propriétés mécaniques améliorées : Le noir de carbone est une charge renforçant qui peut améliorer les propriétés mécaniques des polymères, telles que la résistance à la traction, le module et la dureté. Il peut jouer le rôle d'un antioxydant très efficace. L'ajout de TiO_2 peut également augmenter la rigidité et la dureté des polymères.
3. Stabilité thermique améliorée : Le noir de carbone est un bon stabilisant thermique et l'ajout de TiO_2 peut améliorer la stabilité thermique des polymères en empêchant la dégradation thermique.
4. Couleur améliorée : L'ajout de TiO_2 peut également améliorer la couleur des polymères, car il peut agir comme un pigment blanc.

Il est important de noter que l'effet exact d'un mélange noir de carbone- TiO_2 dans les polymères peut dépendre de divers facteurs, notamment le polymère spécifique utilisé, le type de noir de carbone et de TiO_2 utilisés et les conditions de traitement. Il est recommandé d'effectuer des tests mécaniques et thermiques pour déterminer le mélange optimal et les effets spécifiques sur les propriétés du PVC rigide en question.

Mais on peut dire au transformateur il faut travailler prudemment car selon une récente étude menée par une équipe de chercheurs français, les nanoparticules de dioxyde de titane et de noir de carbone ont la capacité de perturber l'homéostasie neuronale et d'augmenter la sensibilité intrinsèque des neurones à la neuroinflammation. Pour les chercheurs, le développement de la maladie d'Alzheimer pourrait être lié à l'exposition humaine à ces nanoparticules. [37]

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Test de choc

- **Les conditions de l'essai**

La température d'essai : 1 °C

La masse : 2.5 Kg

La hauteur : 2 m

- **Les résultats**

Tableau IV.1: Les résultats de test de choc.

Formulations	Résultat
Formulation 1	Conforme (ne se casse pas)
Formulation 2	Conforme (ne se casse pas)
Formulation 3	Conforme (ne se casse pas)
Formulation 4	Conforme (ne se casse pas)

La résistance aux chocs des plastiques a reçu beaucoup d'attention dans les normes officielles et dans la littérature. Dans de nombreuses applications, une résistance aux chocs acceptable est une exigence de performance et la flexibilité est souvent un facteur déterminant dans le choix des matériaux. [38]

D'après les expériences que nous avons menées pour les trois formulations, que les échantillons des trois formulations ne se cassent pas et il y a une résistance à l'impact sous l'effet du chute du poids de 2,5 kg à une distance de 2 m. De même pour la formulation 3 contenant le lubrifiant, et que PEWAX.

Comme conclusion nous pouvons dire que le tube en PVC est résistant aux chocs pour les trois teneur 0.396%, 1.357 % et 1.191% en dioxyde de titane ainsi que pour la formulation 3 contenant la Cire PE. Le test de choc est toujours conforme.

IV.3.2. Test de la masse volumique

- **Condition**

Solution utilisée : Ethanol

Température d'essai : Température ambiante.

- **Résultats**

Tableau IV.2: Les résultats de la masse volumique.

Formulation	Masse volumique (g/cm³)
Formulation 1	1.42
Formulation 2	1.41
Formulation 3	1.41
Formulation 4	1.42

Le tableau IV.2 représente les valeurs de la masse volumique (g/cm³) des échantillons des quatre formulations. On constate que la masse volumique est presque constante. En effet, les teneurs 0.396 %, 1.357 % et 1.191 % en dioxyde de titane n'affecte pas la masse volumique des échantillons. Même l'addition la Cire PE n'influence pas la valeur de la masse volumique.

IV.3.3. Test de résistance au dichlorométhane (DCMT)

- **Les conditions de l'essai**

Solution utilisée : Dichlorométhane (DCMT)

Température d'essai : 15 °C

Temps d'essai : 30 min

- **Les résultats**

Tableau IV.3: Les résultats de test de résistance au dichlorométhane (DCMT).

Formulation	Résultat
Formulation 1	Pas attaque
Formulation 2	Pas attaque
Formulation 3	Pas attaque
Formulation 4	Pas attaque

Les résultats de cet essai apparaissent dans la zone du chanfrein (son épaisseur est de 1/3 de l'épaisseur de la paroi). Dans nos expériences pour les trois formulations, nous avons constaté qu'il n'y a pas d'effet du dichlorométhane sur le tube, qui veut dire qu'il n'y a pas de corrosion de la surface.

IV3.4. Essai de traction

IV3.4.1. Nombre de ductilité

Un tracé typique d'un essai de traction nous donne les courbes illustrées dans les figures IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 On remarque la contrainte conventionnelle σ en ordonnée en **MPa** et la déformation unitaire longitudinale en abscisse. Lorsqu'un corps est soumis à des forces extérieures, il y a un changement de sa forme ou de ses dimensions. Ce changement s'appelle déformation. Tous les corps se déforment sous l'effet des forces qui s'exercent sur eux. Cette déformation est plus ou moins grande dépendamment de la grandeur des forces et de la ductilité du matériau.

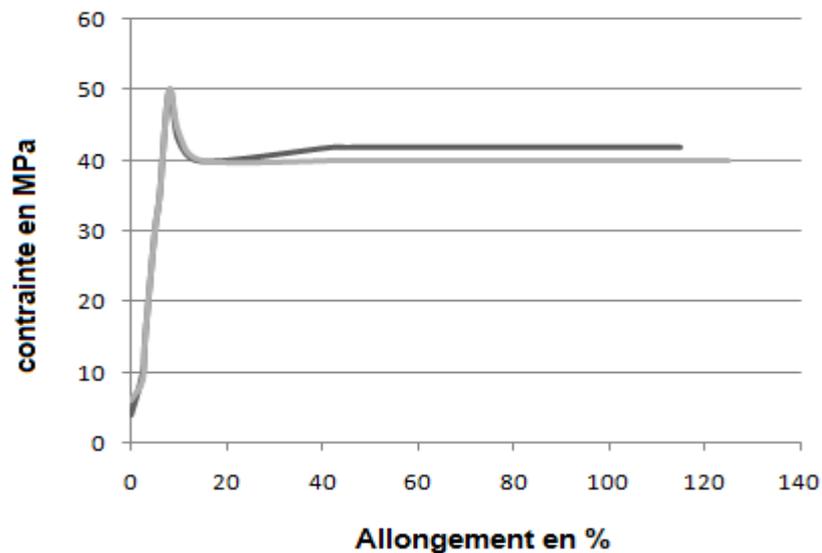


Figure IV.1: Courbe de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de l'allongement à la rupture (%) de la Formulation 1.

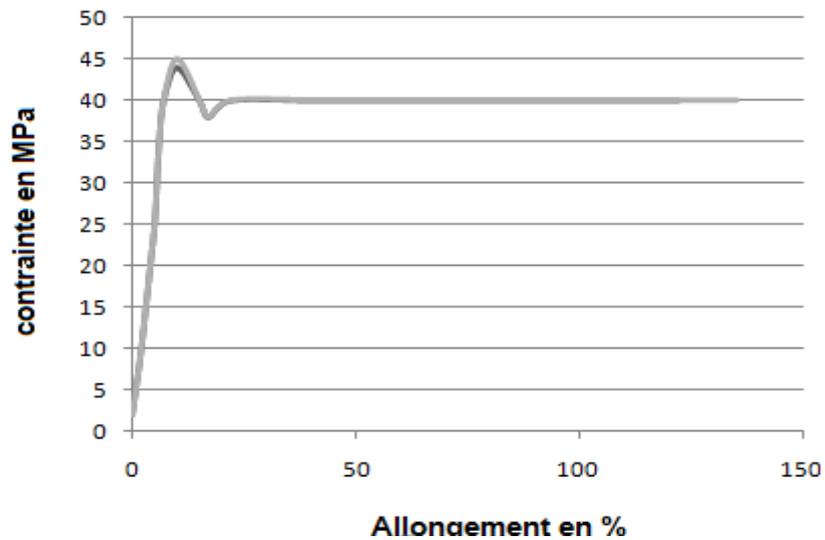


Figure IV.2: Courbe de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de l'allongement a la rupture (%) de la Formulation 2.

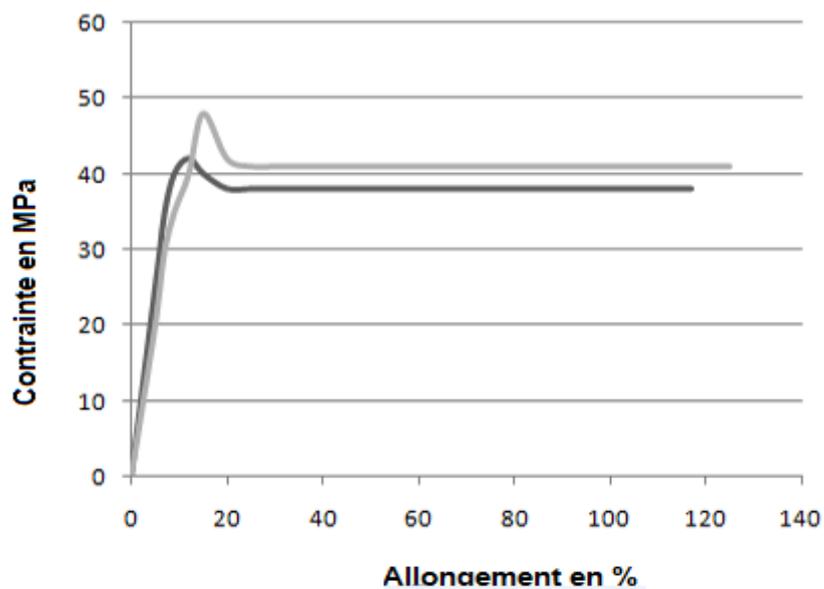


Figure IV.3: Courbe de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de l'allongement a la rupture (%) de la Formulation 3.

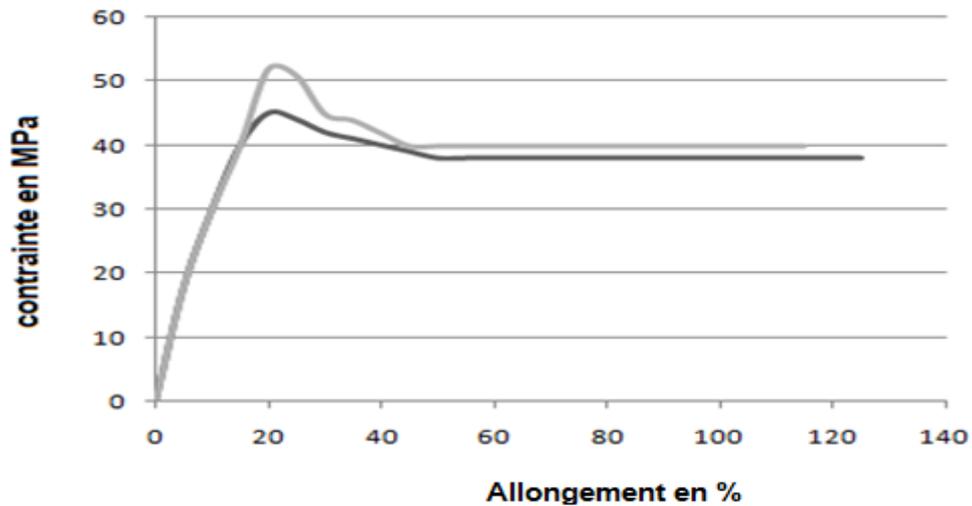


Figure IV.4: Courbe de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction de l'allongement à la rupture (%) de la Formulation 4.

- Formulation 1 :

Nombre de ductilité : $117/33.3 = 3$.

- Formulation 2 :

Nombre de ductilité : $126.5/33.3 = 4$.

- Formulation 3 :

Nombre de ductilité : $121/35.4 = 3$.

- Formulation 4 :

Nombre de ductilité : $120/31.1 = 3$.

On constate que le nombre de ductilité est différente et qu'il s'agit des trois teneurs 0,396%, 1,357% et 1.191% en dioxyde de titane, Même l'addition la Cire PE influence sur le nombre ductilité.

De ces résultats, nous concluons que la ductilité n'est pas constante et change selon la formulation, et nous pouvons dire que la deuxième formule du teneur 1.357 % en dioxyde de titane est la plus ductile par rapport aux autres formules, et que la Cire PE négativement affecte la ductilité.

IV.3.4.2. L'allongement a la rupture (%)

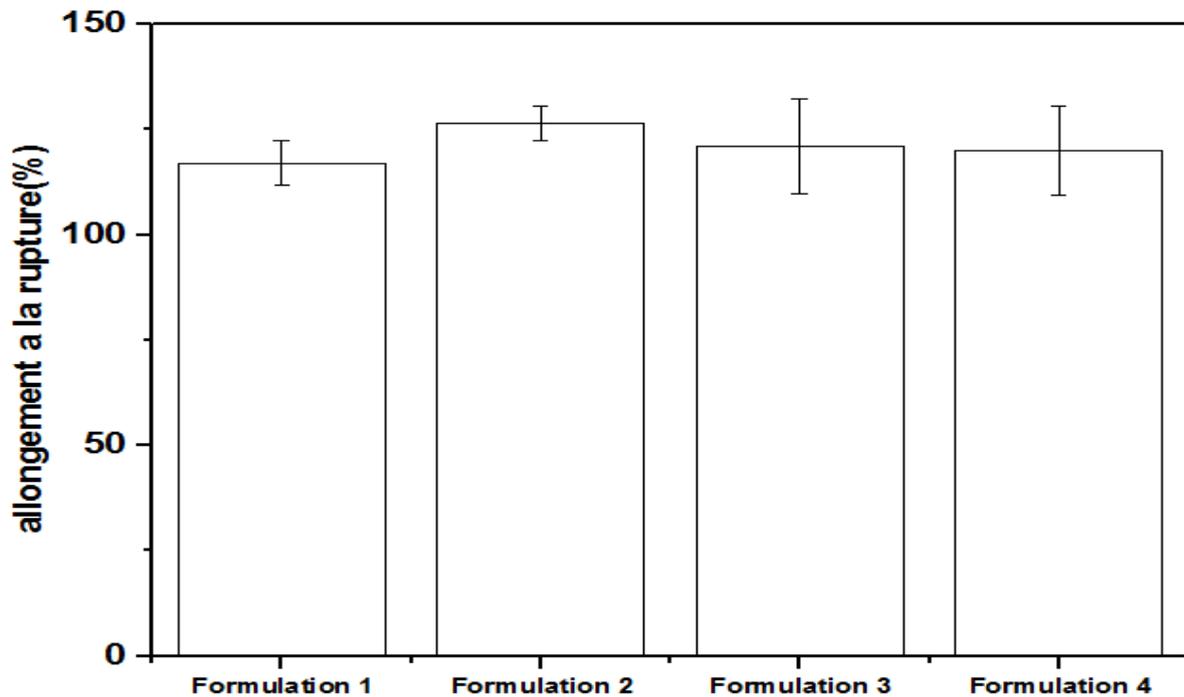


Figure IV.5: Histogramme de l'allongement a la rupture (%) en fonction des formulations.

D'après la Figure IV.5, les pourcentages d'allongement à la rupture des échantillons des quatre formulations sont comparables et ils respectent les normes établies. Parmi les formulations testées, celle ayant une teneur en dioxyde de titane de 1,357 % présente une valeur d'allongement à la rupture plus élevée que celle ayant une teneur de 1.191% et 0,396 %. Cependant, l'ajout de la cire PE a un effet légèrement négatif sur la valeur d'allongement à la rupture. Ces observations indiquent qu'il est nécessaire d'adopter la deuxième formulation car elle donne le meilleur résultat.

IV.3.4.3. La contrainte au seuil d'écoulement (MPa)

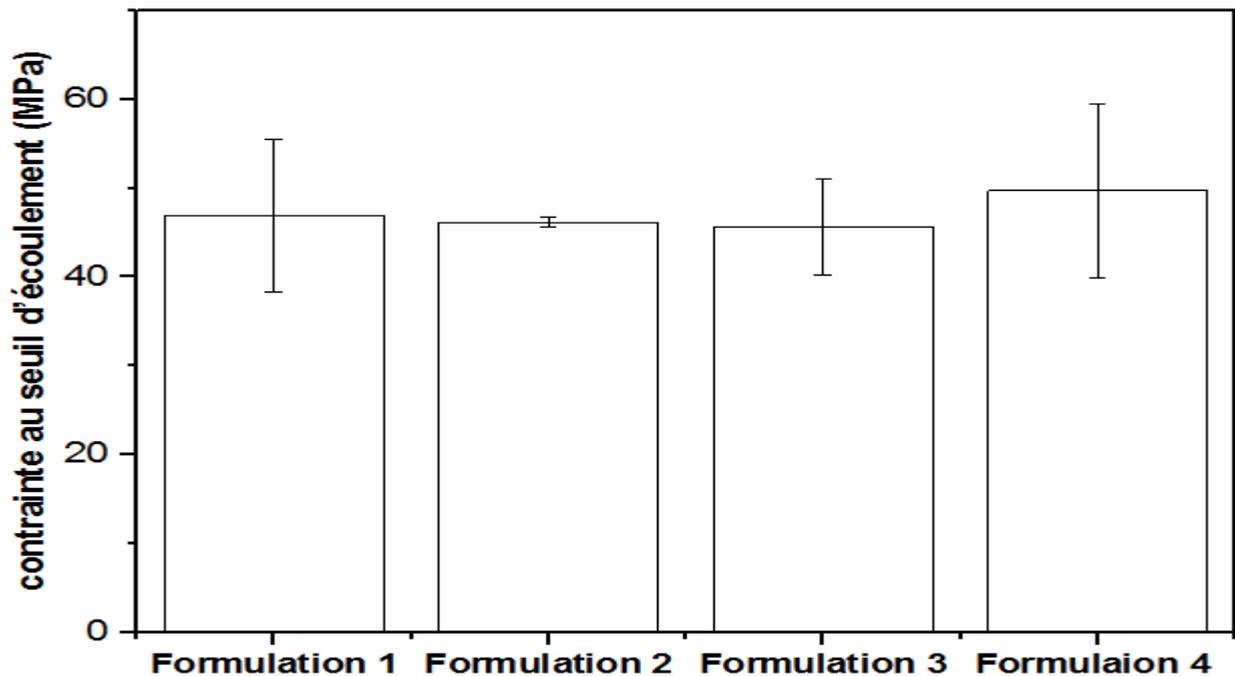


Figure IV.6: Histogramme de la contrainte au seuil d'écoulement (MPa) en fonction des formulations.

La Figure IV.6 présente les valeurs de contrainte au seuil d'écoulement (MPa) des échantillons des quatre formulations. On observe que la contrainte au seuil d'écoulement est presque constante et se situe dans les normes requises. Les trois concentrations de dioxyde de titane, soit 0,396 %, 1,007 et 1,357 %, n'ont pas d'effet significatif sur la contrainte au seuil d'écoulement des échantillons. De même, l'ajout de la cire PE n'influence pas la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement. Ces résultats indiquent que la formulation du matériau ne compromet pas sa résistance à l'écoulement et respecte les normes établies.

IV.3.4.4. Le Module de Young (MPa)

Le module de Young, c'est la constante de proportionnalité entre la contrainte qu'un matériau subit et sa déformation unitaire. C'est une constante propre à chaque matériau.

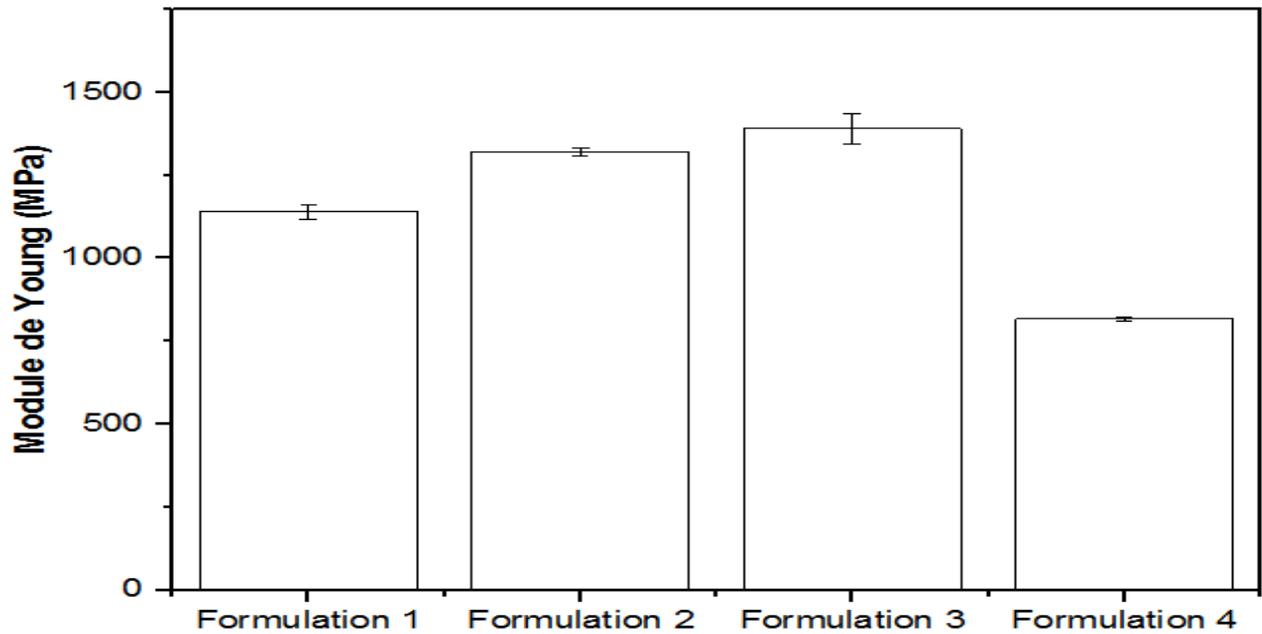


Figure IV.7: Histogramme du Module de Young (MPa) en fonction des formulations.

La figure IV.7 présente les valeurs du module de Young (MPa) des échantillons des quatre formulations. On constate que la formulation contenant 1.357 % de dioxyde de titane avec l'addition de la cire PE donne une valeur supérieure au module de Young par rapport à les formulations contenant 1.191% et 1.357 % de dioxyde de titane sans la cire PE. De plus, cette dernière formulation présente un résultat meilleur en termes de module de Young par rapport à la formulation avec une teneur de 0.396 % en dioxyde de titane. Ces résultats suggèrent que l'ajout de la cire PE à la formulation contenant 1.357 % de dioxyde de titane améliore les propriétés du matériau, notamment en ce qui concerne la rigidité et la résistance à la déformation.

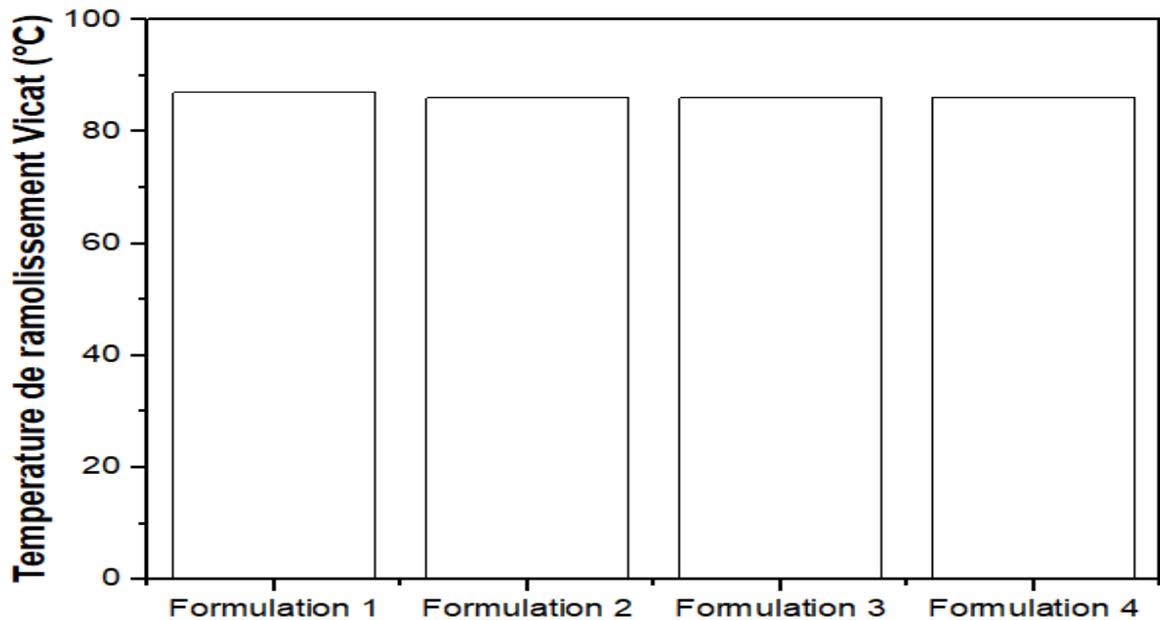
IV.3.5. Température de ramollissement (VICAT) :

Figure IV.8: Histogramme de la Température de ramollissement (Vicats) (°C) en fonction des formulations.

La figure IV.8 représente les valeurs de la température de ramollissement (Vicats) (°C) des échantillons des quatre formulations. On constate que la température de ramollissement (Vicats) est presque constante et dans les normes requises.

IV.3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

L'analyse infrarouge (IR) repose sur l'activation des liaisons moléculaires d'un échantillon à l'aide de radiations infrarouges dont les fréquences se situent entre 4000 et 500 cm^{-1} .

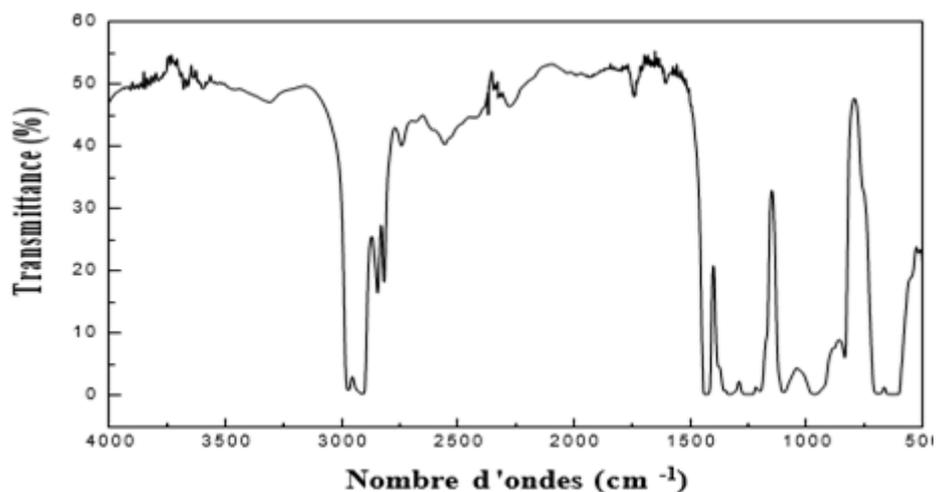


Figure IV.9. Spectre infrarouge d'un film de PVC.

En général, le spectre infrarouge d'un film de PVC préparé et importé présente les bandes caractéristiques suivantes :

- Entre 2970 et 2820 cm^{-1} , on observe trois bandes assignées aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques des liaisons C-H dans les groupements CH₂ et CH₃ situés aux extrémités des chaînes de PVC.
- Deux bandes larges centrées autour de 1440 et 1370 cm^{-1} caractérisent respectivement les vibrations de déformation asymétriques et symétriques des groupements CH₃ du PVC.
- Une bande intense autour de 700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de balancement des (CH₂)_n lorsque $n \geq 4$, tandis qu'une bande notée autour de 620 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison C-Cl.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'optimiser la formulation d'un tube PVC utilisé pour le forage en étudiant le rôle des différents composants, en particulier la charge de CaCO_3 à un taux fixe de 4.5 %. Pour atteindre cet objectif, quatre formulations différentes ont été préparées. Dans ces formulations, le taux de TiO_2 a été varié de 0.43% à 1.5% pour chaque formulation. De plus, la troisième formulation comprenait également l'ajout de la cire PE. L'objectif était de déterminer l'impact de ces variations sur les propriétés du tube PVC et d'identifier la formulation optimale qui répondrait aux exigences spécifiques du forage.

Les caractérisations par différentes techniques, à chaque étape, ont donné les résultats suivants :

- L'essai de traction a révélé une amélioration, de l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité) et de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction des formulations F1, F2, F3 et F4. Cette amélioration des propriétés mécaniques est plus prononcée dans le cas de la formulation F2 (1,357 % de TiO_2) par rapport aux formulations F1, F3 et F4.
- Les résultats de l'essai de choc par chute ont montré que les quatre formulations du tube PVC sont résistantes aux chocs, ce qui signifie que le test de choc est conforme dans tous les cas.
- La mesure de la masse volumique des échantillons contenant des teneurs de dioxyde de titane de 0.396% et 1.357% a révélé que l'ajout de ces concentrations n'affecte pas la masse volumique des échantillons, même avec l'ajout de cire PE.
- Dans nos expériences, lors de l'essai de résistance au dichlorométhane (DCMT) pour les quatre formulations, nous avons observé qu'il n'y avait aucune corrosion de la surface.

Pour renforcer cette initiative, nous suggérons d'intégrer les tests et les analyses suivantes à notre travail en cours :

1. Caractérisation de la morphologie de nos formulations en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB).
2. Effectuer des analyses thermiques telles que l'analyse différentielle enthalpique (DSC) et l'analyse thermomécanique (TMA) pour évaluer les propriétés thermiques des différentes formulations.
3. Examiner les formulations à l'aide de la spectroscopie UV-vis pour obtenir des informations sur leur comportement dans le domaine du spectre ultraviolet et visible.

REFERENCE

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Jean Dumont et Jean Guignard. Le PVC et ses applications. p. 19, Nathan, 1996.
- [2] disponible au site web : <https://www.usinenouvelle.com/expo/guides-d-achat/l-essentiel-a-savoir-sur-le-pvc-313> consulté le 5/05/2023.
- [3] F. ROUABEH. Influence des conditions et du type malaxage sur l'efficacité des additifs du pvc. Mémoire magister, Université FERHAT- ABBES, Sétif, 1992.
- [4] M. FONTANILLE et J. PIERRE VAIRON. Polymérisation. Technique de l'ingénieur, AM 3040. Paris, 1996
- [5] disponible au site web : <https://www.latrach.net/pvc-leur-propriete> consulté le 5/05/2023.
- [6] disponible au site web : <http://m.fr.chinahandtools.net/info/composition-and-structure-of-pvc-plastics-59246650.html> consulté le 5/05/2023.
- [7] J. CHERON. Risques présentes par les polymères et leurs adjuvants au cours de la mise en œuvre. Technique de l'ingénieur, AM 3498, Paris, (1996).
- [8] M. Fontanille, Y. Gnanou. Chimie et physicochimie des polymères. Dunod, Paris, 2002, page 575.
- [9] M. Ghetta. Influence d'huile de tournesol époxyde comme Co-plastifiant sur la stabilité Thermique du PVC. Mémoire de Master, Université KasdiMerbah, OUARGLA, 2013.
- [10]i. Mkacher. Vieillesse thermique des gaines PE et PNC de câbles électriques. thèse de Doctorat, l'école nationale supérieure d'arts et métiers, centre de Paris -France- (2012).
- [11] M. Sisalem. N. MOHAMMED SEGHIR. « Influence du taux de plastifiant sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles électriques ». Mémoire de Master, université mouloudmammri, TIZI-OUZOU, 2017.
- [12] A. Adaika. Elaboration et caractérisation des nouvelles formulations à base de PVC et déterminer leurs compositions. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra ;2022.
- [13] Daniel AUSSEUR Ingénieur INSA (Institut national des sciences appliquées) Conseiller technique secteur d'activités plastiques Solvay-PVC-France Conseiller technique sécurité au feu et normalisation des plastiques Syndicat des producteurs de matières plastiques (SPMP).

- [14] H.Zdenek, G. Patrice, S.Christian, C. Jean, Poly (chlorure de vinyle) ou PVC. Technique de l'ingénieur, am 3325.
- [15] A. Chabrol, S. Girois. Stabilisation du PVC. Technique de l'Ingénieur, AM 3233, Paris,2004
- [16] A. Royaux, I. Fabre-Francke, N. Balcar, G. Barabant, C. Bollard, B. Lavédrine, S. Cantin. Aging of plasticized polyvinyl chloride in heritage collections: The impact of conditioning and cleaning treatments. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137, p.109-121.
- [17] A. Royaux, I. Fabre-Francke, N. Balcar, G. Barabant, C. Bollard, B. Lavédrine, S. Cantin. Long-term effect of silk paper used for wrapping of plasticized PVC objects: comparison between ancient and model PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 155, p.183-193.
- [18] M. YOUSFI. Propriétés et caractérisation mécanique d'un matériau PVC pour l'extrusion. Mémoire d'ingénieur d'état, E.N.S.P, ALGER, 2009.
- [19] W. Chellil. Etude du vieillissement artificiel et naturel du PVC stabilisé à l'huile de turnesolépoxydée. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2006.
- [20] P. Quennehen. Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [21] S. TABLIT, A. JOUAD. Etude de la thermo-dégradation et la stabilisation de polychlorure de vinyle (PVC). Mémoire de licence, Université FERHAT ABBAS, Sétif, 2015.
- [22] Y. BAHA. EFFET DE LA COMPOSITION DU STABILISANT SUR LA STABILISATION DU MELANGE DE PVC. Mémoire de Master, Université FERHAT ABBAS, Sétif, 2015.
- [23] Sh. Maqsood Khan, N. Gull, R. Ullah Khan, M. Taqi Zahid Butt. Polyvinylchloride (PVC): Structure and Properties Relationship. Springer Series on Polymer and Composite Materials.
- [24] S. Akbach, I. Taleb. L'effet du taux de dioxyde de titane (TiO₂) sur une formulation de PVC. Mémoire de Master, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA, BOUMERDES,2017.
- [25] A. Royaux. Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés. Thèse doctorat, UNIVERSITE PARIS-SEINE, PARIS,2017.

- [26] L. Carette. Lubrifiants Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs. Technique de l'Ingénieur, AM 3236, Paris.
- [27] A. BENBEKAI. Elaboration d'une formulation pour la production des raccords en PVC. Mémoire de Master, Université FERHAT ABBAS, Sétif, 2015.
- [28] L. CARETTE. Généralités sur les adjuvants. Techniques de l'Ingénieur, A 3230, France.
- [29] F. DOUBAKH. Etude de l'influence de la concentration du stabilisant Ca/ Zn sur les propriétés du PVC. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2016.
- [30] disponible au site web : https://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_DocCompagnon_11-1/3%20Additifs%20avril%202019.pdf. Consulté le 15/05/2023.
- [31] N. Maâche, A. MouakiBachiri. L'influence des anti-UV sur les mélanges à base de PVC. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2013.
- [32] disponible au site web : <https://www.technologuepro.com/cours-sciences-materiaux-plastiques/cours-materiaux-plastique-chap5.pdf> . Consulté le 16/05/2023.
- [33] A. BELMAGHERBI. Phénomènes de dégradation du Polychlorure de Vinyle (PVC). Mémoire de licence, Université Ferhat ABBAS, Sétif 1,2017.
- [34] S. LARBANI. Effets d'un faible taux de montmorillonite sur quelques propriétés de la géomembrane (CALPLAST). Mémoire de Master, Université Ferhat ABBAS, Sétif 1,2015.
- [35] DJ. SANAA. Effet de l'incorporation d'une charge minérale sur les propriétés du PVC rigide. Mémoire de Master, Université Ferhat ABBAS, Sétif 1,2015.
- [36] S. TABLIT, A. DJOUAD. Etude de la thermo-dégradation et la stabilisation de polychlorure de vinyle (PVC). Mémoire de licence, Université Ferhat ABBAS, Sétif 1,2015.
- [37] disponible au site web : <https://cosmeticobs.com/fr/articles/publications-46/les-nanoparticules-de-tio2-et-de-carbon-black-peuvent-favoriser-la-maladie-dalzheimer-6784>
- [38] S.F. XAVIER. Properties and performance of polymer blends. polymer blends Handbook Kluwer academic publishers, vol.1, (2002).

Résumé

Notre étude s'intéresse à suivre le rôle des additifs et des adjuvants dans l'amélioration des propriétés mécaniques du tube en PVC. Pour ce faire, 4 formulations ont été préparées composées de : PVC, charge, lubrifiant, stabilisant thermique à base de Plomb et deux types de pigments à savoir le dioxyde de titane et le noir de carbone.

Pour la mise en évidence des effets des additifs et du adjuvants chaque formulation a été soumise aux essais mécanique (choc et traction), physique (la masse volumique), thermique (la température de Ramollissement Vicat, la résistance au déchlorométhane (DCMT)) et structurales par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les résultats obtenus montrent que la formulation 2 possède la meilleure ductilité parmi les quatre formules étudiées.

Mots clés : PVC, Dégradation, Oxydation, Stabilisation thermique, Stabilisant.

Abstract

Our study is interested in following the role of additives and adjuvants in improving the mechanical properties of the PVC pipe. To do this, 4 formulations were prepared composed of: PVC, filler, lubricant, lead-based heat stabilizer and two types of pigments, namely titanium dioxide and carbon black.

To demonstrate the effects of additives and adjuvants, each formulation was subjected to mechanical (impact and traction), physical (density), thermal (Vicat softening temperature, resistance to dechloromethane (DCMT)) and structures by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The results obtained show that formulation 2 has the best ductility among the four formulations studied.

Keywords: PVC, Degradation, Oxidation, Thermal stabilization, Stabilizer.

ملخص

تهتم دراستنا بمتابعة دور المواد المضافة والمواد المساعدة في تحسين الخواص الميكانيكية لأنابيب PVC. للقيام بذلك، تم تحضير 4 تركيبات تتكون من: PVC، حشو، مادة تشحيم، مثبت حراري قائم على الرصاص ونوعين من الأصباغ، وهما ثاني أكسيد التيتانيوم وأسود الكربون. لإثبات تأثيرات المواد المضافة والمواد المساعدة، تم إخضاع كل تركيبة لميكانيكي (تأثير وجر)، فيزيائي (الكتلة الحجمية)، حراري (درجة حرارة تليين Vicat، مقاومة لـ (DCMT) déchloromethane)) وهياكل بواسطة مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الصيغة 2 لديها أفضل ليونة من بين الصيغ الأربعة المدروسة.

الكلمات المفتاحية: بولي كلوريد الفينيل، تراجع، أكسدة، استقرار حراري، مثبت.

