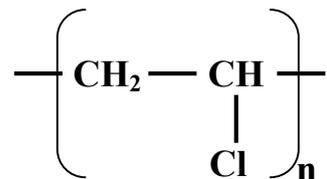


CHAPITRE III : *MATERIAU* *POLYCHLORURE VINYLE (PVC)*

III.1. Polychlorure vinyle :

Le polychlorure de vinyle dont l'abréviation internationale est PVC de formule générale :

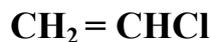


est une matière thermoplastique de synthèse obtenue par polymérisation du chlorure de vinyle (CVM) ou monochloréthylène.

La découverte de cette réaction de polymérisation fut réalisée par le chimiste français Regnault 1835[55].

III.1.1 Synthèse du monomère

La synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM)

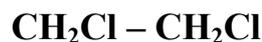


est réalisée suivant deux principaux procédés :

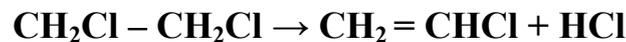
- Addition du gaz chlorhydrique sur l'acétylène :



- Chloration de l'éthylène en 1,2- dichloro éthane :



Puis pyrolyse de ce dernier :



III.1.2 Polymérisation

La polymérisation du CVM donne par addition d'un nombre important de molécules de monomères, des macromolécules linéaires de longueurs moyennes (homopolymères). Le mécanisme de polymérisation conduit à une courbe de répartition des masses moléculaires Gaussienne asymétrique [55].

En pratique, les polymères du PVC sont toujours atactiques et leur cristallinité est fonction de l'importance de la phase isotactique (de l'ordre de 5 à 10% en masse).

La réaction de polymérisation est généralement déclenchée par la présence d'un initiateur et la masse moléculaire moyenne peut être contrôlée par le choix des conditions opératoires, telles que la température (si cette dernière s'élève, la masse moléculaire moyenne diminue et réciproquement) ou par la présence d'agents de terminaison de chaînes.

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation, les principaux étant :

- polymérisation en masse,
- polymérisation en suspension (**Figure.4**),
- polymérisation en émulsion,
- polymérisation en solution.

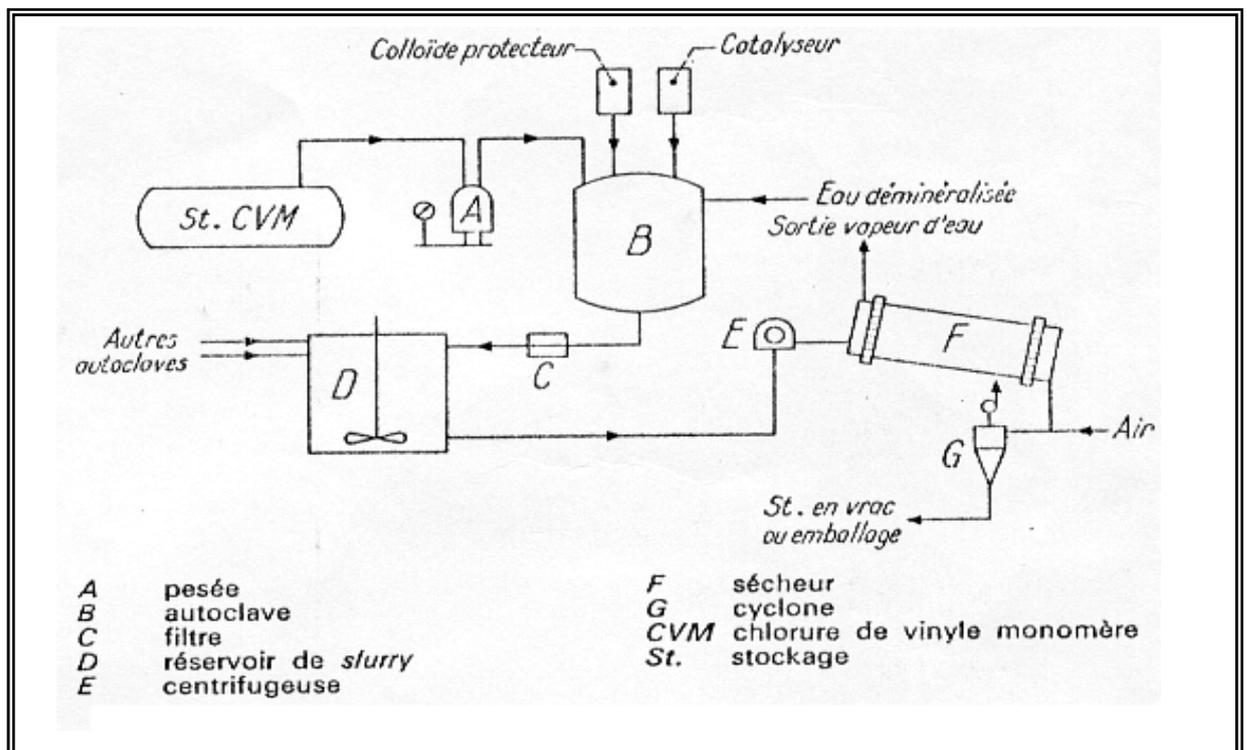


Figure. 4 : Le procédé de polymérisation en suspension du polychlorure de vinyle.

Les résines ainsi obtenues possèdent évidemment la même composition chimique, mais différente entre elles par la masse moléculaire, la forme physique des grains (répartition granulométrique est plus ou moins étalée, porosité variable, masse volumique par écoulement libre différente, etc.....).

Le procédé de polymérisation peu et dans certains cas être choisi en fonction de l'utilisation finale [55].

Le procédé en émulsion permet de fabriquer des particules de polymère en forme de cénosphères, de mise en œuvre aisée et donnant ainsi des produits finis à bonne résistance aux chocs.

Les procédés en suspension ou en masse fournissent des polymères relativement plus purs, c'est-à-dire ne contenant pratiquement pas d'additifs de polymérisation (agents de dispersion ou d'émulsion). De plus et suivant leur porosité, ces polymères même mélangés à de fortes doses de plastifiants, permettent l'obtention de poudres sèches à grande facilité d'écoulement qui est une caractéristique favorable à l'alimentation des machines de transformation.

III.2. Aspects économiques

III.2.1. Présentation

III.2.1.1. Résines :

Les homo- et copolymères de chlorure de vinyle se présentent sous forme d'une poudre blanche souvent appelée résine. Ils sont généralement livrés en sacs de 25 kg ou en vrac dans des conteneurs.

III.2.1.2. Mélanges prêts à l'emploi :

Les résines ne sont en réalité jamais utilisées dans leurs propres natures. En effet pour faciliter la mise en œuvre et afin d'obtenir des propriétés particulières de l'objet fini, il est nécessaire de leur adjoindre certains adjuvants spécifiques.

L'homogénéisation des ensembles ainsi réalisés fait l'objet de traitements mécaniques (mélangeage) ou thermomécaniques (mélangeage + chauffage). Cette dernière opération étant appelée pré gélification qui permet d'obtenir des mélanges prêts à l'emploi qui se présentent sous diverses formes :

- *pré mélanges (premix, dry-blends, etc..) : poudres sèches ;*
- *compositions (compounds) : granulés*
- *pâtes (plastisols) : pâtes plus ou moins visqueuses ;*
- *solution (organosols) : liquides ;*
- *poudres destinées aux revêtements par projection où dit fluidisé.*

III.3. Propriétés

III.3.1. Résines

Les résines de PVC se présentent sous forme d'une poudre blanche, inodore (sauf pour certains copolymères) et insipide, elles font penser suivant leur répartition granulométrique à de la farine ou à un sable très fin. Pour caractériser avec plus de précision chaque résine et faciliter aussi le choix des transformateurs, on fait recours à une désignation normalisée (AFNOR et ISO). Citons cependant ici des caractéristiques.

III.3.1.1 Indice de viscosité :

C'est une grandeur représentative de la masse moléculaire moyenne du polymère, calculée à partir de la mesure de la viscosité relative à 25°C d'une solution de PVC de concentration déterminée (0,5%) dans la cyclohexanone.

Un fort indice de viscosité (ou un fort nombre K) correspond à un PVC de masse moléculaire élevée, généralement plus difficile à mettre en œuvre et dont la transformation exige un rapport énergétique plus important. Parallèlement, il en résulte des produits finis à caractéristiques mécaniques améliorées.

III.3.1.2. Masse volumique :

Cette caractéristique de la résine peut être mesurée soit par écoulement libre, soit par tassement. Elle rend compte du volume réellement occupé par une quantité déterminée de poudre et peut présenter certains rapports avec la coulabilité de la résine, c'est-à-dire sa facilité plus ou moins grande à l'alimentation des machines.

III.3.1.3 Stabilité thermique :

La molécule du PVC est sensible à l'action de la chaleur, à partir d'un certain niveau. Cette action combinée à celle de l'oxydation et de la lumière peut conduire à un dégagement d'acide chlorhydrique puis à l'apparition d'une teinte jaunâtre, brunâtre. Ce comportement dépend entre autre de la masse moléculaire de la résine et constitue une caractéristique de cette dernière.

La stabilité thermique peut être déterminée suivant des méthodes statiques (action de la chaleur seule) ou dynamiques (action combinée de la chaleur et d'un travail mécanique obtenu par friction entre deux cylindres par exemple ou entre les cames d'un malaxeur). Le critère d'évaluation relatif peut être celui de la coloration du mélange, de la quantité d'HCl dégagée, repérée au moyen d'indicateurs colorés ou par mesure du pH d'une solution aqueuse où le gaz a été entraîné, etc....

III.4. Propriétés technologiques

Les compositions à base de PVC peuvent être mises en œuvre par toutes les méthodes de transformation actuellement connues : injection, extrusion, calandrage, etc. ; de plus les produits transformés présentent une bonne aptitude au façonnage et à l'usinage ainsi qu'au collage, au soudage, etc.

III.5. Propriétés chimiques

III .5.1. Résistance aux agents chimiques :

Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques, une gamme étendue d'application où cette qualité revêt une importance primordiale.

Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés).

III .5.2. Tenue à la lumière : (résistance photochimique)

Compte tenu des précautions spéciales prises tant au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présentent une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être encore améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières.

III.6. Mise en œuvre

Dans le cas du PVC, le comportement des matériaux mis en œuvre est dominé par des problèmes de rhéologie des polymères fondus et de gélification. De plus, la température de transition vitreuse T_g (voisine de 80 °C pour le PVC non plastifié) et la température de décomposition thermique (très variable suivant les formulations et les conditions opératoires), interviennent directement.

La gélification est une prise en masse et une homogénéisation sous une forme donnée de la matière transformée. La cohésion qui caractérise la gélification est assurée par l'enchevêtrement et la polarité des chaînes.

De la même façon, il faut signaler que la technique des poudres, qui est applicable à un certain nombre de matières thermoplastiques, peut être utilisée avec le PVC plus ou moins plastifié, sous forme d'une pâte appelée plastisol, le PVC se prête à de nombreuses techniques de mise en œuvre.

III.6.1. Extrusion

Les machines peuvent être alimentées par des mélanges se présentant sous forme de poudres sèches (dry-blends), plastifiés ou non, ou sous forme de granulés. Le choix des machines et des conditions opératoires est différent. En particulier, les schémas de températures doivent être optimisés pour tenir compte des propriétés recherchées pour les produits finis. Réciproquement, les systèmes stabilisants et lubrifiants doivent être adaptés au matériel et aux conditions de travail.

On préférera habituellement des machines à double vis pour l'extrusion de poudres sèches non plastifiées. Pour la mise en œuvre (principalement du PVC non plastifié), il est indispensable que le profil des pièces en contact avec la matière soit parfaitement étudié.

- *Le matériel utilisé soit très robuste, pour supporter les fortes pressions développées dans la tête de l'extrudeuse.*
- *La vis (dans le cas des monovis) ait une longueur suffisante (de l'ordre de 20 à 30 fois son diamètre), un filet à pas constant, par exemple et à profondeur variable (taux de compression de l'ordre de 2 à 3 unités) et qu'elle soit conçue de manière à réaliser l'homogénéisation parfaite de la matière et son acheminement aisé vers la sortie.*
- *Le métal résiste à l'abrasion et à la corrosion par HCl.*
- *Le système de régulation des températures soit très précis (écart maximal : 1 à 2 °C).*

III.6.2. Pressage

Cette technique fait appel à des presses à un ou plusieurs étages, munies de plateaux parcourus par des réseaux de canaux qui permettent soit un chauffage rapide pour provoquer le ramollissement de la matière, soit un refroidissement contrôlé pour assurer la rigidité de la plaque ou de l'objet pressé avant le démoulage.

III.7. Applications

Nous examinons ici les produits obtenus par les différentes techniques de mise en œuvre.

III.7.1. Extrusion (en général)

- ***Extraction de tubes rigides pour :***
 - transport de fluides divers,
 - canalisations électriques, etc.
- ***Extrusion de tuyaux souples pour :***
 - usages domestiques ou industriels (arrosage, etc.),
 - emballages tubulaires (tubes souples et berlingots).
 - gaines pour câbles et fils électriques, etc.
- ***Extrusion de profilés rigides pour volets, portes, châssis de fenêtres, mains courantes, nez d'escaliers, plinthes, cornières, rails et cache-rails, etc.***
- ***Extrusion de feuilles et plaques rigides pour :***
 - Le secteur du bâtiment (toitures, barodages, etc.),
 - thermoformage, etc.
- ***Extrusion de films souples ou semi-rigides pour usages divers (emballages, par exemple).***

III.7.2. Extrusion- soufflage

- ***Extrusion -soufflage de récipients en PVC non plastifié :***

Les bouteilles, flacons et corps ceux rigides en PVC trouvent un vaste champ d'application, grâce aux caractéristiques suivantes :

- grande légèreté et robustesse ; bonne rigidité même pour des récipients à parois minces ; sécurité d'utilisation, pas de bruit à la manutention ;
- fini de surface très brillant et possibilité d'obtenir une transparence parfaite ;
- bonne résistance à la rayure ;

- ***Extrusion soufflage de films :***

L'application principale de cette technique est celle des emballages, tels que les sacs, sachets, gaines, housses, etc.

III.8. Mécanisme de dégradation du polychlorure de vinyle :

III.8.1 Dégradation thermique [27, 29, 56, 57, 58]:

Sous l'influence de la chaleur, le PVC subit une dégradation profonde, accompagnée d'une coloration caractéristique. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés du PVC décroissent, et devient de plus en plus fendillé et cassant et fini par se désagréger complètement. Ce processus est déclenché selon deux étapes principales :

a/ Amorçage :

La dégradation thermique du PVC, produit des atomes de chlore labiles, ou un ion de chlore est encore séparé, pendant que le proton correspondant et sa charge positive restent sur la chaîne.

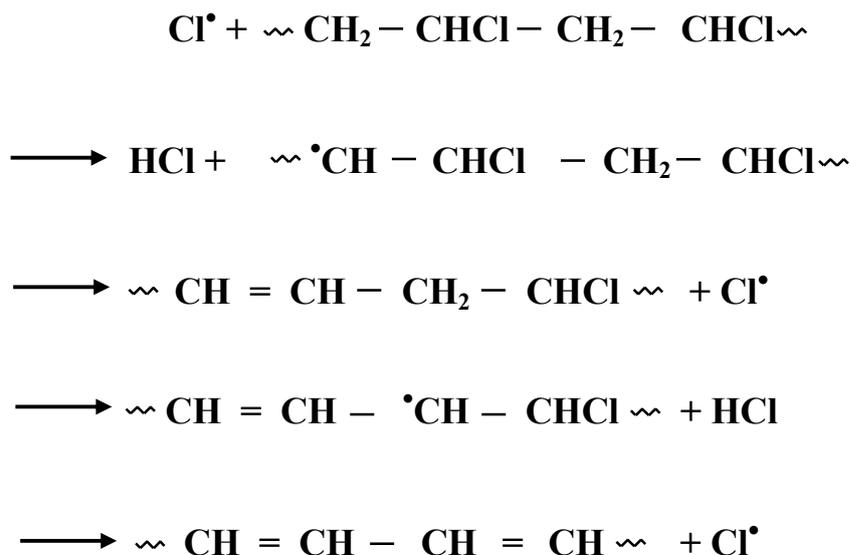


Ceci est provoqué par des irrégularités structurales de différentes origines :

- *Des résidus d'initiateurs de polymérisation.*
- *Des bouts de chaînes insaturés.*
- *Des branchements [59].*
- *Des insaturations internes [60].*
- *Des structures oxydées [61].*
- *Des stéréoconfigurations spécifiques (probablement isotactiques) [62].*

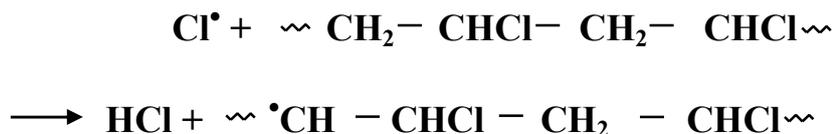
b/ Propagation :

La réaction de dégradation thermique la plus importante est la formation de l'acide chlorhydrique, laissant la place à une double liaison. Cette déshydrochloruration obéit à un mécanisme ionique, c'est-à-dire que le chlore est séparé en tant qu'anion et l'hydrogène en tant que proton à partir d'une unité structurale, déstabilise l'unité structurale voisine et facilite donc une propagation en cascade (à la manière d'une fermeture à glissière), ce qu'on l'appelle en anglais 'unzipping' donnant ainsi naissance à des séquences de doubles liaisons conjuguées, appelées un polyène conjugué, responsable de colorations parasites, cette réaction est elle-même catalysée par l'acide chlorhydrique formé.



Polyène conjugué

Les atomes de chlore peuvent s'échapper de cet environnement et attaquer une autre chaîne :

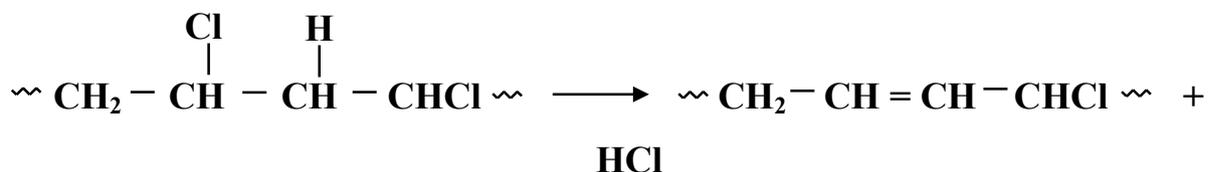


La réaction est terminée par :



Certaines observations expérimentales ne peuvent pas être expliquées par les mécanismes radicalaires et il est particulièrement difficile à expliquer l'effet de HCl.

Cependant, l'élimination de la molécule d'HCl peut être envisagée comme un état cyclique de transition.



Lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées formées devient égal ou supérieur à 5, le PVC commence à se colorer, il devient brun puis noirci, avec augmentation du nombre de réticulation, si le phénomène continu [63].

III.8.2 Processus d'auto-oxydation [58]

Les processus d'auto-oxydation jouent un grand rôle dans la dégradation du PVC. On peut distinguer trois types de réactions :

1^{er} type : l'auto-oxydation fourni à la chaîne du polymère intact des points d'amorçage pour la réaction de déshydrochloruration, est basée sur les recherches de plusieurs auteurs [64-66], il s'agit tout d'abord d'hydroperoxydes qui, pendant la dégradation thermique, produisent des oléfines ou aussi des structures cétoniques.

En outre, cette réaction d'auto-oxydation est provoquée par photo-induction due à la lumière de courte longueur d'onde.

2^{ème} type : Selon Berlin [67] notamment, le second type d'auto-oxydation se produit pendant la déshydrochloruration sur des séquences de polyènes, sous forme d'une «synthèse diénique».

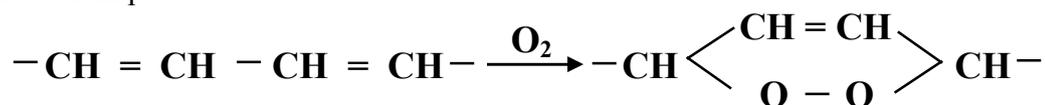


Schéma 3 : 'Synthèse diénique' entre séquence de polyènes et oxygène

Les peroxydes cycliques ainsi formés peuvent encore subir une transformation sous l'influence de la chaleur et de l'acide chlorhydrique.

3^{ème} type : Le troisième type d'auto-oxydation provient également du polymère issu de la dégradation thermique [67]. Les points d'attaque par l'oxygène sont, dans ce cas, les groupes CH₂ ou CHCl, qui sont voisins des doubles liaisons C = C ou des plus courtes séquences de polyène. Ces groupes réagissent très facilement avec l'oxygène moléculaire, surtout à des températures assez élevées. A la suite de la formation initiale d'hydroperoxyde, divers mécanismes engendrent des structures oxygénées, qui conduisent soit à une rupture de la chaîne, soit à la formation de groupes carbonylés fixés sur la chaîne [64].

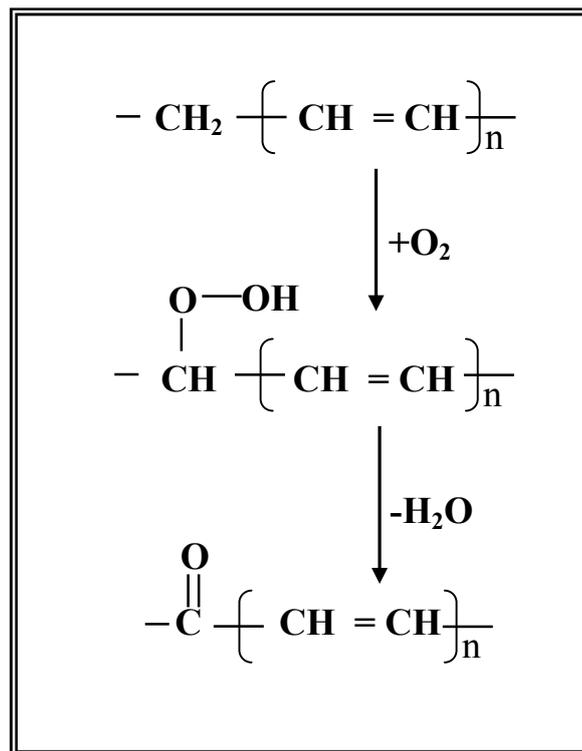


Schéma.4 : Formation de polyènes cétoniques lors de la dégradation thermique du PVC

III.8.3 Photo-oxydation [29]:

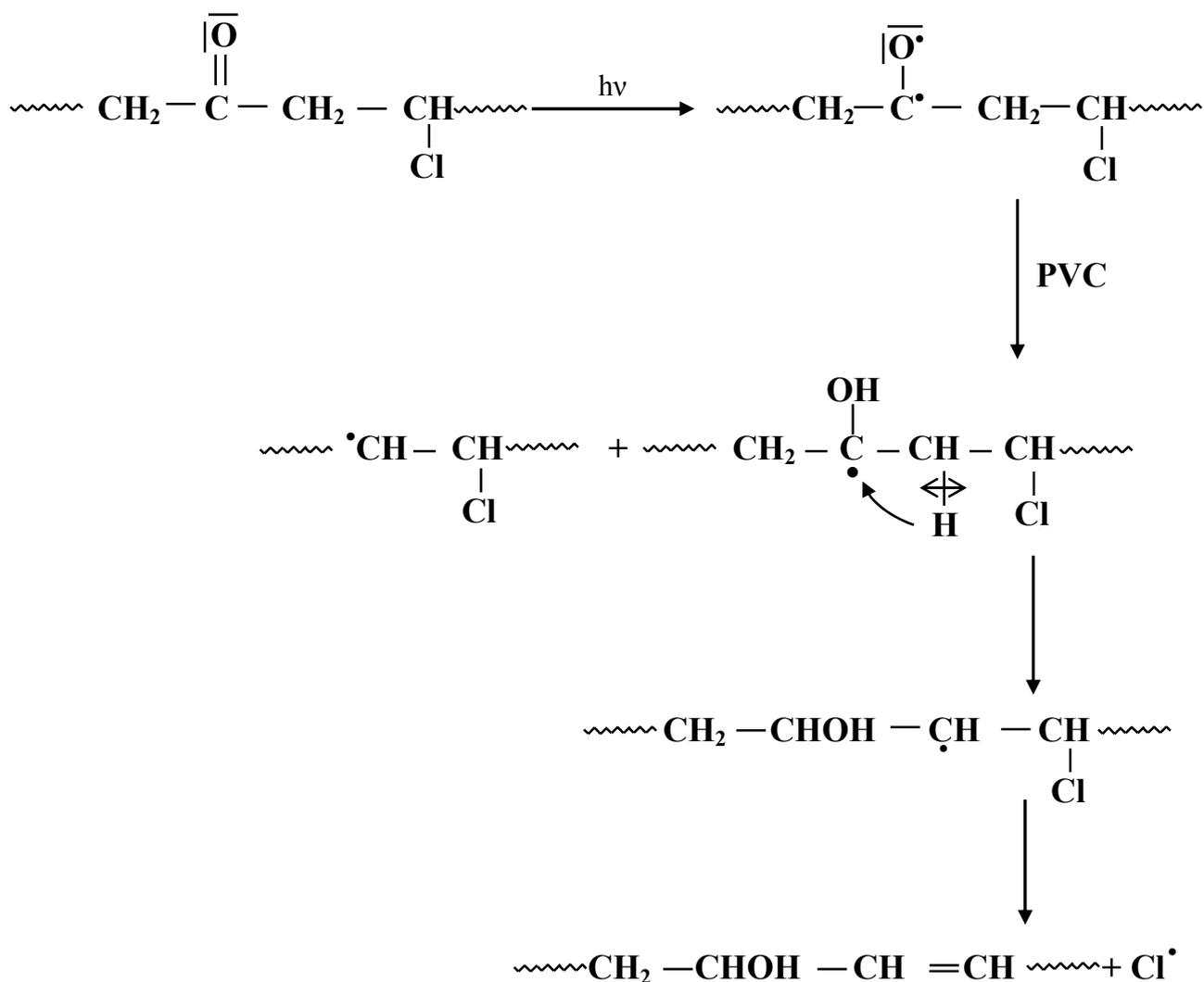
Dans le cas du PVC la photo-oxydation est moins importante que la thermo-oxydation. L'énergie de liaisons est 327 KJ mol^{-1} pour la liaison C – H, alors que la longueur d'onde 290 nm, est suffisante pour dégrader le PVC. Mais d'habitude, ce polymère commence à se dégrader à de faibles énergies, correspondant au domaine de longueur d'onde 310-370 nm, dû principalement à la présence de :

- *D'irrégularité structurale (défaut structural), tel que les doubles liaisons conjuguées [46].*
- *Peroxyde et les groupes carbonylés.*
- *Hydroperoxydes engendrés directement à partir d'initiateur ou formés par oxydation [47].*
- *Impuretés et différents additifs.*

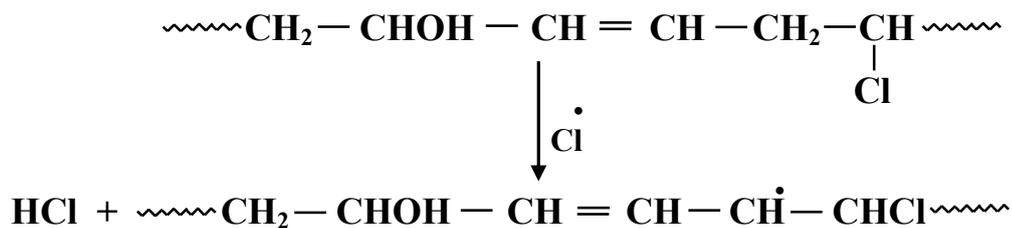
Ces substances photosensibles, absorbent la lumière et transmettent son énergie aux macromolécules ou à d'autres molécules qui deviennent très réactives.

L'étendu du domaine spectrale dans lequel les hydroperoxydes sont susceptibles de réagir n'est pas bien défini, de sorte qu'ils sont caractérisés par une absorption continue et non par une bande délimitée, mais il est probable qu'ils sont photosensibles jusqu'à dans le visible ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$).

Les fonctions cétones internes jouent souvent un rôle important dans la dégradation du polychlorure de vinyle, selon le mécanisme suivant [57] :



Puis:



Le radical $\sim\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHCl}\sim$ peut, par exemple, former une double liaison par perte d'un atome de chlore.



Ou arracher un atome de chlore ou d'hydrogène à une autre molécule.

III.9. Stabilisation thermique du « PVC » par les carboxylates métalliques

Frye et Horst [69,70] ont été les premiers à postuler, dans les années soixante, que les stabilisants thermiques agissent en substituant les chlores labiles du PVC par des groupes carboxylates plus stables, ont pour effet de prévenir le départ d'HCl en chaîne.

III.9.1. Etude de l'influence du rapport Zn/Ca

Il est bien établi à présent, que la coloration visible qui accompagne la dégradation thermique du PVC, même à des températures relativement basses est liée à la formation de séquences polyéniques de différentes longueurs suite au départ d'HCl en chaîne.

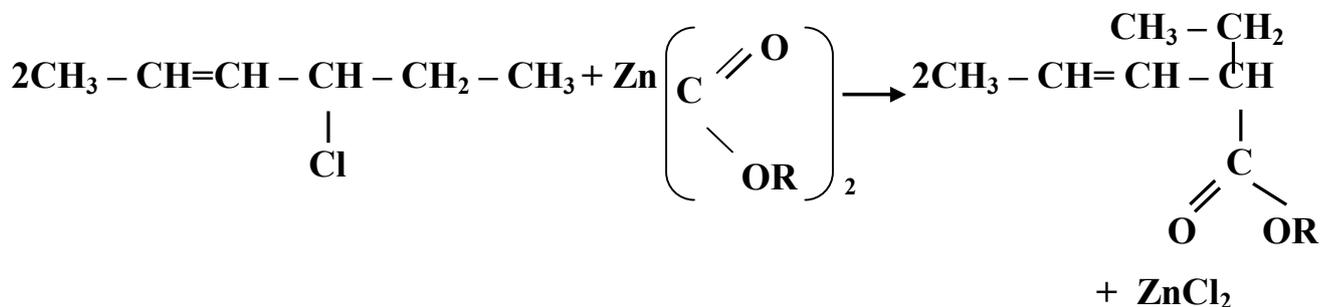
Afin de limiter cet effet indésirable, le PVC est transformé en présence de faibles quantités de stabilisants thermiques dont les carboxylates métalliques qui sont largement utilisés en combinaison avec des costabilisants organiques.

L'intérêt des stéarates de Zn et de Ca est qu'ils sont agréés dans toutes les applications du PVC relatives aux emballages alimentaires.

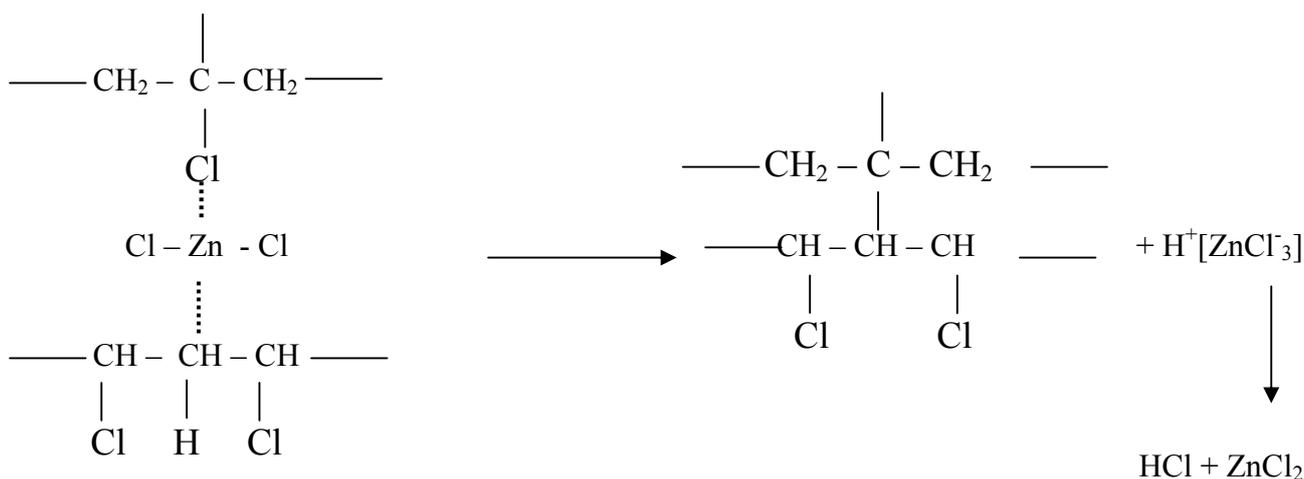
La première fonction stabilisante attribuée aux carboxylates métalliques est la capture de HCl, libéré par le polymère ce qui a pour effet de diminuer son action catalytique sur la dégradation thermique.

Frye et Horst [70, 71] ont été les premiers à montrer que l'entité carboxylate reste attachée au polymère après traitement thermique, d'où ils ont conclu que les molécules de stabilisants agissant en substituant certains atomes de chlores labiles par des groupes plus stables.

Les études sur les molécules modèles de bas poids moléculaire telles que le chloro-4-hexène-2, modèle de chlores allyliques, ont confirmé que contrairement aux chlores tertiaires [72], les chlores allyliques sont stabilisés par substitution [71].



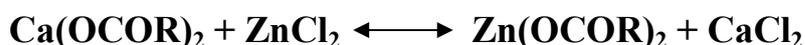
Cependant, ZnCl_2 qui est un acide de Lewis fort peut aussi catalyser la dégradation du polymère ainsi que sa réticulation.



Il a été trouvé que l'effet prodégradant du ZnCl_2 peut être réduit par l'addition de stéarate de Ca et dans ce cas, la substitution des chlores allyliques peut aussi avoir lieu sous l'action catalytique de l'acide de Lewis [71].

Dans la pratique, les carboxylates de Ca sont toujours associés à ceux du Zn d'où il a été conclu que la synergie était plutôt due à la formation de complexes entre les stéarates, les chlorures ou bien entre le ZnCl_2 et les stéarates de Ca.

Tranvan Hoang [73] a étudié cette réaction d'échange à 60°, 120° et 180°C et a montré qu'elle était équilibrée et limitée par la réaction inverse.



Ainsi, jusqu'à présent malgré un demi-siècle de production et de transformation, les formulations stabilisantes sont encore établies de façon empirique et il n'existe pas de théorie expliquant de façon satisfaisante les mécanismes de stabilisation du PVC.