
TRAVAUX ANTERIEURS

Bien que la déchéance du polychlorure de vinyle ait bien été étudiée, il y a beaucoup de controverses qui ont besoin d'être éclairci. Quelques mécanismes de la déchéance (radialique, ionique et moléculaire) ont été proposés comme base, plusieurs travaux expérimentaux. Plusieurs études présentent des mécanismes de la déchéance qui démontrent la susceptibilité de la dégradation de PVC quand il est exposé à la chaleur et la radiation ultraviolette.

Jordan [84] : a déterminé les paramètres cinétiques d'hydrochloruration du poly(chlorure de vinyle), il utilise l'analyse thermogravimétrique qui était ordre de la réaction apparente, énergie d'activité apparente et facteur de fréquence apparent, suivre le modèle de **Carrol** et **Home** libre. Quatre mécanismes de la dégradation différents ont été déduits d'hydrochloruration, scission de la chaîne aléatoire, **Céclisation** et **Coke**, ces quatre mécanismes sont mentionnés en accord avec l'ordre d'apparence.

Petre [85] : a présenté quelques mécanismes mentionnés par la littérature pour expliquer des dégradations du polychlorure de vinyle quand il est exposé à la chaleur et la radiation ultraviolette. Il a montré qu'un premier processus de la dégradation qui se produit à température inférieure, consiste principalement plus à l'hydrochloruration avec initiation aux défauts dans la chaîne du polymère (double ou par initiation aléatoire dans tout point de la chaîne).

Fish [86] : a montré que la dégradation thermique du PVC est le résultat d'une hydrochloruration de la "fermeture éclair", processus qui implique des chlorures allyliques comme intermédiaires est catalysé par l'acide chlorhydrique.

Bocaloglus [87] : a démontré que la dégradation du PVC est une hydrochloruration de la chaîne complexe qui consiste en un processus de l'initiation pour produire un site actif intermédiaire et une série de réactions caténares qui produisent un site intermédiaire actif supplémentaire avec un nombre progressivement augmenté de doubles liaisons.

Yarahmadi [88] : a aussi démontré que ce type de dégradation est critique pendant le processus de fabrication du PVC quand lui même est fondu après l'extrusion. Le polymère dégradé perd sa plasticité en passant à une composition rigide.

Torikai et Hasegaw [89] : ont étudié l'effet de pré irradiation sous la lumière du soleil terrestre sur la dégradation du PVC par les déterminations des changements du poids moyen, moléculaire et le nombre moyen du poids moléculaire et la distribution du poids moléculaire. Ils ont trouvé avec la pré irradiation que la dégradation du PVC a été accéléré. Les composants de poids moléculaire élevé ont diminué, alors que les composants du faible poids moléculaire ont augmenté cela a suggéré que l'événement de la dégradation du PVC implique deux réactions.

- ❖ La scission de la chaîne principale.
- ❖ La réticulation.

ETUDE EXPERIMENTALE**V.1. Types de matériaux****V.1.1. Résine :**

Polychlorure de vinyle en suspension produit par OLTCHIM / ROUMANIE le nom commercial OLTVIL.

V.1.2. Additifs :

Les additifs utilisés sont :

❖ **Charge $CaCO_3$:**

La charge utilisée est le carbonate de calcium, le nom commercial est : Microcarb LB 10 T.

Caractéristiques du $CaCO_3$:

Caractéristiques	Spécification	Unité
* Refus au tamis 32 microns	< 0,1	%
* Humidité	< 0,05	%
* Absorption d'huile	16 g/ 100 g de $CaCO_3$	G
* Densité apparente (tassé)	1,15	Kg/L
* Densité apparente (non-tassé)	0,8	Kg/L

❖ **Plastifiant :**

Le plastifiant utilisé est le di- isodécyle phtalate DIDP produit par la société générale des plastifiants (SGP SARL Rad Tunisie).

Nom commercial : plastimed 2003 stab.

Les caractéristiques du DIDP utilisé sont résumées dans le tableau suivant :

Caractéristiques du DIDP :

Caractéristiques	Spécification	Unité
* Poids spécifique 20 °C	0,965 – 0,971	-
* Indice de réfraction	1,485 – 1,487	-
* Acidité	Max 0,15	%
* Substances volatiles	Max 0,1	%
* Viscosité à 20 °C	120 - 130	M. Pas
* Teneur en eau	< 0,1	-
* Odeur	Sans odeur	/
* Aspect	limpide	/
* Masse volumique à 20 °C	0,967	g / Cm ³
* Point d'inflammation	230	°C

❖ Stabilisants :

Stabilisants thermiques à base de Ca/Zn, on a utilisé quatre (04) types :

- Baeropan MC – KA81, poudre
- Baeropan MC87 – 03 KA, poudre
- Stabiol CZ 2938 GN, granulé
- Stabiol CZ 2868, poudre
- Stabilisant à base de Ba/Cd/Zn, liquide, nom commercial Newsstab 9277 Ba/Cd/Zn

V.2. Les essais caractéristiques sur la résine PVC**V.2.1. Détermination de la densité de déchargement :****❖ Principe :**

La détermination de la densité de déchargement sert au contrôle de l'uniformité des masses de diverses livraisons.

La densité de déchargement d'une masse est le quotient résultant du poids divisé par le volume pris d'une certaine manière par la masse déversée.

La densité de déchargement est donnée en g/cm^3

❖ Moyens d'essai

- Gobelet gradué à surface intérieure lisse et polie et d'une contenance de $(100 \pm 0.5) \text{ cm}^3$
- Entonnoir à fermeture au fond et ayant une surface intérieure lisse et polie
- Balance à plat en haut, précision de $\pm 0.1 \text{ g}$

❖ Réalisation de l'essai

On verse un échantillon de PVC en vrac de 110 à 120 g, on le place dans l'entonnoir, on pèse le gobelet gradué à 0.1 g près (m_0) et on le place verticalement au-dessous de l'entonnoir.

On ouvre rapidement l'organe de fermeture de l'entonnoir pour que l'échantillon s'écoule dans le gobelet gradué ; en cas de nécessité, on peut faire accélérer l'écoulement en remuant avec un bâton.

Avec un couteau à la lame droite, on répartit la masse sous un angle de 45° pour que la partie surélevée soit abaissée à la hauteur du bord du gobelet. On pèse ensuite le gobelet rempli à 0.1 g près (m_1).

❖ Evaluation:

Le calcul de la densité de déchargement se fait selon la formule suivante :

$$X = \frac{m_1 - m_0}{V}$$

X: densité de déchargement en g/cm³.

m_0 : poids du gobelet vide et sec en g.

m_1 : poids du gobelet rempli de masse en g.

V : volume du gobelet gradué en cm³.

Comme résultat, on donne la moyenne arithmétique de deux essais.

V.2.2. Détermination de la faculté d'écoulement

❖ Principe

L'essai de la faculté d'écoulement sert au contrôle de l'uniformité de masse des granules. Les mesures faites à l'appui de ces prescriptions servent à déterminer la faculté d'écoulement par des ouvertures rondes.

Le temps d'écoulement t_r est celui qu'une certaine masse de la matière d'essai nécessite pour s'écouler par une ouverture d'entonnoir d'un certain diamètre.

Le temps d'écoulement est donné en secondes.

La faculté d'écoulement r est le quotient résultant du poids m de la matière à tester par le temps d'écoulement t_r .

La faculté d'écoulement r est donnée en g/s.

❖ Moyens d'essai

- Entonnoir en métal avec un coulisseau de fermeture, l'entonnoir à un embout interchangeable.
- Balance à plat en haut, exactitude ± 0.1 g
- Niveau sphérique à bulle d'air.
- Chronomètre, exactitude ± 0.1 s

❖ Réalisation

Chaque échantillon de PVC doit avoir un poids de 150 g minimum.

- On prend quatre échantillons de chaque charge.
- A chaque premier essai, l'entonnoir d'un embout ayant une ouverture d'écoulement $D = 12 \pm 0.01$ mm.
- On verse l'échantillon de telle manière que dans l'entonnoir, le point d'impact du jet se déplace sur la surface de la matière, s'accumule dans ce dernier.

La mesure du temps d'écoulement t_r commence dès qu'on ouvre le coulisseau de fermeture. La durée d'ouverture doit être de 0.2 s au plus, le temps d'écoulement se termine au moment où, en regardant dans l'entonnoir, on aperçoit l'ouverture du bec.

On mesure le temps entre le début et la fin de l'écoulement à l'aide d'un chronomètre.

❖ Evaluation

La faculté d'écoulement est calculée en appliquant la formule suivante :

$$r = \frac{m}{t_r} \text{ g /s}$$

r : faculté d'écoulement

m : poids de l'échantillon en g

t_r : temps d'écoulement en s.

V.2.3. Détermination du refus de criblage du PVC en poudre

❖ Généralités:

La détermination sert à la répartition de la grosseur des grains dans la poudre de PVC, soutirer la pesée à partir de l'échantillon final et la sécher le cas échéant.

Le déversement sur le crible devra se faire de sorte à ne pas endommager le fond du crible en raison de la surcharge. Mais il doit être si important qu'il exerce une force de tamisage suffisante au passage des grains dont la grosseur est plus petite que le maillage.

Pour le PVC en poudre, on utilise le procédé de criblage par vois humide.

❖ Moyens d'essai

- * Cribles à grandeur de trous de : 63 μ m, 250 μ m et 315 μ m.
- * Balance à plat en haut
- * Flacon à col large
- * Tuyau avec pomme d'arrosoir
- * Diamètre de la conduite d'arrivée 10 mm
- * Diamètre de la pomme d'arrosoir 44 mm
- * Nombre des trous 90 mm
- * Diamètre des trous 0.6 mm
- * Quantité d'eau 8l/m
- * Etuve

- **Réalisation**

* Le tamisage par voie humide de poudre de PVC se fait avec cribles d'essai au maillage suivant: 63µm, 250 µm et 315 µm

Pour le crible de 63 µm.

* Peser 50 g ± 0.1g de l'échantillon final.

* La pesée avec les autres grandeurs de cribles d'essai est de 100 g ± 0.1 g.

* Le temps de lavage pour les cribles est de

63 µm → 3 mn

250 µm → 1 mn

315 µm → 30 s

L'échantillon pesé est versé dans un flacon à col large (500 ml). Mettre l'échantillon en suspension dans 400 ml d'eau. Ce processus sera facilité au moyen d'une matière tensioactive. Mettre le mélange par portions, sans cesser d'arroser, sur un tissu de tamisage d'essai en arrosant durant le temps indiqué ci- dessus.

Sécher le refus sur le crible dans l'étuve à une température de 80 °C ± 5 °C jusqu'à ce que le poids reste constant.

❖ **Evaluation**

Le refus sur les cribles d'essai doit être pesé à 0.001 g près.

$$\text{Refus en \%} = \frac{d \cdot 100}{E}$$

Signification d= refus sur les cribles d'essai

63 µm en g

250 µm en g

315 µm en g

E= pesée

V.2.4. Détermination de la teneur en humidité❖ **Moyens d'essai:**

* Boîte de Pétri, diamètre de 10 cm environ.

* Balance pour analyse.

* Etuve

* Dessiccateur

❖ **Réalisation :**

On prend 10 g de poudre de polymère dans une boîte de Pétri, ensuite la boîte contenant l'échantillon de poudre sera mise à sécher durant deux heures dans l'étuve à $T = 110 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$, après deux heures on retire la boîte et on la met dans un dessiccateur, après avoir laissé refroidir l'échantillon à la température ambiante, on le met sur la balance analytique.

❖ **Formule :**

$$F = \frac{E - A}{E} \times 100$$

- F : teneur en humidité en %
- E : pesée d'entrée en g.
- A : pesée de sortie en g.

Les résultats des essais caractéristiques :

Caractéristique	Résultat du contrôle	Prescrit	Unité
* Densité de déchargement	0,49	0,45-0,50	g / cm ³
* Faculté d'écoulement	13,63	≥ 10	g / s
* Refus de criblage			
315 μm	0,001	0,01	%
250 μm	0,004	0,1	%
63μm	98,124	≥ 70	%
* Teneur en humidité	0,01	0,2	%

V.3. Les appareils utilisés :

- Mélangeur de type MSH25.
- Extrudeuse [plasti-corder] de type "PLE 330" mono vis
- Presse hydraulique de type polystat 300 S.
- Thermostat spécial utilisé pour l'essai de stabilité thermique statique équipé d'un thermomètre et relié à un régulateur de température exacte.

La température sera toujours fixée à 200 °C, ce thermostat contient des orifices qui sont remplis avec de l'huile de silicone ou les tubes sont émergés.

- Des étuves avec un régulateur de température qui sont utilisées pour l'essai du vieillissement et de perte de masse.
- Microscope de mesure.
- Balance électronique de type XB220A

V.4. Préparation des mélanges :

Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos échantillons sont données dans le tableau suivant :

Formulations	Quantités de la matière (g)								
	PVC Résine	CaCO ₃ La charge	DIDP Plastifiant	Stabilisants					
				Baeropan MC-KA81	Baeropan MC87-03 KA	Stabiol CZ2868	Stabiol CZ2938GN	Newsstab 9277 Ba/Cd/Zn	Sans stabilisant
F1	100	52,50	55	-	-	-	-	-	-
F2	100	52,50	55	-	-	-	-	7	-
F3	100	52,50	55	-	7	-	-	-	-
F4	100	52,50	55	7	-	-	-	-	-
F5	100	52,50	55	-	-	-	7	-	-
F6	100	52,50	55	-	-	7	-	-	-

V.4.1. Méthode de préparation des mélanges (Dry – blend).

Le mélange doit présenter des propriétés qui le caractérisent à savoir une bonne uniformité et dispersion homogène du PVC et des additifs.

Le PVC et les additifs en poudre sont introduits dans le petit mélangeur de type MSH25 puis ils sont agités d'abord à faible vitesse de rotation 1500 tours/min pendant 1 mn plus vite à une vitesse 3000 tours/min ; lorsque la température atteint 45 °C, on ajoute les additifs liquides, lorsque la température atteint 70 °C on refroidit le mélange au dessous de 40 °C à une faible vitesse de rotation (1500 tours/min). En ouvrant la vanne d'arrivée d'eau de refroidissement à chemise du mélangeur.

Une fois le mélange est refroidi on le récupère dans un sachet et on arrête l'agitation.

V.4.2. Extrusion du Dry – blend.

Après l'obtention du dry-blend de différentes compositions, on réalise l'extrusion dans une extrudeuse de type plasti-corder type PLE330.

Les conditions d'extrusion ont été les mêmes pour tous les mélanges.

- Température 165 °C.
- La vitesse de rotation du cylindre de l'extrudeuse est de 20 tours/min.

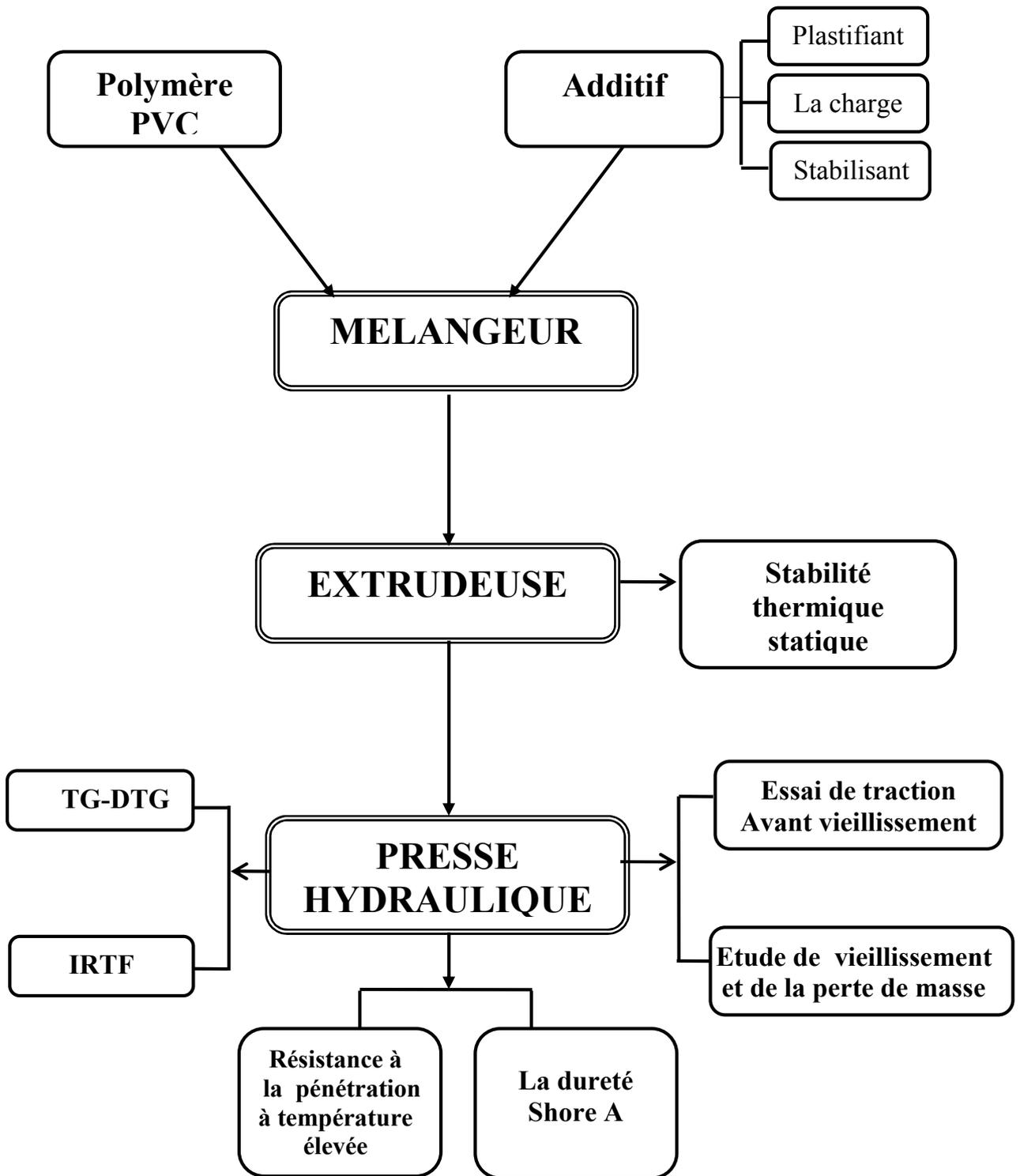
V.4.3. Méthode de préparation des plaques (procédé de pressage) :

Les bandes obtenue par la 1^{ère} extrusion sont découpées selon des dimensions bien précises et mises dans le moule, compressées sur une presse de type polystat 300 S a fin d'obtenir des échantillons en forme de plaques d'épaisseur 2 mm.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température de chauffage 165 °C.
- Temps de préchauffage 7 min.
- Temps de la mise en pression :
 - *A 50 bar pendant 4 min.*
 - *A 100 bar pendant 4 min.*
 - *A 200 bar pendant 4 min.*
 - *A 300 bar pendant 5 min.*
 - *Temps de refroidissement : 15 min.*

Toutes les étapes de travail sont regroupées dans l'organigramme suivant :



**ORGANIGRAMME DE PROTOCOLE
EXPERIMENTALE**

V.5. Etude de la stabilité thermique

V.5.1. Stabilité thermique statique :

Dans cette étude, on évalue la stabilité thermique statique des formulations étudiée grâce à une machine qui sert à détecter le temps de stabilisation ou le temps nécessaire pour le dégagement du gaz HCl à travers la coloration du papier pH (selon le test de Belstein). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1 (voir annexe)

V.5.2. Test en étuve :

❖ Constations visuelles :

Le procédé le plus connu pour tester l'efficacité des stabilisants thermiques à l'usage consiste à apprécier le changement de nuance d'éprouvettes, après leur exposition à une température constante, mais pendant des laps de temps différents. La comparaison visuelle peut ainsi constituer une méthode de référence.

Pour cela, des plaques pressées d'épaisseur environ 1 mm ont été découpées en petits carrés, puis placées avec des pinces sur un dispositif dans une étuve.

Toutes les 15 minutes d'un total de 90 minutes.

Une éprouvette (un carré) est enlevée de l'étuve pour apprécier visuellement sa couleur, c'est-à-dire sa stabilité thermique.

L'essai a été réalisé plusieurs fois pour les différentes températures de : 150, 160, 170, 180 et 190 °C, nous avons obtenus les résultats suivants (Figure.12) :

T = 150 °C

Mélanges Temps	F3	F1	F4	F5	F2	F6
15 minutes						
30 minutes						
45 minutes						
60 minutes						
75 minutes						
90 minutes						

T = 160 °C

Mélanges Temps	F3	F1	F4	F5	F2	F6
15 minutes						
30 minutes						
45 minutes						
60 minutes						
75 minutes						
90 minutes						

T = 170 °C

Mélanges Temps	F3	F1	F4	F5	F2	F6
15 minutes						
30 minutes						
45 minutes						
60 minutes						
75 minutes						
90 minutes						

T=180°C

Mélanges Temps	F3	F1	F4	F5	F2	F6
15 minutes						
30 minutes						
45 minutes						
60 minutes						
75 minutes						
90 minutes						

T=190°C

Mélanges Temps	F3	F1	F4	F5	F2	F6
15 minutes						
30 minutes						
45 minutes						
60 minutes						
75 minutes						
90 minutes						

Figure.12 : Coloration du PVC stabilisé

V.6. Tests Mécaniques :

❖ Essai de traction:

Cet essai est réalisé avec des éprouvettes qui sont découpées sur des plaques pressées d'épaisseur environ 2 mm par une meuleuse type SETTRA 2X 200.

Le type utilisé de nos essais est une éprouvette en forme d'altère représentée en Figure 9 pour chaque formulation cinq éprouvettes ont subi l'essai de traction sur une machine de traction de type Hechert ZN 400 178.21 à une vitesse de traction 600 ± 50 mm/mn à température ambiante, les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 2, 3, 4, 5, 6 et 7 (voir annexe).

❖ Etude du vieillissement (comportement thermique):

• Perte de masse:

La perte de masse a été réalisée pour toutes les formulations. Les éprouvettes ont été préparées puis on les mis dans l'étuve après avoir pris la masse de chacune avant et après exposition au chauffage à des températures de: 60, 80, 100, 110 et 120 °C pendant 7 et 15 jours, après cette période on les a pesé et on leur subit les essais de tractions. Les résultats sont donnés dans les tableaux suivants : 8 jusqu'au 67 (essais mécaniques après vieillissement) (voir annexe), 68 jusqu'au 127 (la perte de masse) (voir annexe).

❖ La Dureté Shore A :

La dureté Shore A, a été déterminée pour toutes les formulations étudiées, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 128 (voir annexe).

❖ La résistance à la pénétration à température élevée:

La résistance à la pénétration a été déterminé pour toutes les formulations étudiées, à des températures: 100, 110 et 120 °C, les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 129, 130 et 131 (voir annexe).

V.7. Analyse thermique

Pour évaluer la perte de masse que subit la formulation au cours du traitement thermique et déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation thermique, on a utilisé un appareil couplés thermogravimétrie de type SETARAM TGT DTA 92, piloté par un micro-ordinateur EPSON. La masse initiale des échantillons des différentes formulations est prise égale à 110mg, l'échantillon est introduit dans un creuset en platine, la pesée de la masse est effectuée à l'aide d'une thermo balance sous une atmosphère inerte d'argon.

Ensuite l'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 560 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

V.8. Analyse par spectroscopie I. R

❖ Mode opératoire

La préparation des échantillons destinés pour l'analyse par spectroscopie I.R, est réalisée par la dissolution d'une quantité de 10 mg des différentes formulations dans 1.5ml de solvant organique, qui est la tétrahydrofurane à une température de 60 °C dans un bain-marie. Les solutions obtenues sont étalées sur des pastilles en Na Cl avec des épaisseurs identiques pour toutes les formulations, après séchage les films obtenus ont été analysés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier piloté par un PC IBM avec une résolution de 2 cm⁻¹.