

## **VI.1. Interprétation des résultats d'essais de caractérisation :**

### ***1. Les essais caractéristiques sur la résine PVC :***

Pour les essais caractéristiques sur la résine PVC, les résultats du contrôle sont conformes à ceux prescrits.

### ***2. Constatations visuelles :***

A partir de la comparaison visuelle entre éprouvettes, on distingue le changement de nuance des différentes formulations à des températures et des laps de temps différents ; on en déduit que la formulation à base de stabilisant Ba/Cd/Zn (Newstab 9277) se dégrade facilement et ceci apparaît par le changement de coloration de l'éprouvette soumise à une température de 190 °C durant un temps de 75 min, ce qui nous amène à conclure que le stabilisant à base de Ba/Cd/Zn n'a pas joué son rôle comme stabilisant thermique pouvant ainsi inhiber la dégradation thermique de la résine PVC comparativement aux autres formulations à base de calcium-zinc Ca/Zn **Figure.12.**

## VI.2. Interprétations des résultats mécaniques :

### a)- Allongement à la rupture :

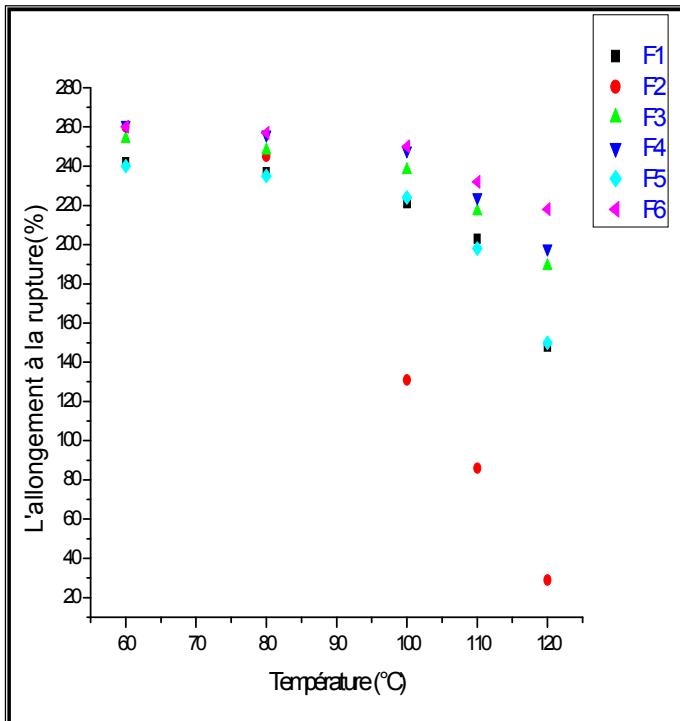


Figure .13: *L'allongement à la rupture*  
Temps : 7 jours

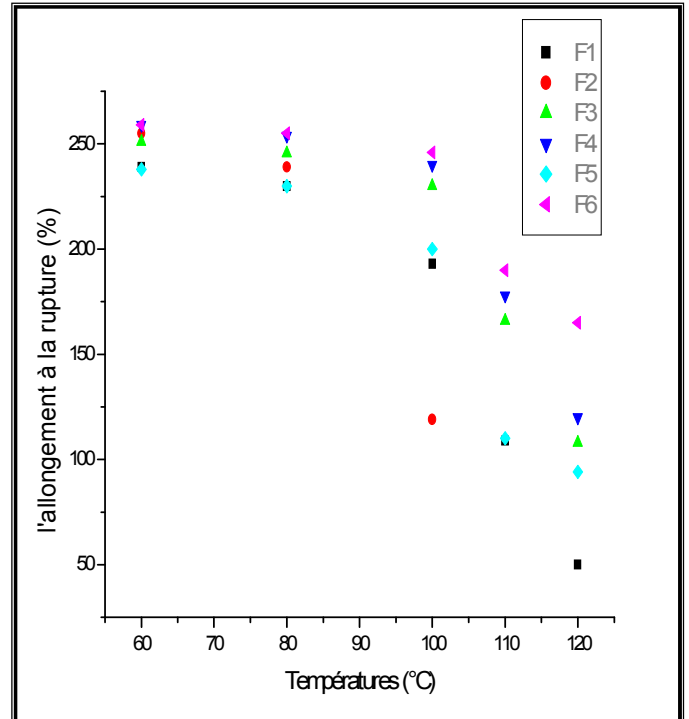


Figure.14 : *L'allongement à la rupture*  
Temps : 15 jours

Il est observé d'après les résultats d'essais de traction représentés sur la **Figure.13** et **14**, que l'allongement à la rupture pendant une durée de 7 jours **Figure.13** présente un faible écart et ce pour les six formulations à basse température ( $T= 60^\circ, 80^\circ \text{C}$ ).

A partir de la température  $T=100^\circ \text{C}$ , on observe une diminution apparente de l'allongement à la rupture pour la formulation F2 pour laquelle la dégradation se poursuit de plus en plus, à température élevée ( $110^\circ, 120^\circ \text{C}$ ), ce fait s'explique par la dégradation thermique de la résine avec dégagement du chlorure d'hydrogène HCl qui se libère.

Il y a lieu de mentionner que la formulation F5 présente les mêmes variations de l'allongement à la rupture que celles pour F1 (formulation sans stabilisant) partant de  $T= 100^\circ \text{C}$ , ceci s'explique par la perte des propriétés du stabilisant (stabiol CZ2938GN).

Lors du traitement pendant 15 jours (**Figure.14**), les différentes formulations maintiennent leurs propriétés aux basses températures (60°, 80 °C), pour la formulation F2, on note une dégradation des propriétés suite à la diminution brusque de l’allongement à la rupture à T = 100 °C (119%), au-delà de cette température le matériau devient cassant et on n’a pas pu déterminer les essais mécaniques.

On remarque que plus la durée du traitement thermique se prolonge, la formulation F5 acquiert une diminution de l’allongement à la rupture. Il est noté que la formulation F6 lors du traitement pendant 7 jours à différentes températures, garde presque les mêmes caractéristiques mécaniques (allongement à la rupture).

Ceci ce confirme lors du traitement pendant 15 jours où l’on observe une dégradation minime de ces propriétés.

**b)- La résistance à la rupture :**

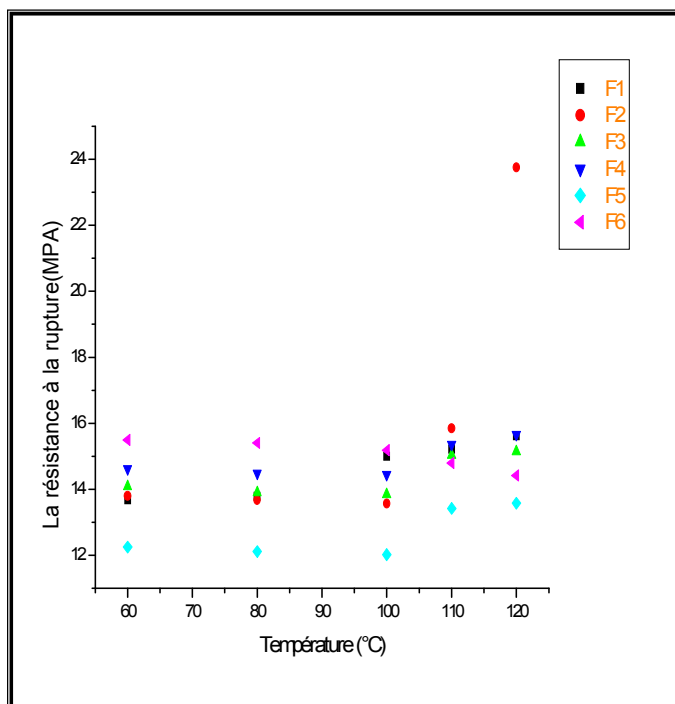


Figure.15 : La résistance à la rupture  
Temps : 7 jours

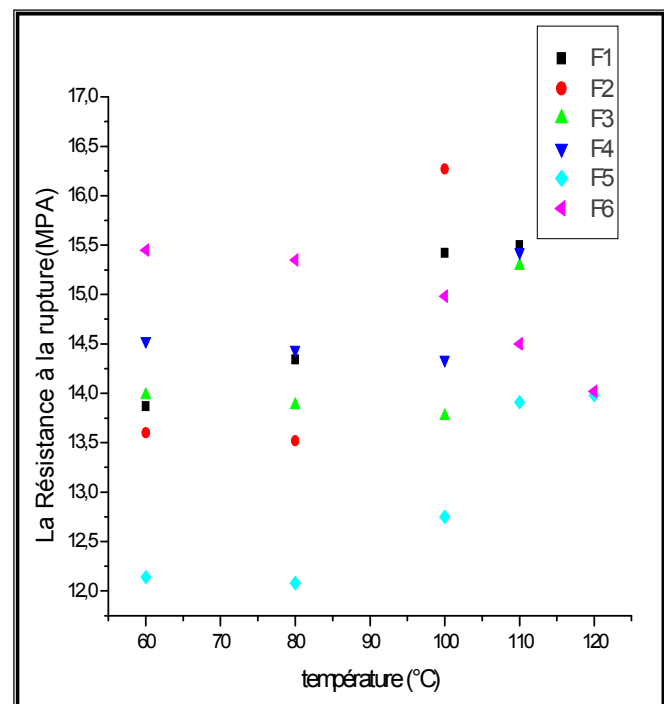


Figure.16: La résistance à la rupture  
Temps : 15 jours

Les résultats sont confirmés par l'étude de la résistance à la rupture à différentes températures de ces formulations (**Figures 15 et 16**) ou l'on constate que les propriétés des différentes formulations demeurent constantes lors du traitement thermique pendant 7 jours (Figure-15), hormis la formulation F2 où il y a une augmentation de sa résistance aux températures  $T = 110^\circ$  et  $120^\circ \text{C}$ .

Un traitement prolongé jusqu'à 15 jours (**Figure.16**), de ces formulations montre une chute des propriétés qui se traduit par une augmentation de la résistance à la rupture pour la formulation F2, alors que pour la formulation F6, apparaît une légère variation de la résistance à la rupture comparativement aux autres, ce qui laisse supposer que le stabilisant (stabiol CZ2868) empêche le départ du chlorure d'hydrogène et de ce fait retarde le phénomène de dégradation thermique de la résine PVC.

**c)- Le taux de vieillissement:**

*c-1/ L'allongement à la rupture :*

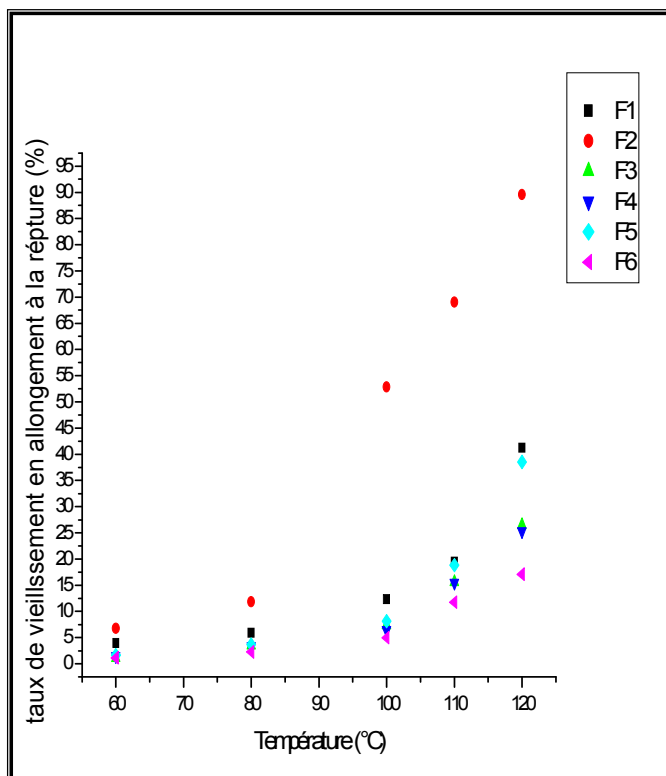


Figure.17: Taux de vieillissement de l'allongement à la rupture. Temps : 7 jours

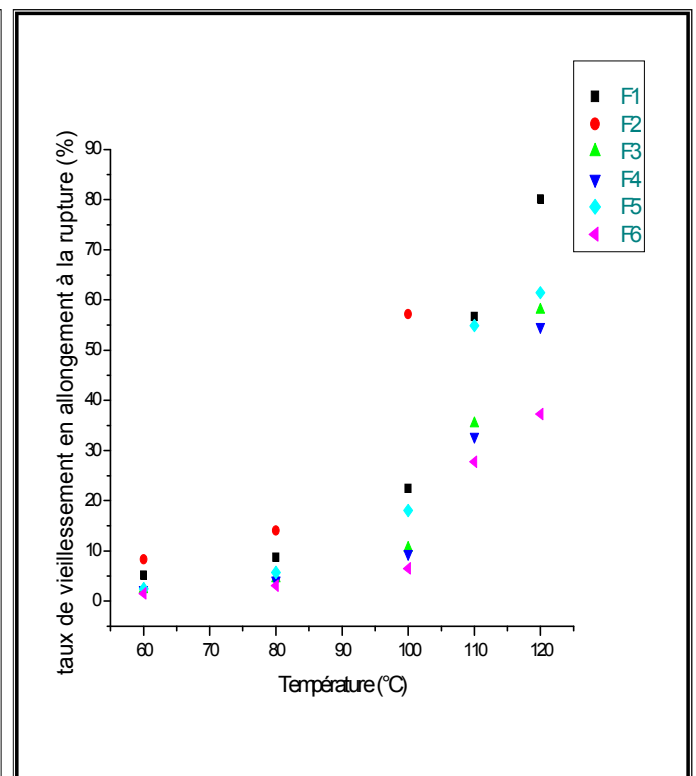


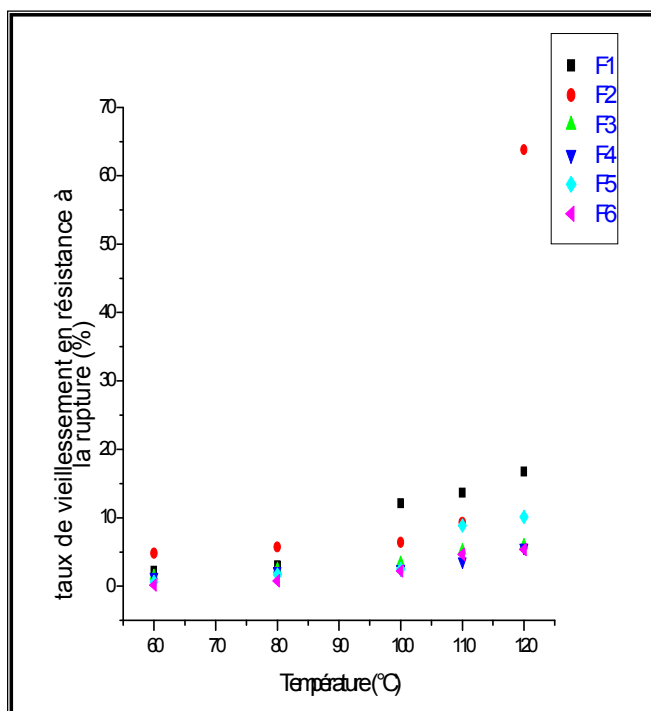
Figure.18: Taux de vieillissement de l'allongement à la rupture. Temps : 15 jours

Pour mieux comprendre le rôle du stabilisant et voir son effet sur la résine, on a dressé des Figures (**Figure 17 et 18**) où l'on montre la variation du taux (la formulation n'ayant pas subi le traitement avec celle soumise au traitement), la variation des propriétés est évaluée en taux de vieillissement.

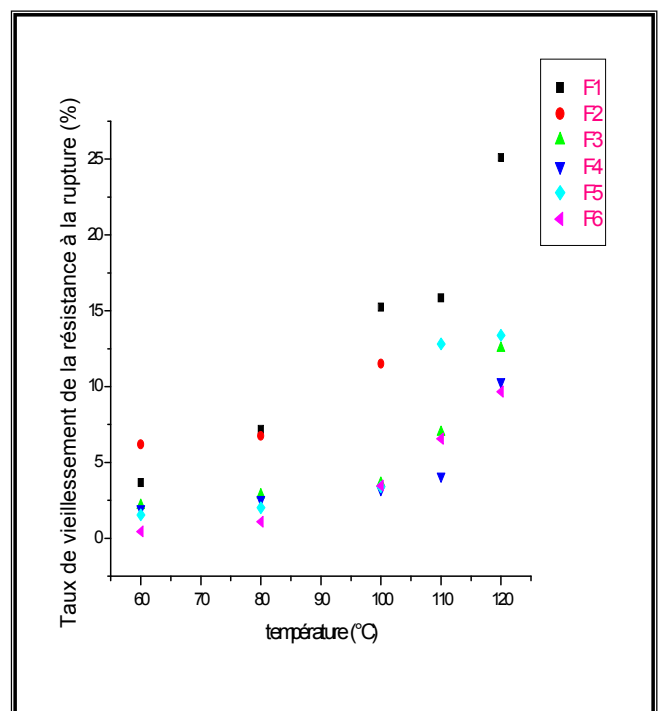
D'après le taux de vieillissement de l'allongement à la rupture pendant 7 jours (**Figure.17**), on observe une légère variation pour les faibles températures (60° et 80 °C) néanmoins cette variation est sensible aux hautes températures (110° et 120 °C), à titre d'exemple la formulation F2 présente un fort taux de vieillissement, par contre pour les autres formulations, une légère variation des propriétés apparaît à partir de la température T=110 °C, ce qui est clairement démontré pour la formulation F5, à l'encontre, la formulation F6 montre un faible taux de vieillissement de l'allongement à la rupture.

Les mêmes résultats obtenus précédemment coïncident avec ceux lors du traitement pendant 15 jours (**Figure.18**). Partant de ces données expérimentales, on peut en déduire que la dégradation de la résine débute vers les 110 °C lors d'un traitement thermique prolongé.

*c-2/ La résistance à la rupture :*



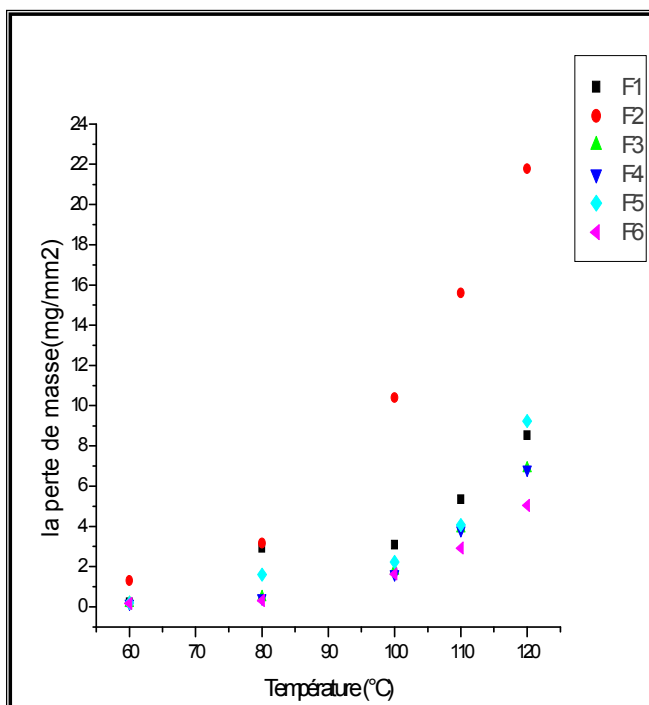
**Figure.19 :** Taux de vieillissement en résistance à la rupture. Temps : 7 jours



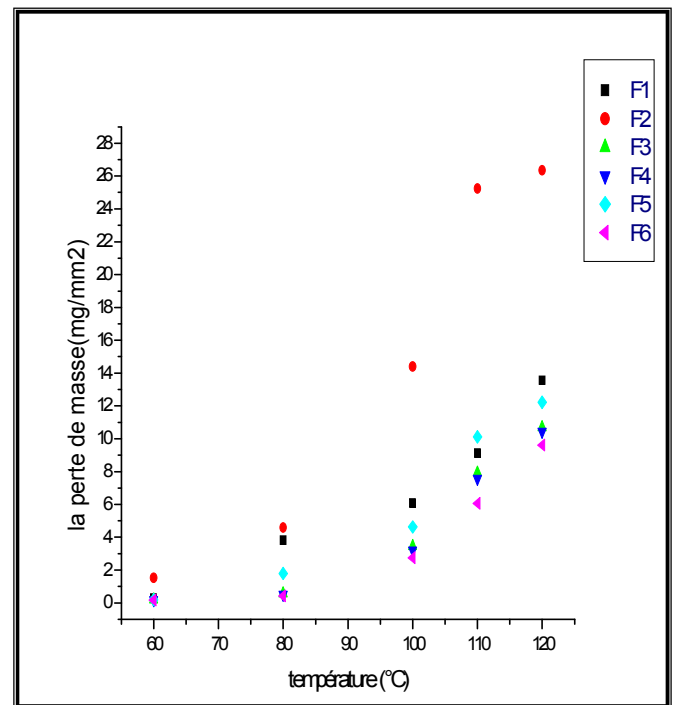
**Figure.20 :** Taux de vieillissement en résistance à la rupture. Temps : 15 jours

Pour le taux de vieillissement en résistance à la rupture pendant 7 jours (**Figure.19**), la formulation F2 voit sa résistance augmenter comparativement aux formulations F3, F4, F5 et F6 pour lesquelles la résistance est presque constante. Une fois le traitement des formulations prolongé jusqu'à 15 jours (**Figure.20**), le graphe s'éclaircit, à titre exemple, le taux de la résistance de la formulation F6 à température 120 °C : **9,66%** par contre pour F5 : **13,38 %**.

**d)- La perte de masse:**



**Figure.21 : La perte de masse. Temps : 7 jours**



**Figure.22 : La perte de masse. Temps : 15 jours**

Les résultats de la perte de masse des formulations traitées pendant 7 jours (**Figure.21**) indiquent une nette dégradation de la formulation F2 aux hautes températures partant de T= 100 °C jusqu'à T= 120 °C, les autres formulations montrent une faible perte jusqu'à T= 100 °C et de plus la formulation F5 perte en poids à T= 110 °C ce qui n'est pas observable pour la formulation F6 qui perd en poids mais à une cadence inférieure et de ce fait le stabilisant stabiol CZ2868 confirme ses propriétés qui se résument au retardement du phénomène de dégradation et le même cas de Figure se présente pour le traitement pendant un temps de 15 jours (**Figure.22**).

e)- La dureté Shore A:

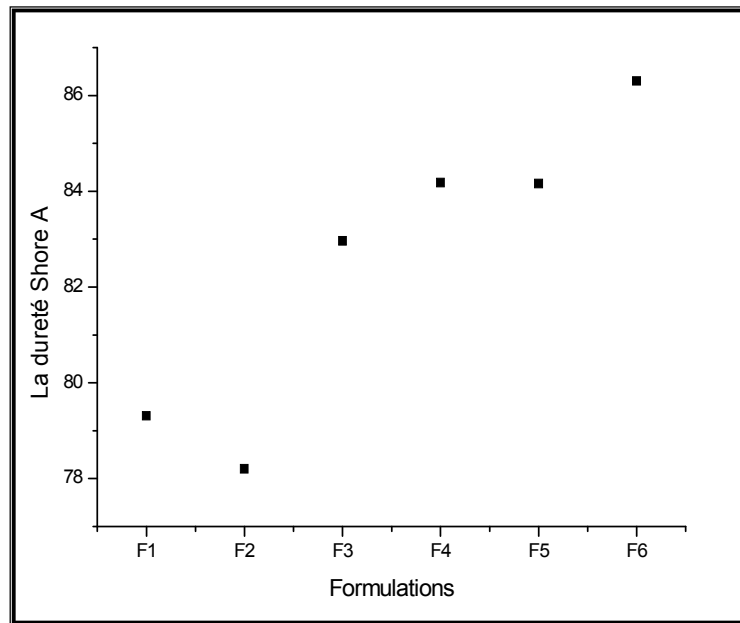


Figure.23 : La dureté Shore A

L'étude de la dureté Shore A (**Figure.23**) est en accord avec celle de l'essai de traction en allongement à la rupture. La plus haute dureté est attribuée à la formulation F6, alors que la plus faible est celle pour la formulation F2.

Les formulations renfermant les stabilisants à base de Ca/Zn, ont des valeurs de la dureté très proches, alors que le stabilisant à base de Ba/Cd/Zn s'avère mauvais pour la résine PVC.

f)- La résistance à la pénétration à température élevée :

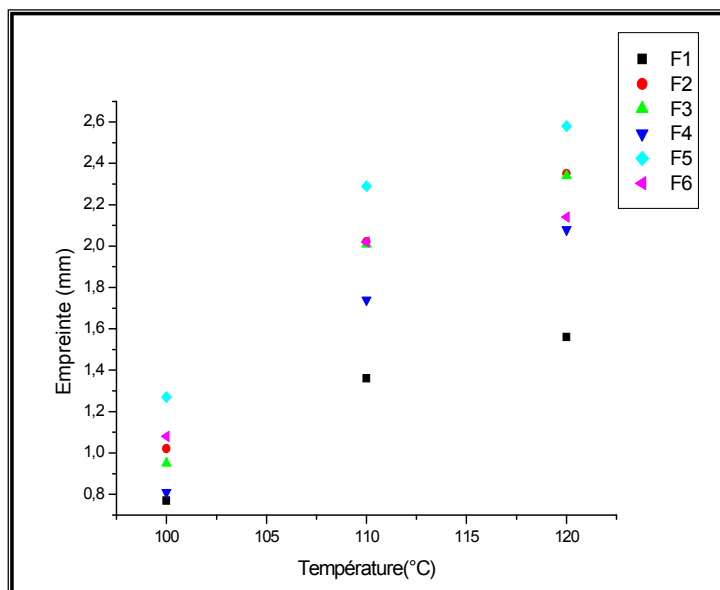
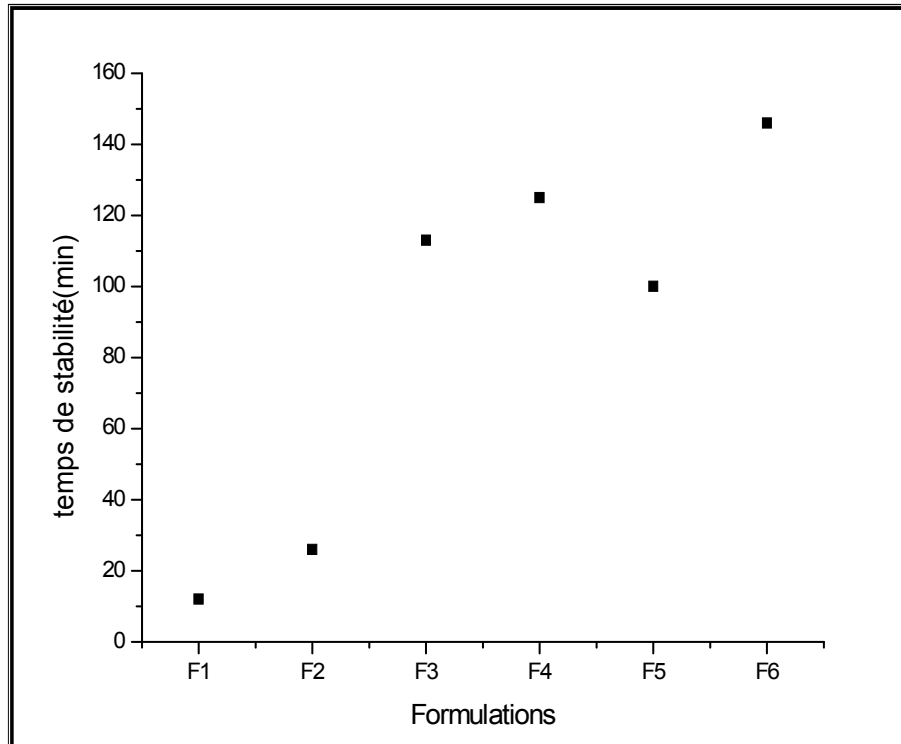


Figure.24 : Etude de la résistance à la pénétration à température élevée

D'après la **Figure.24**, l'empreinte des différentes formulations augmente en augmentant la température du traitement. La formulation dont l'empreinte est plus élevée est celle de la formulation F5.

**Etude de la stabilité thermique statique :**



**Figure.25 : Etude de la stabilité thermique statique**

D'après la **Figure.25** qui détermine le temps de stabilité pour les différentes formulations, on constate que le plus faible temps de stabilité est celui de la formulation F1 (mélange sans stabilisant). La formulation F6 possède le temps le plus long de stabilité (environ  $t=146$  min) à l'encontre de la formulation F2, le temps le plus faible ( $t=26$  min), ce qui nous amène à conclure que le stabilisant à base de Ba/Cd/Zn est mauvais pour la résine PVC (temps de stabilité très proche à celui de la formulation F1) et de plus son état physique est liquide ce qui ouvre proposition d'une volatilisation de ce stabilisant à température de traitement.



## VI.2. Interprétation des résultats d'analyse thermique :

Afin de valoriser l'effet thermique des divers stabilisants sur la résine PVC, on a procédé à une analyse complexe thermogravimétrique (DTG, TG) des différentes formulations.

### 2.1. Etude de la dégradation thermique des PVC stabilisés par analyse thermogravimétrique TG :

Les courbes TG des formulations sont illustrées comme suit (Figure.26).

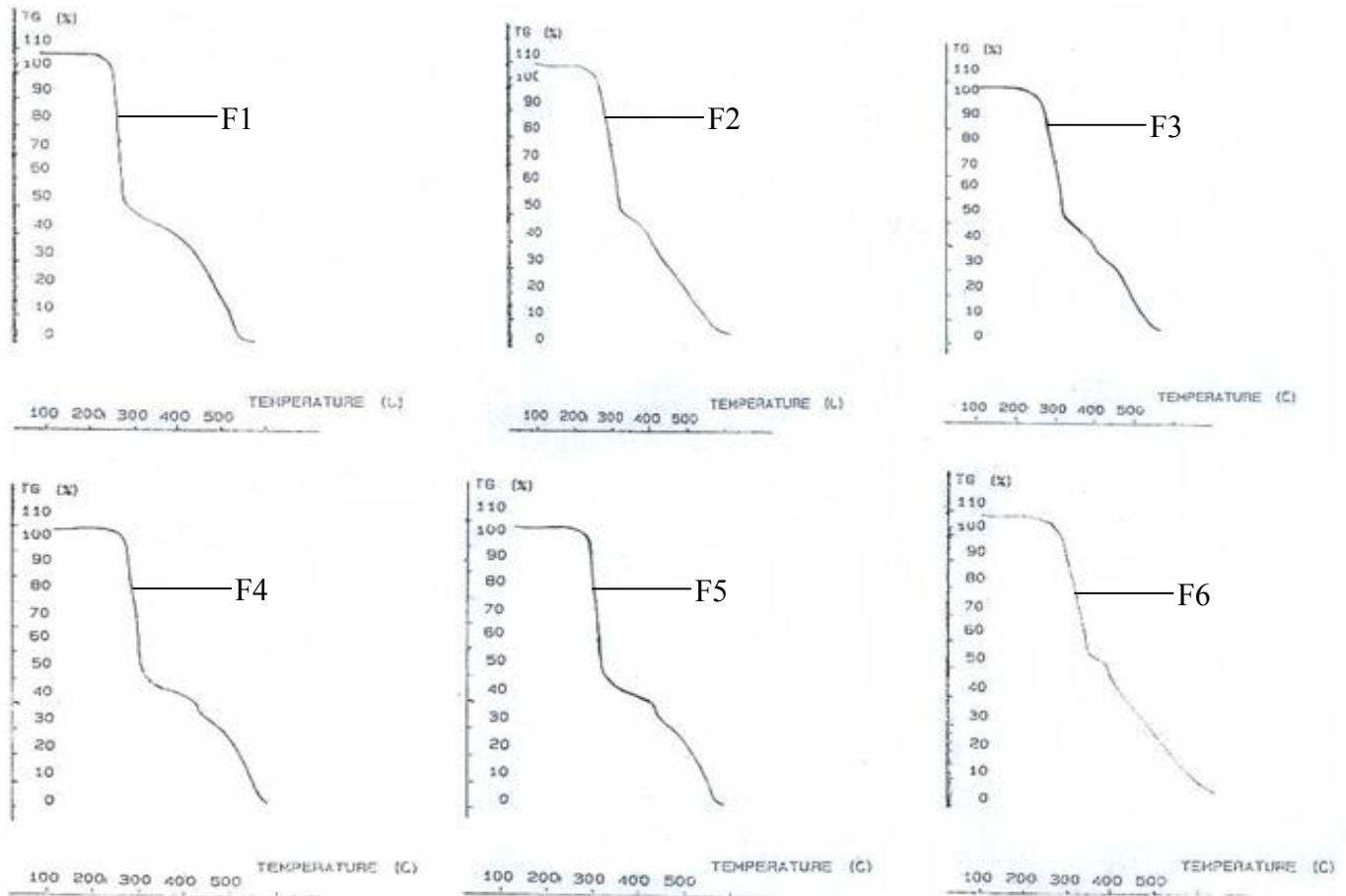


Figure.26 : Les courbes thermogrammes TG des différentes formulations (sans traitements)

On constate que ces dernières présentent une même allure pour toutes les formulations et chacune est composée de deux paliers de stabilité distincts. La perte de masse débute vers les 200-210 °C, s'accélère vers les 260 °C, lorsque le matériau perd environ 40% de sa masse initiale. Le résidu est pratiquement stable au-delà de 500 °C.

La première étape correspond à la migration du stabilisant au sein de la structure macromoléculaire du polymère et à l'élimination en cascade de HCl et de quelques traces du benzène [24]. La deuxième étape correspond à la formation du polyacétylène qui par suite se

réticule au fur et à mesure de sa formation, il est considérablement plus stable que le polymère PVC.

A partir de la température  $T=400\text{ °C}$ , on observe sur les courbes TG des différentes formulations, une perte de masse qui est due au cracking du polyacétyle.

La comparaison des thermogrammes, nous a permis de déduire que la perte de masse est plus importante dans le cas des formulations avec les stabilisants tels que : Newstab 9277 Ba/Cd/Zn (F2), Baeropan MC87-03KA (F3) et à une température au dessous de  $300\text{ °C}$ . Ce phénomène trouve son explication dans le choix du stabilisant et sa qualité physique.

A partir de  $T=300\text{ °C}$ , on assiste à la formation du polyacétyle, le phénomène observé précédemment est renversé, autrement dit, la perte de masse est plus faible pour les échantillons stabilisés F6 (Stabiol CZ2868), F4 (Baeropan MC-KA81) ceci peut être expliqué par le phénomène de réticulation du polyacétyle d'une part, d'autre part, par le rôle et la nature du stabilisant à pouvoir accentuer ce phénomène.

Les courbes TG des différentes formulations confirment la stabilité du polymère PVC.

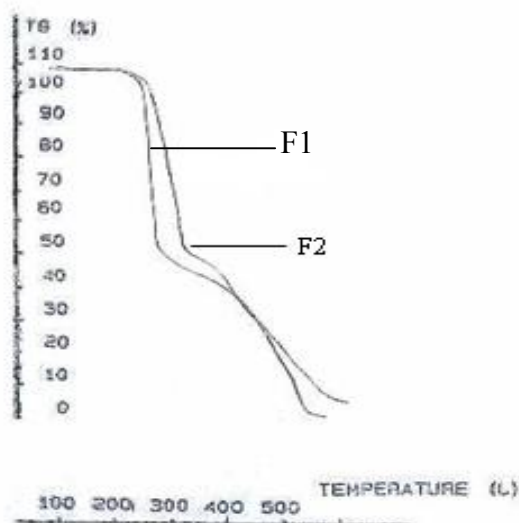


Figure.27 : Courbes TG superposées des formulations F1 et F2

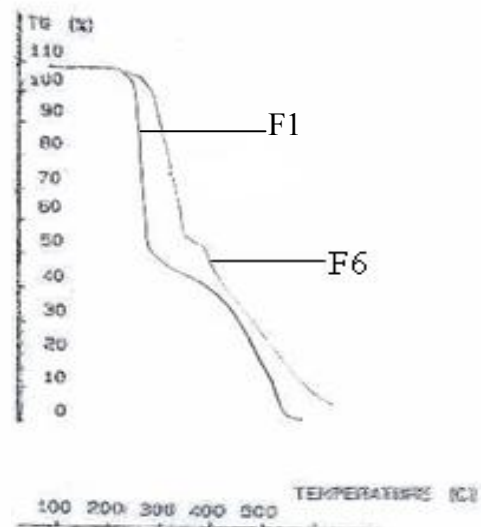


Figure.28 : Courbes TG superposées des formulations F1 et F6

D'après les **Figures 27** et **28**, on remarque un décalage de la température de dégradation de la formulation F2, comparativement à celle F1 ; ce même phénomène est observé, sur la **Figure.28**; la **Figure.29**, montre l'efficacité du choix du stabilisant, la formulation F6 présente ainsi la meilleure stabilité thermique.

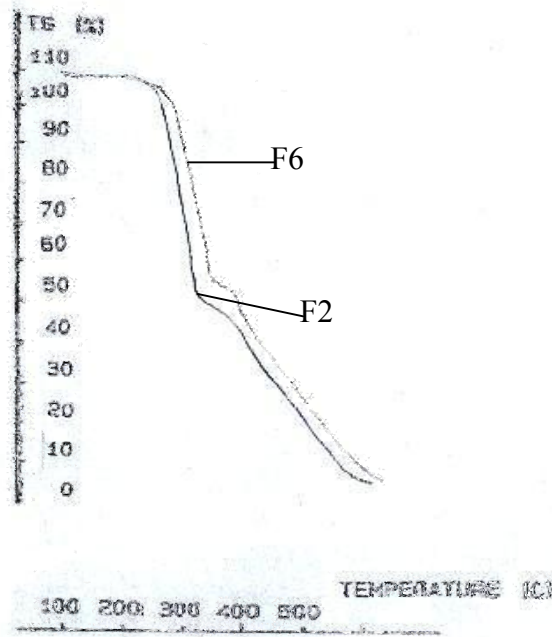


Figure.29 : Courbes TG superposées des formulations F2 et F6

Dans un but d'une meilleure élaboration des résultats obtenus à travers les courbes thermogrammes, on a essayé de prélever les valeurs des pertes de masses (m%) : 20 – 40- 60 et 80 et d'en déterminer les températures correspondantes, pour nos formulations. Les résultats obtenus, sont exposés à la **Figure.30**, il est clair que la formulation F6 présente la meilleure stabilité thermique ( $T_{80\%} = 310\text{ °C} - T_{20\%} = 530\text{ °C}$ ), par comparaison à celle F2 ( $T_{80\%} = 280\text{ °C} - T_{20\%} = 500\text{ °C}$ ).

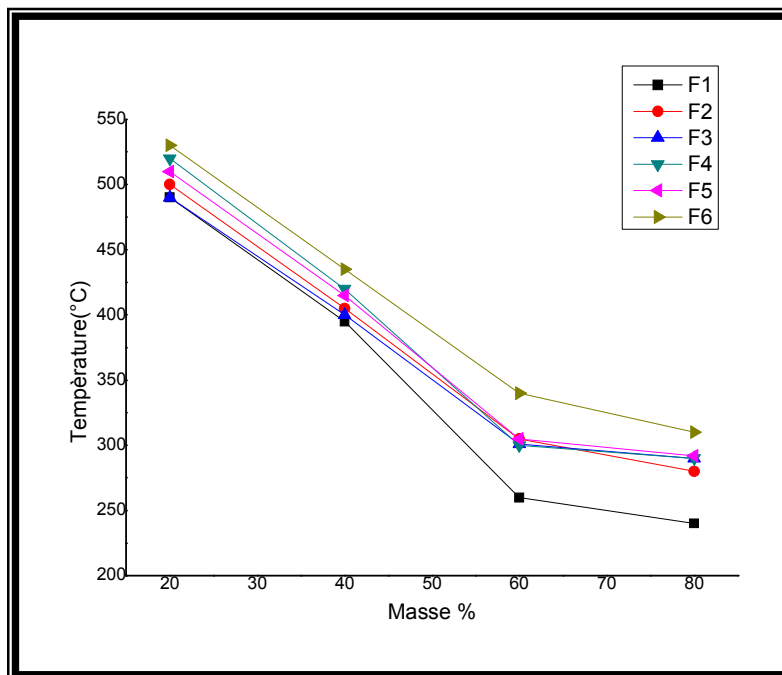
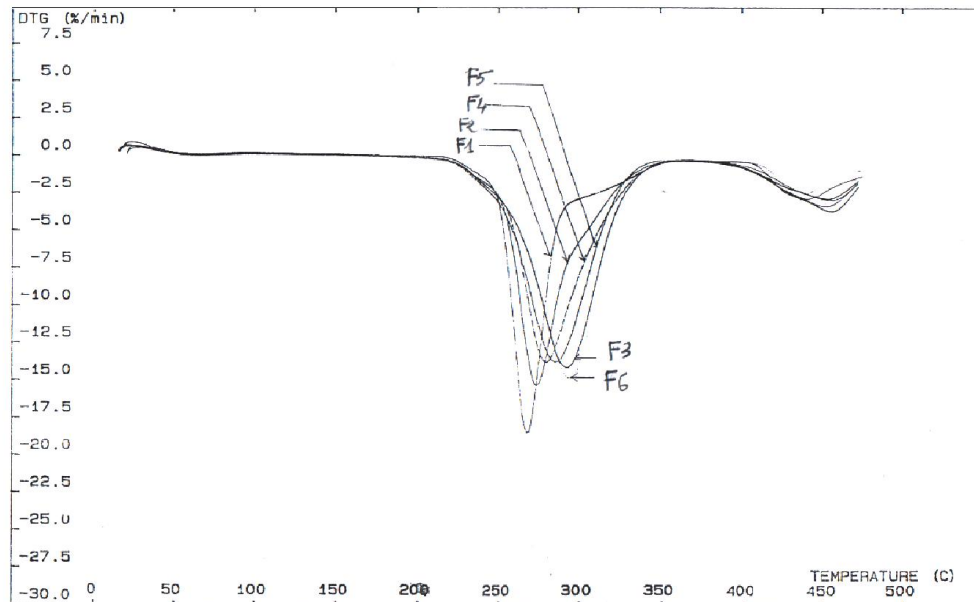


Figure.30 : Courbes : température – perte de masse (%m)

**2.2. Etude des courbes de vitesses de perte de masse (analyse par DTG) :**

Afin d'évaluer la vitesse de dégradation de nos formulations, on a tiré les courbes de vitesses de perte de masse (Courbes DTG) **Figure.31**.



**Figure.31 : Courbes DTG des PVC stabilisés (plaques sans traitement thermique)**

Il est clair d'après l'allure des courbes que le maximum de la vitesse de dégradation se déplace vers les valeurs supérieures de la température, en allant de la formulation sans stabilisant (F1) vers celle stabilisée avec le stabiol CZ2868 (F6) :

Formulations	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Températures						
T <sub>Max</sub> courbe DTG (°C)	266	268	286	271	279	291

Les courbes DTG ont même allure, passent par un maximum et s'annulent vers une température moyenne de 350 ° C.

Pour mieux visualiser les températures à laquelle se réalise le maximum de dégradation, on a dressé un histogramme montrant la température maximale de dégradation pour nos formulations (Figure.32).

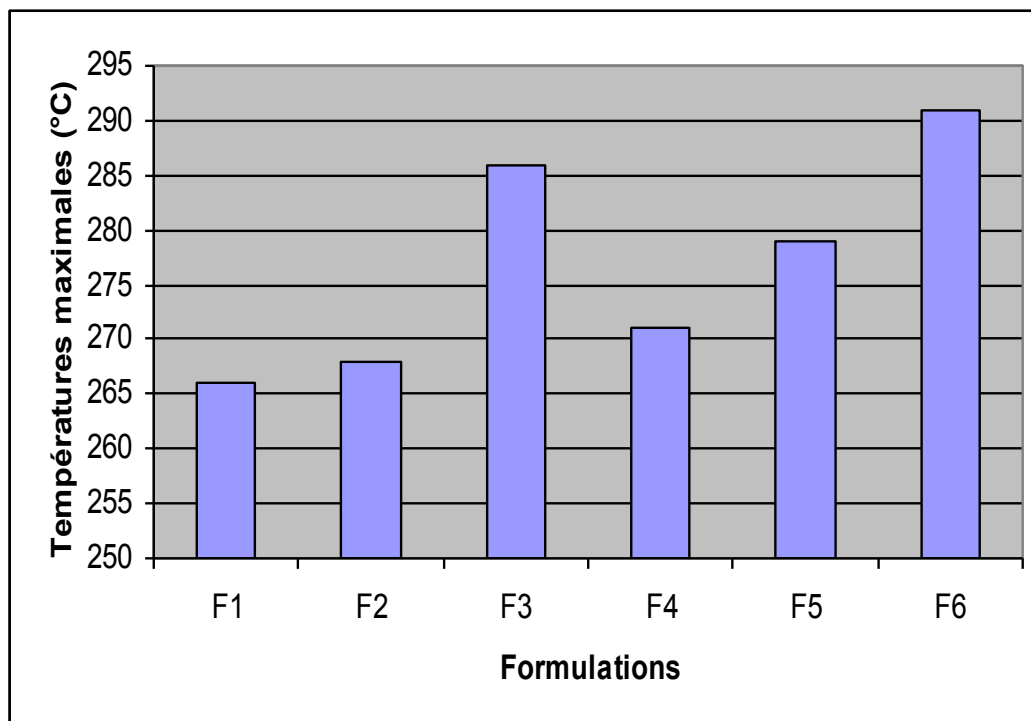


Figure.32 : Les températures des vitesses maximales de dégradation des formulations

D'après cette **Figure**, la formulation F6 présente la meilleure stabilité ce qui confirme les résultats obtenus précédemment à partir des courbes thermo grammes (TG).

Dans un but d'évaluer thermiquement, l'efficacité du stabilisant à pouvoir stabiliser la structure du polymère, on fait subir aux formulations, un vieillissement prolongé à la température de 100 ° C, pendant une durée de 7 jours et 15 jours.

### 2.3. Analyse des formulations par les courbes TG et les courbes DTG (temps : 7 jours) :

Sur la base des données des courbes thermogrammes, on remarque que la dégradation des différentes formulations s'effectue à des températures inférieures à celles n'ayant pas subi de traitement thermique. Ce phénomène est illustré sur les Figures (**Figure.33, Figure.34**):

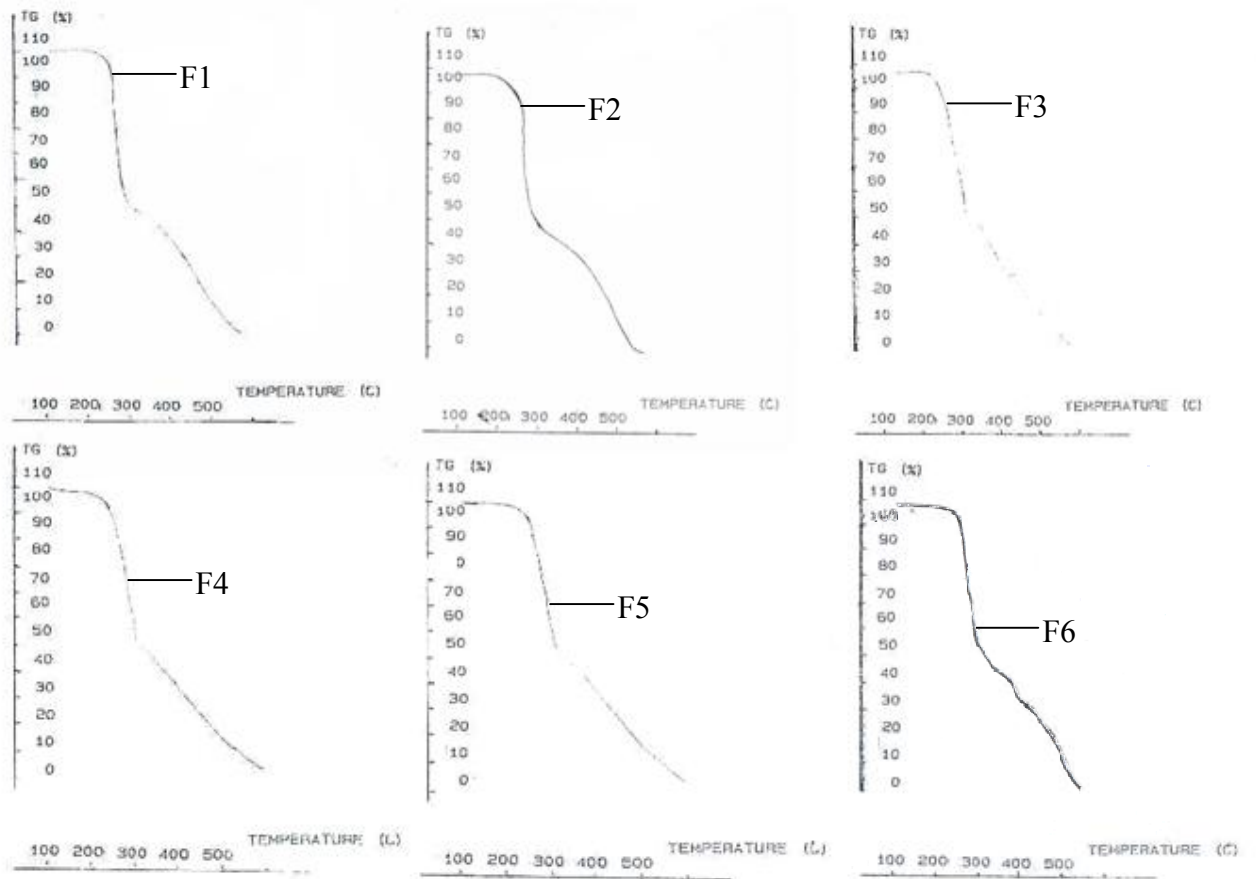


Figure.33 : Les courbes TG de formulations traitées ( $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Temps 7 jours)

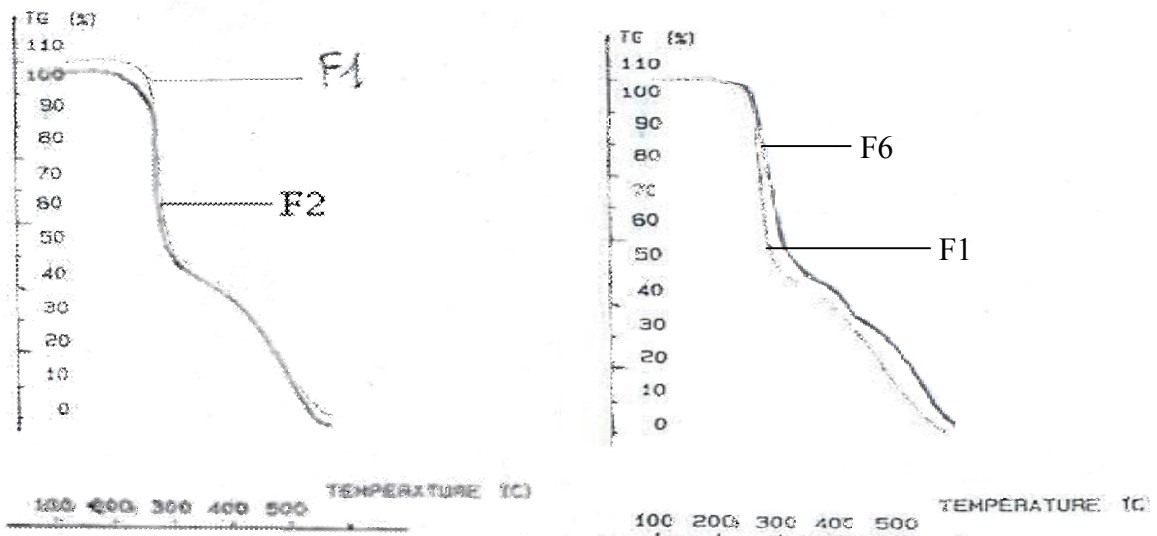


Figure.34 : Courbes TG superposées de formulations F1, F2 et F1, F6 traitées à  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temps 7 jours

A partir de la **Figure.35**, il est clair qu'au cours du traitement thermique, le stabilisant perd en efficacité, ceci est illustré par les courbes de température en fonction de la perte de masse m% (**Figure.36**).

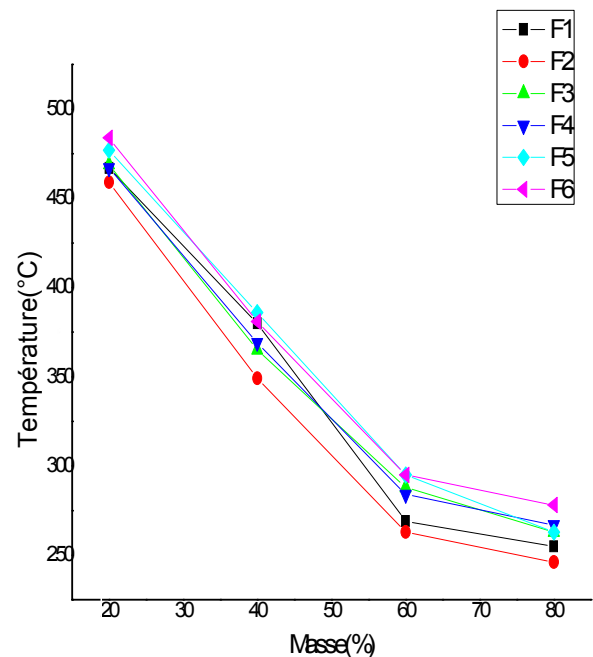
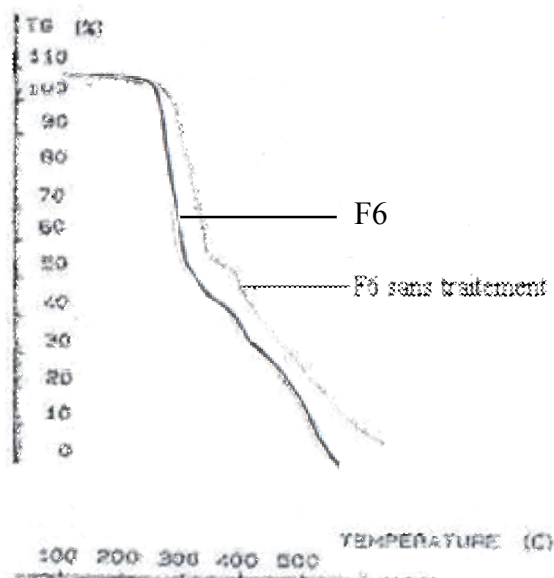


Figure.35 : : Courbes TG de formulations F6 avant et après traitement

Figure.36 : Courbes : température – perte de masse (%m)

Pour mieux mettre en relief, la nature thermique du stabilisant, on a dressé deux courbes DTG de deux formulations F6 et F5 traités pendant 7 jours, la vitesse de la perte de masse se déplace vers  $T = 297\text{ °C}$  pour la formulation F6, alors pour la formulation F5, elle est de  $T = 287\text{ °C}$ , le stabilisant de la formulation F6 garde ses propriétés lors du traitement thermique (**Figure.37**).

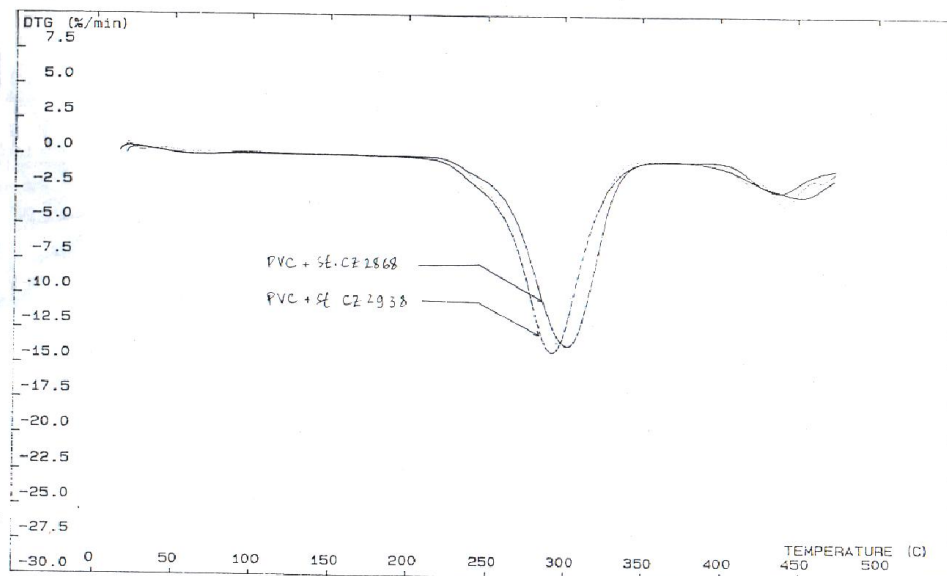


Figure.37 : Courbes DTG des PVC stabilisés (plaque sous mises au traitement thermique,  $T = 100\text{ °C}$ , temps 7 jours)

## 2.4. Analyse des formulations par les courbes TG et les courbes DTG

(temps : 15 jours) :

\* Courbes thermogrammes :

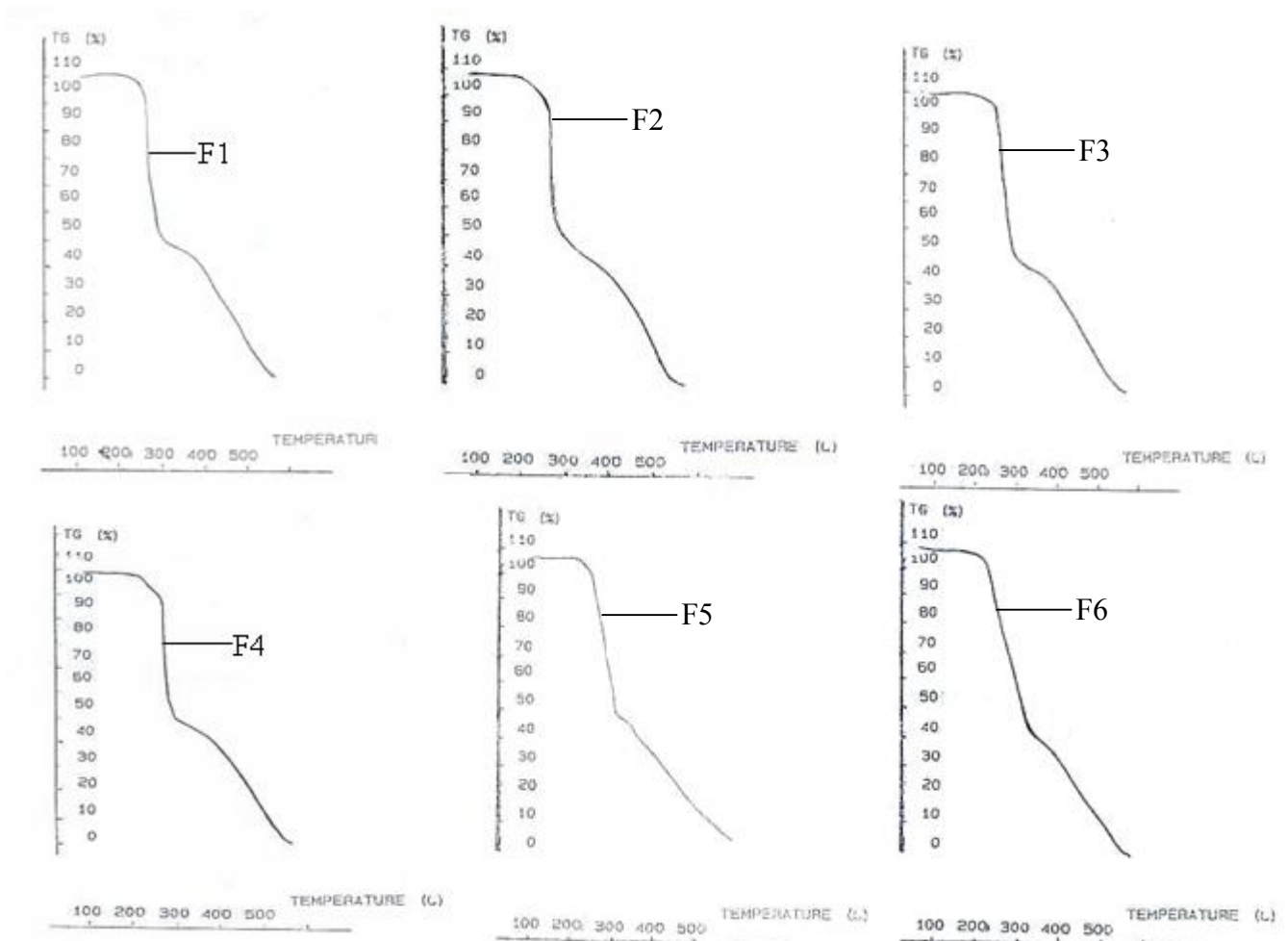
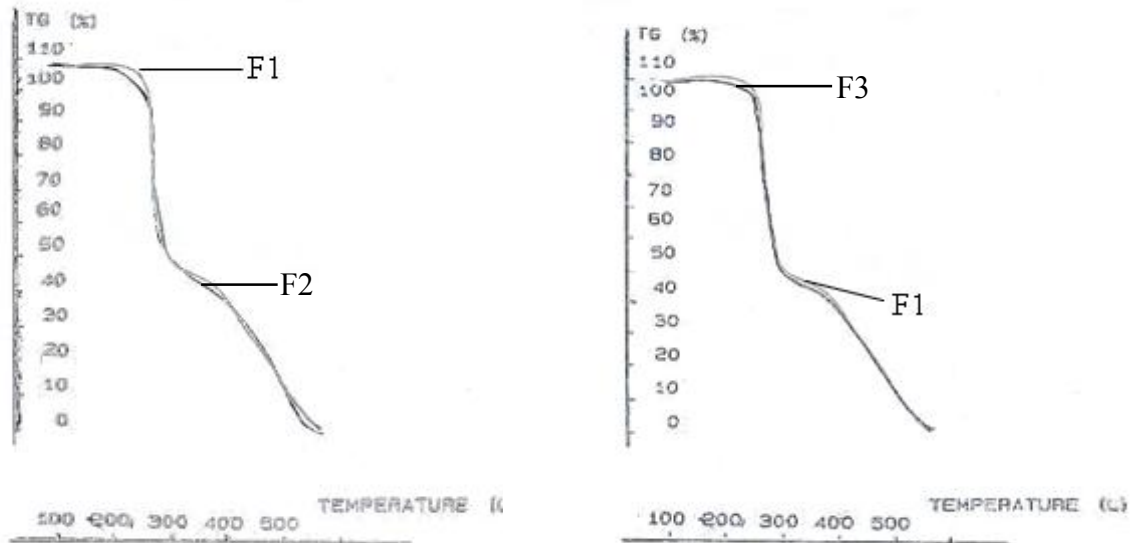


Figure.38 : Les courbes TG de formulations traitées ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Temps 15 jours)

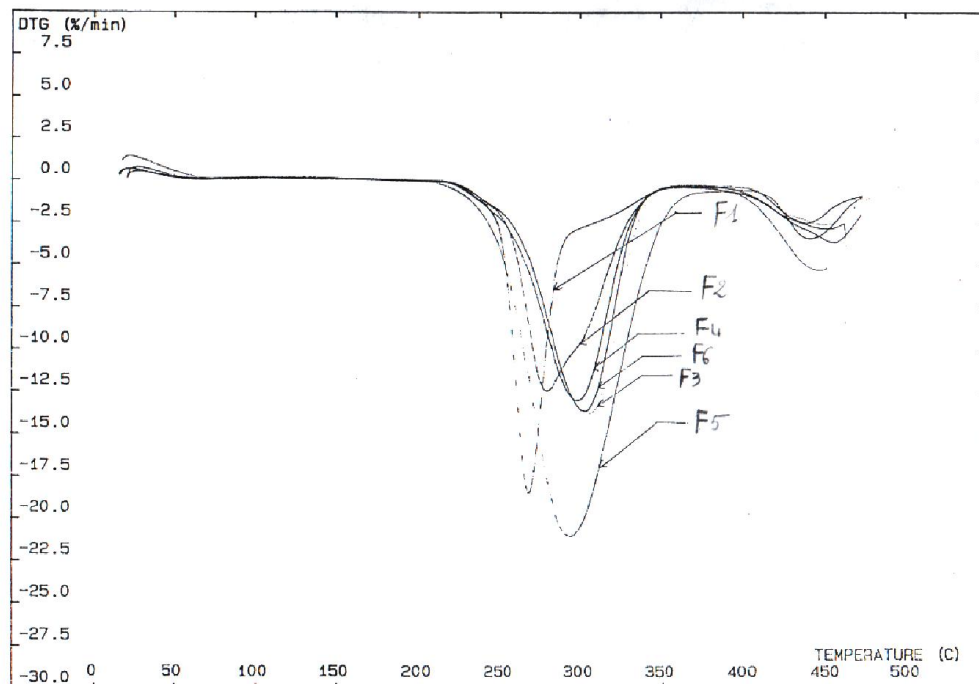
Les résultats ont montré (**Figure.38**) que certains stabilisants comme le Newstab 9277 Ba/Cd/Zn, le Baeropan MC87-03KA perdent totalement leur efficacité lors d'un maintien à temps prolongé, les formulations correspondantes ont des courbes TG similaires à celle du PVC sans stabilisant (**Figure.39**).





**Figure.39: Courbes TG superposées de formulations F1, F2 et F3 après traitement,  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temps 15 jours**

Alors que d'autres maintiennent leur effet de stabilisation, comme F6 et F4, leur effet est clairement illustré sur les courbes des vitesses de perte de masse (courbes DTG) (**Figure.40**), où l'on remarque un déplacement du maximum de la vitesse, à titre d'exemple : [F6 :  $T=296\text{ }^{\circ}\text{C}$ , F3 :  $T=293\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; F6<sub>ST</sub> :  $T=291\text{ }^{\circ}\text{C}$ , F3<sub>ST</sub> :  $T=286\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ST : sans traitement)].



**Figure.40 : Courbes D TG des PVC stabilisés (plaque sous mise au traitement thermique,  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temps 15 jours)**

Afin de faciliter la lecture des données récupérées à partir des courbes DTG, on a dressé un histogramme montrant la comparaison entre les températures maximales des vitesses de perte de masse des formulations non traitées et celles traitées pendant un temps de 15 jours (**Figure.41**).

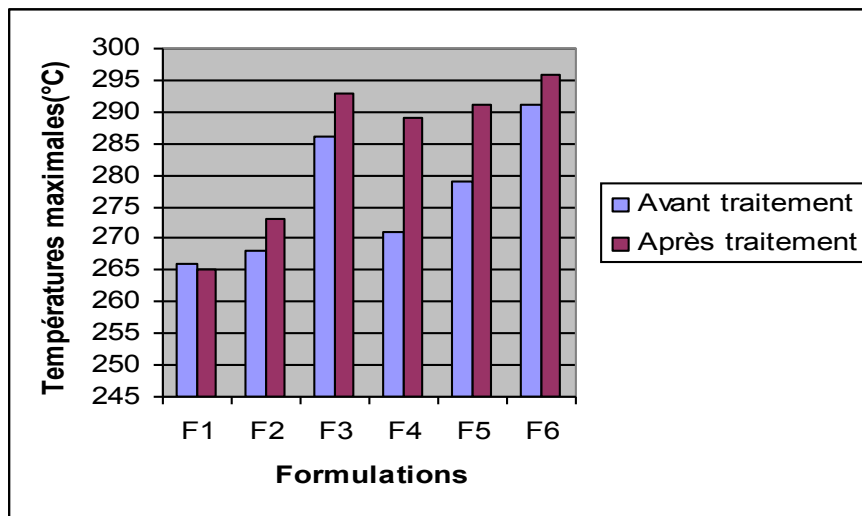


Figure.41 : Les températures des vitesses maximales de dégradation des formulations

Il est clair que la formulation F6 garde ses propriétés thermiques lors du traitement thermique.

Les courbes : température - %m perte de masse (**Figure.42**), confirment les résultats obtenus à savoir la stabilité de la formulation F6 est maintenue après traitement, dans l'intervalle de perte de masse 60 – 80 %, à moindre échelle de stabilité, lui succède la formulation F5 puis F4.

**A titre d'exemple :**

[F6 :  $T_{60\%} = 293 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{80\%} = 267 \text{ }^\circ\text{C}$ ]

[F4 :  $T_{60\%} = 272 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{80\%} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ].

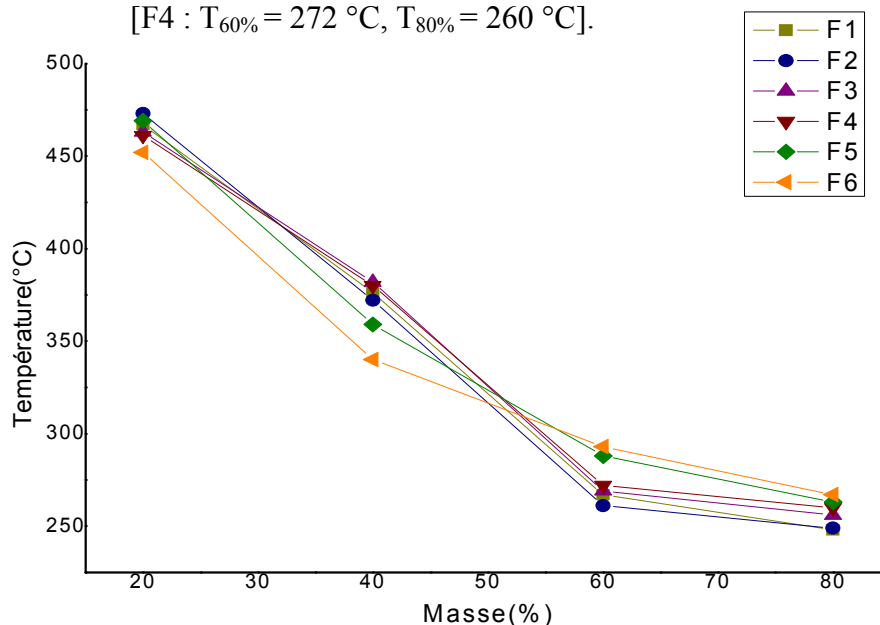


Figure.42 : Courbes : température – perte de masse (%m)

### VI.3. Spectre IR de quelques formulations :

Dans un but d'une caractérisation des formulations préparées à base de PVC, on porte les spectres IR des formulations suivantes :

**Spectre A** : PVC vierge.

**Spectre B** : formulation F6 sans traitement thermique.

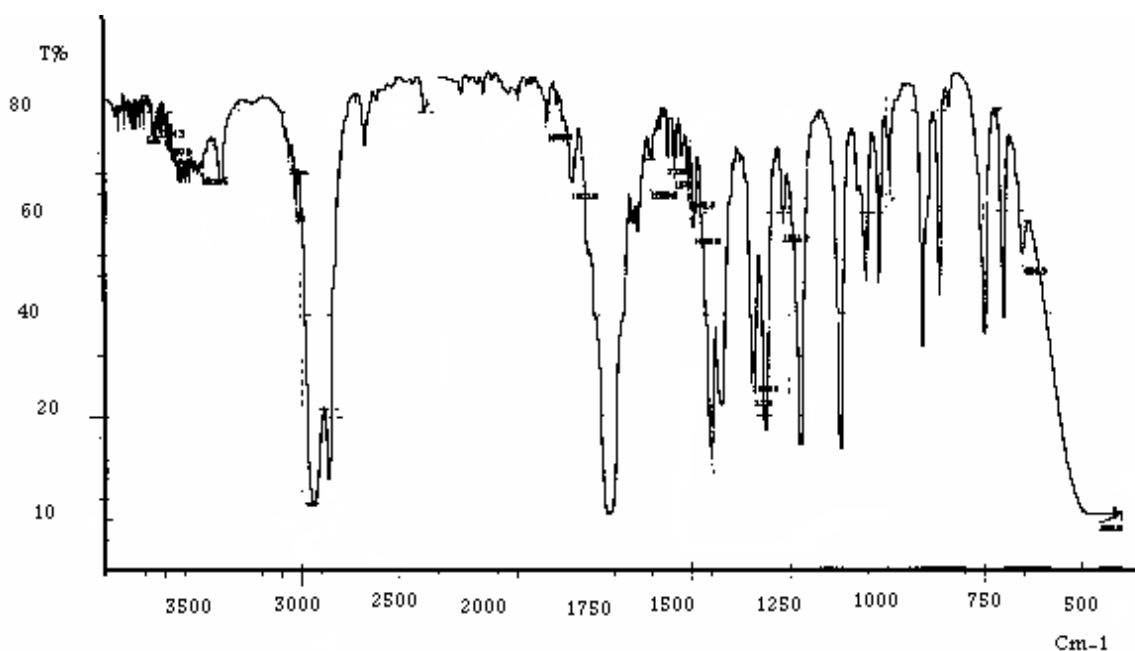
**Spectre C** : formulation F6 après traitement ( $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temps 7 jours).

Les différentes fréquences caractéristiques pour le PVC vierge :

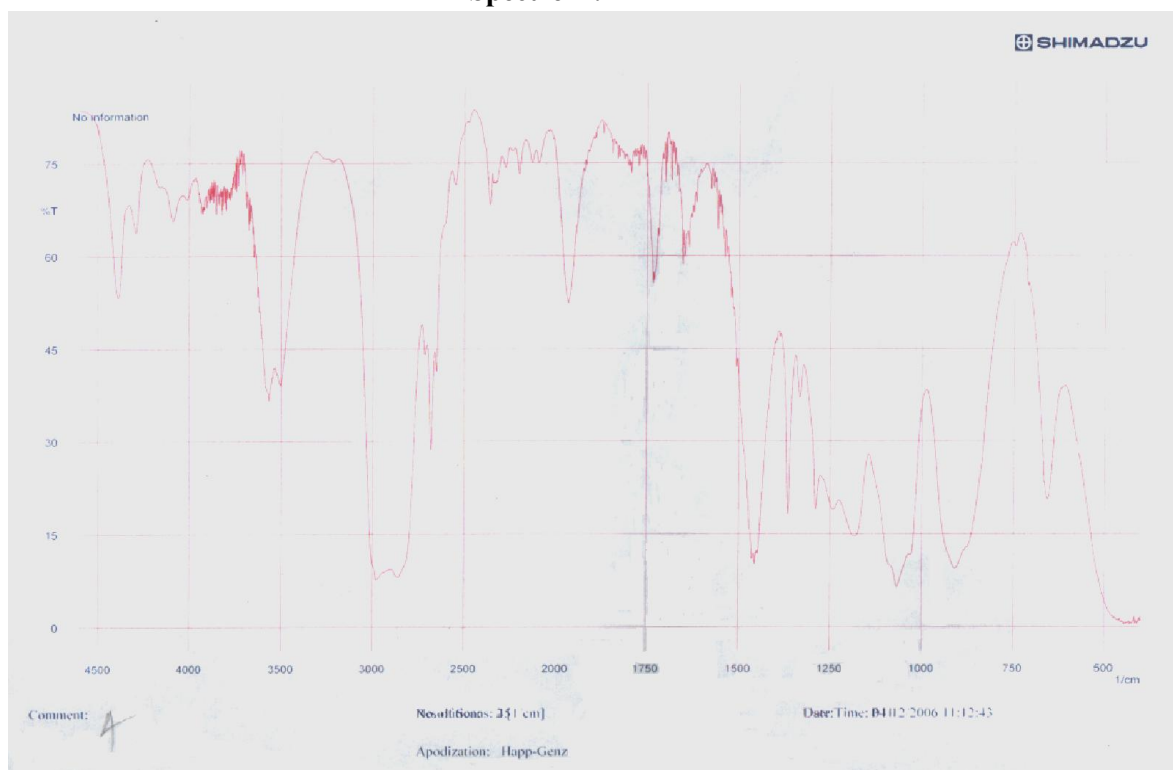
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	750-850	830-970	1200-1260	1350-2810	2850-2970	2970
Mode de vibration et attribution	Elongation C-Cl	déformation des $\text{CH}_2$	déformation des CH	déformation des $\text{CH}_2$	Elongation des $\text{CH}_2$	Elongation des CH

Les différentes fréquences caractéristiques pour la formulation F6 (sans traitement) :

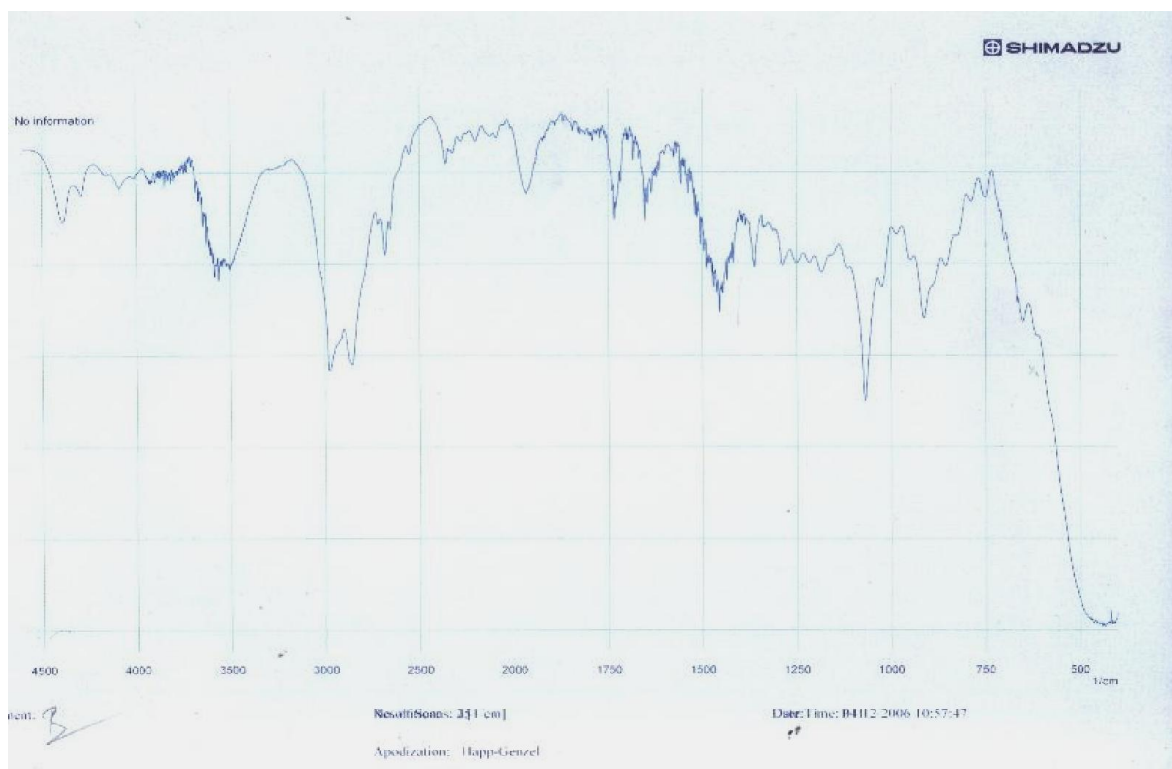
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	3568	2988	2750	1727	1068	852
Mode de vibration et attribution	Elongation OH	Elongation $\text{CH}_2$ alcane	Elongation CH alcène	Elongation C=O	Elongation C-O	Elongation C-Cl



Spectre A:



Spectre B :



Spectre C :

Figure.43 : Spectre IR de quelques formulations stabilisées