

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département de Chimie Industrielle



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

PREVENTION DE LA DEGRADATION D'UN POLYMERE PAR AJOUT DE STABILISATEURS

Chimie Industrielle
Option : Physicochimie des Matériaux et Interfaces
Année 2006

Par

Mme SELAIMIA Radia

Directeur de mémoire:

Pr. Rabah OUMEDDOUR

Devant le Jury :

M ABDAOUI	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Président
R. OUMEDDOUR	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Rapporteur
M. LIACHA	M.C Univ. Badji Mokhtar-Annaba	Examineur
M.H BENHAMZA	M.C Univ. 08 Mai 1945- Guelma	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux de l'université de GUELMA sous la direction de monsieur le professeur RABAH OUMEDDOUR.

Je désire exprimer ma profonde gratitude :

A Monsieur le Professeur RABAH OUMEDDOUR pour avoir accepté de me diriger patiemment, Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé en me proposant ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, notamment lors de la rédaction du mémoire. Sa gentillesse et pour tout ce qu'il m'a apporté durant ces années.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres du jury :

Monsieur Pr. Mohamed ABDAOUI me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur Messaoud LIACHA qui a bien voulu se déplacer de l'université de Annaba pour m'honorer de sa présence dans ce jury, qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur Mohamed El Hocine BENHAMZA qui a accepté de siéger à cette soutenance qu'il trouve ici l'expression de ma vive considération.

Je tiens également à remercier :

Tout le personnel du laboratoire central du complexe des matières plastiques pour les conseils et l'aide précieuse et plus particulièrement le personnel du laboratoire central.

Je remercie Monsieur Pr. SATHA pour son aide très précieuse concernant L'ATD et l'ATG.

Je remercie aussi très vivement mes professeurs : Mr MERDES le chef du département de chimie industrielle, Mr BENHAMZA, Mr AFFOUNE, Mr SATHA, Mr LEGHSEIR & Mr DELIMI pour leurs influence positive durant l'année théorique.

Un grand merci à mes parents pour leur encouragements et leur soutien.

Merci à mon époux qui ma toujours encouragé et sans oubliés mes beaux-parents.

Je ne pourrais jamais oublier le soutien et l'aide des personnes chères de ma *merveilleuse* famille.

Je remercie mes collègues qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je ne peux pas oublier de remercier Dieu, le grand puissant, pour m'avoir aidé à terminer ce travail.

*A mes parents, mes beaux-parents,
A mon mari FOUAD,
A ma fille DJIHENE,
A mes frères NABIL, AHMED et SOFIANE,
A ma soeur NOUDJOU
A mon beau frère Marwene*

Sommaire

Liste des figures.....	
Liste des tableaux	
Introduction	1

Chapitre 1 : Les polymères

1.1 Définition des polymères	3
1.2 Différentes types de polymères	3
1.3 Structure des polymères	4
1.4 Isomérisation et Configuration	5
1.5 Arrangement macromoléculaire	7
1.6 Classification des polymères	7
1.7 Synthèse des polymères.....	9
1.8 Grandeurs caractéristiques des polymères.....	13
1.9 Caractérisation mécanique des polymères.....	15
1.10 La mise en oeuvre	16
1.11 Exemple de polymères thermoplastiques	17
1.11.1. Le polychlorure de vinyle.....	17
1.11.2. Polyéthylène	20
1.11.3. Polypropylène.....	21
1.12 Les adjuvants (additifs)	22
1.12 .1 Propriété d'un adjuvant	22
1.12 .2 Les différents types des adjuvants.....	22

Chapitre 2 : Dégradation des Polymères

2.1 Généralités	26
2.2 Les différents types de dégradation	28
2.2.1 Dégradation thermique.....	28
2.2.2 Dégradation thermo-oxydative	29
2.2.3 Photodégradation	30
2.2.4 Dégradation par les radiations ionisantes.....	32

Chapitre 3 : Stabilisation des Polymères

3. Stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC)	34
3.1 Propagation	34
3.2 Les principaux types de stabilisants	35
3.2.1 Les stabilisants thermiques	35
3.2.1.1 Les principaux types de stabilisants thermiques du PVC.....	35
3.2.2 Anti-oxygènes	41
3.2.2.1 Antioxydants primaires	41
3.2.2.2 Antioxydants secondaires.....	42
3.2.3 Stabilisants « lumière ».....	45

Chapitre 4 : Essais au RHEOCORD

4.1 Essais accélérés sur les matériaux organiques.....	49
4.2 Essai de stabilité thermique.....	50
4.2.1 Test thermique statique	50
4.2.2 Test thermique dynamique	51
4.3 Essai au RHEOCORD (plastographe)	53
4.4 Préparation des formulation et des essais de contrôles	62
4.5 Discussions	73

Chapitre 5 : Méthodes de caractérisation

5.1 Introduction sur l'infrarouge	75
5.1.1 Origine des spectres de vibration	75
5.1.2 Fréquences infrarouge et structure moléculaire	76
5.1.3 Aspect expérimental	79
5.1.4 Caractérisation des produits par I.R	83
5.2 Analyse thermique différentielle et analyse enthalpique différentielle.....	87
5.2.1 Généralités	87
5.2.2 Appareillage	88
5.2.3 Mode Opératoire	89
Conclusion Générale	93
Bibliographie	95
Annexes	

Liste des figures

Fig. 1 : Molécule de polyéthylène.....	3
Fig. 2 : Représentation schématique des molécules polymères.....	5
Fig. 3 : Configuration spatiale des polymères vinyliques.....	6
Fig. 4 : polymères thermoplastiques et thermodurcissables.....	8
Fig. 5 : Module d'élasticité d'un polymère en fonction de la température.....	16
Fig. 6 : Dégradation thermique du polypropylène.....	29
Fig. 7 : Photodégradation des polyoléfines.....	32
Fig. 8 : Dégradation du P.V.C.....	35
Fig. 9 : Stabilisants à base de sel d'Etain.....	37
Fig.10 : Structure de quelques stabilisants du PVC.....	39
Fig. 11 : Mécanisme d'action des Organophosphorés.....	40
Fig.12 : Mécanisme de stabilisation des organo-étains.....	41
Fig.13 : Mécanismes d'action Les amines à empêchement stérique.....	42
Fig. 14 : Structures de quelques anti-oxygènes courants.....	43
Fig.15 : Extracteurs de radicaux.....	44
Fig.16 : Stabilisateurs phénoliques.....	45
Fig.17 : Exemples de stabilisants lumière.....	47
Fig.18 : Structure de Stabilisants lumières polyfonctionnels.....	48
Fig.19 : Rhéocord de HAAKE.....	52
Fig.20 : Schéma de fonctionnement du rhéocord.....	54
Fig.21 : Courbe enregistrée par le plastographe.....	59
Fig.22 : Formulation type stabilisateur : St. de Pb + St. de Ba avec % massique = 3.81.....	71
Fig.23 : Formulation stabilisée par MARK T4 avec % massique = 3.81 et 1.46.....	71
Fig.24 : Formulation stabilisée par MARK T22 avec % massique = 3.81 et 1.46.....	72
Fig.25 : Formulation stabilisée par MARK T17 avec % massique = 3.81 et 1.46.....	72
Fig.26 : Schématisation des vibrations par un ressort qui obéit à la loi de Hooke.....	76
Fig. 27 : Schématisation d'une liaison chimique A-B par un ressort de Hooke.....	77
Fig.28 : Modes vibrationnels.....	78
Fig.29 : Principe du fonctionnement d'un spectromètre FTIR.....	81
Fig 30 : Spectre FT-IR des stabilisants (MARK T22+MARKT4+MARKT17).....	83

Fig. 31 : Spectre FT-IR du PVC non stabilisé.....	84
Fig. 32 : Spectre FT-IR du mélange PVC+ST Pb + ST Ba.....	84
Fig. 33 : Spectre FT-IR du mélange PVC + MARKT4	85
Fig. 34 : Spectre FT-IR du mélange PVC + MARKT17.....	85
Fig. 35 : Spectre FT-IR du mélange PVC + MARKT22.....	86
Fig. 36 : Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (TG) du Mélange PVC	89
Fig. 37 : Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (TG) du Mélange PVC + MARK T22.....	90
Fig. 38 : Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (TG) du Mélange PVC + MARK T4.....	91
Fig. 39 : Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (TG) du Mélange PVC + MARK T17.....	92

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux polymères d'addition semi-cristallins	12
Tableau 2 : Pigments et colorants couramment utilisés	25
Tableau 3 : Stabilité comparée de quelques polymères	31
Tableau 4 : Structure des stabilisants à base d'étain	37
Tableau 5 : Mode d'essai pour plusieurs type de P.V.C	61
Tableau 6 : Variation du couple de rotation (St.de Pb + St.de Ba) en fonction du temps	69
Tableau 7 : Variation du couple de rotation (Stabilisateurs MARK T4+ MARK T 22 + MARK T17) en fonction du temps	73

Introduction Générale

Introduction Générale

La notion de macromolécule a été introduite à partir de 1922 par le chimiste allemand Hermann Staudinger. Cette hypothèse posait les bases du développement d'une nouvelle génération de matières plastiques. Au cours des années suivantes, un grand nombre de nouveaux produits firent ainsi leur apparition. En 1953, le chimiste allemand Karl Ziegler réussit la synthèse du polyéthylène, et un an plus tard, le chimiste italien Giulio Natta mit au point le polypropène. Les deux scientifiques se partagèrent en 1963 le prix Nobel de chimie grâce à leurs études sur les polymères. On constate donc que la chimie organique a connu au XXe siècle un formidable essor. Aujourd'hui, tous les matériaux naturels sont concurrencés par des équivalents synthétiques. [1]

Dans un sens général, on dit qu'un matériau est plastique lorsqu'il peut se déformer sous l'action d'une force sans perdre sa cohésion, tout en conservant sa nouvelle forme lorsque la force a cessé d'agir. Le terme «plastique» est utilisé dans l'industrie pour désigner les substances et les matériaux (matières premières ou produits finis) à base de polymères organiques synthétiques qui peuvent devenir fluides et se prêter au moulage.

Dans le domaine de la technologie on appelle matière plastique, un mélange comportant un polymère et divers ingrédients (par exemple, des plastifiants, des stabilisants, des charges, etc.), transformé en produit fini. [2]

Les matières plastiques remplacent de plus en plus les métaux pour la confection d'objets. Elles sont moins denses ($d \sim 1$) que les métaux ($d = 8,9$ pour le cuivre, $d = 7,8$ pour le fer, $d = 2,7$ pour l'aluminium...) et les objets sont donc moins lourds. D'autre part elles se corrodent beaucoup moins que les métaux et ne sont pratiquement pas attaquées par les acides.

Les praticiens peuvent être confrontés à toutes sortes de problèmes de vieillissement, que l'on peut classer dans les catégories suivantes.

a) **Expertise** : analyse de pièces défailtantes, recherche des causes de vieillissement, détection d'éventuelles anomalies de comportement et de leurs corrélations possibles avec certains paramètres de composition, de fabrication ou d'utilisation.

b) **Optimisation** : amélioration de la stabilité d'un matériau par modification de sa structure ou de sa composition : mise au point de formulations, essais comparatifs.

c) **Prédiction de durée de vie** : essais de vieillissement accéléré, étude de modèles cinétiques permettant la prédiction des durées de vie.

d) **Recherches de base** sur les mécanismes de vieillissement et de stabilisation.

Le plastique vieillit généralement rapidement sous les effets de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur, menant :

Perte de la force, rigidité de flexibilité, décoloration et éraflure et perte de lustre

Quelle qu'en soit la cause, la dégradation d'un polymère commence toujours par une coupure de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette rupture peut être très diverse : chimique, thermique, radiative, mécanique.

La particularité des réactions d'oxydation est de produire des **espèces instables** : les **peroxydes** et surtout les **hydroperoxydes**, capables de se décomposer assez facilement pour donner des espèces radicalaires très réactives : radicaux ($PO\cdot$) ou *hydroxyle* ($OH\cdot$) qui vont réamorcer des oxydations en chaînes.

Les stabilisants assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, par l'oxydation ou par le rayonnement solaire. Par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les plastiques, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants et stabilisants à la lumière UV (ultraviolette).

Il est pratiquement impossible de transformer une formulation du P.V.C sans la protéger des altérations lors de sa mise en œuvre ou pendant son exploitation. La stabilisation thermique est notre préoccupation majeure car elle nous permet d'éviter les pertes en produits finis et en matières premières lors de la transformation.

L'objectif de ce travail, consiste à substituer les stabilisants à base de plomb qui présentent une certaine toxicité vis-à-vis des consommateurs; par celle à base d'étain.

Ce mémoire est structuré comme suit :

- Introduction générale.
- Les polymères
- Dégradations des polymères.
- Stabilisation des polymères
- Essais au RHEOCORD.
- Méthodes de caractérisation.
- Conclusion générale.

Chapitre 1

Les polymères

1.1 Définition des polymères

Les polymères sont des substances formées de grosses molécules en forme de chaîne, composées d'atomes de carbone, dans lesquelles s'intercalent parfois d'autres atomes. Bien que les polymères organiques existent dans les substances naturelles telles que la cellulose et le caoutchouc naturel, les plastiques sont presque tous à base de polymères artificiels (ou synthétiques).

Les substances dont proviennent les polymères sont appelées monomères; le processus de production des polymères s'appelle polymérisation.

La meilleure illustration de la molécule de polymère est la molécule de polyéthylène qui peut être représentée par une longue chaîne d'atomes de carbone (squelette carboné) liés les uns aux autres, chaque atome de carbone étant à son tour, lié à deux atomes d'hydrogène comme le montre la figure 1. [1]

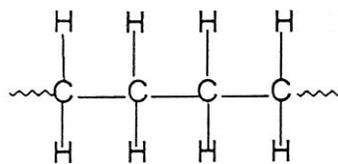


Fig.1 Molécule de polyéthylène

Certains polymères sont liquides et servent dans les shampoings, d'autres au contraire, solides, servent comme matériau de structure. Les polymères sont donc l'élément essentiel de nombreux matériaux. Citons notamment :

- Les matières plastiques, qui sont rigides ;
- Les adhésifs, qui sont mous ;
- Les élastomères, qui sont élastiques.

1.2 Différentes types de polymères

1.2.1 Homopolymères : Une chaîne est constituée d'un seul type de motif monomère.



1.2.2 Copolymères : on associe souvent deux motifs constitutifs ensemble :

On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant l'organisation entre les différents monomères. Dans le cas le plus fréquent, on a un copolymère statistique

- **Copolymère statistique** : la distribution des unités constitutives obéit à une loi statistique connue.

...MNNMMMMNNNMMNMMNMMNMMN...

(Matériau hybride aux propriétés intermédiaires)

- **Copolymère séquencé** : Sont constitués d'une alternance de suites plus ou moins longues, ou blocs, de chaque unité constitutive.

..MMMMMMMMMMNNNNNNN...

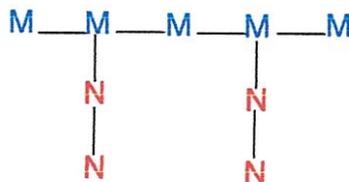
(Matériau à structure hétérogène possédant une alliance de propriétés)

- **Copolymère alterné** : comporte deux unités constitutives distribuées de façon alternée le long de la chaîne...

.MNMNMMNMMN...

(Matériau très difficile à réaliser)

- **Copolymère greffé** : des blocs de structure moléculaire donnée (greffons) sont fixés latéralement sur une chaîne principale de structure moléculaire différente (tronc).



1.3 Structure des polymères

Selon les méthodes de production et leur nature chimique, les molécules peuvent être linéaires et en forme de chaîne, avec ou sans ramifications, ou bien, elles peuvent constituer des structures en réseaux tridimensionnels résultant de la formation des liaisons de pontage permanentes entre les chaînes linéaires. [1]

1.3.1 Polymères linéaires

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques

L'alcool polyvinylique et le chlorure de polyvinyle (PVC) sont des exemples types.

1.3.2 Polymères ramifiés

Dans les polymères ramifiés, certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale.

1.3.3 Polymères tridimensionnels

Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de nœuds (figure 2).

Avec des degrés élevés de collisions latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle. On peut citer les produits fibreux, les élastomères, les matières plastiques et les thermoplastiques, les résines, certains revêtements de surface.

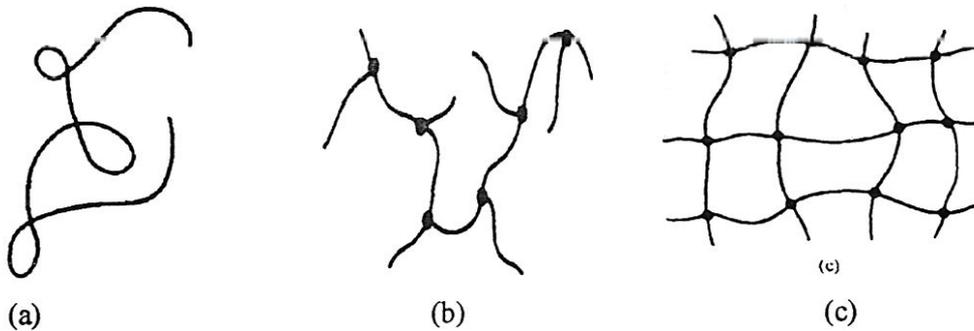


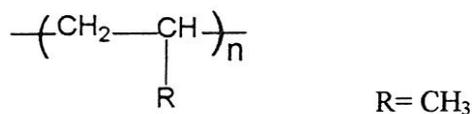
Fig. 2 Représentation schématique des molécules polymères :
Linéaire (a) ; ramifiée (b) ; tridimensionnelle (réticulée) (c) [1]

Dans le cas simple, pour nommer les polymères, on utilise le préfixe « poly » devant le nom des monomères qui ont servi à les constituer.

1.4 Isomérisie et Configuration

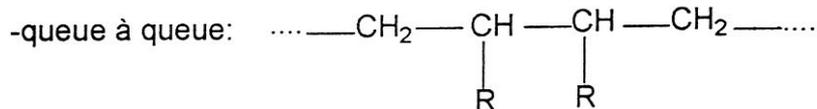
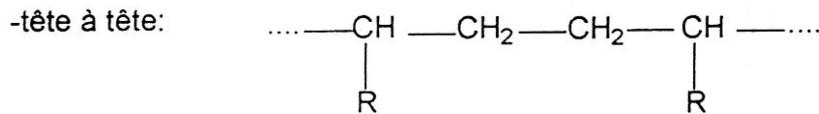
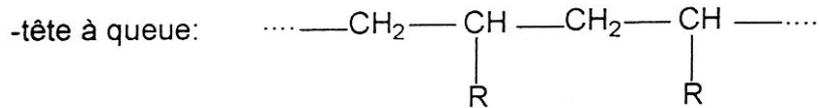
Les configurations sont les différents arrangements spatiaux des atomes ou des substituants.

Considérons un polymère vinylique :



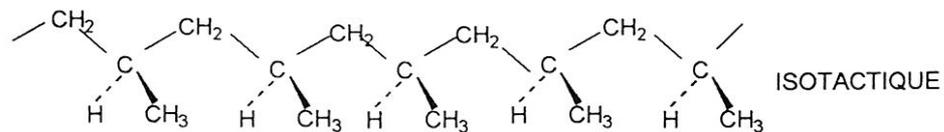
Plusieurs possibilités sont alors à envisager.

- La première concerne la succession des unités de répétition :

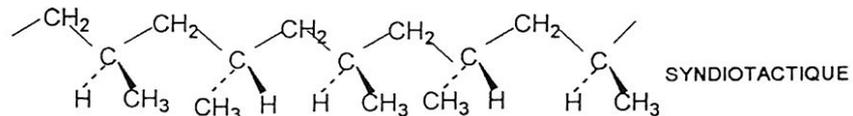


- La seconde est relative à l'existence d'isomères à partir d'unités structurales présentant une double liaison ; il en résulte alors différents isomères géométriques (cis, trans). [2]
- Enfin, il faut considérer la tacticité, on rencontre (figure 3) :

- dans un polymère isotactique : le groupement additionnel R se retrouve toujours du même côté du plan formé par les atomes de C. [3]



- dans un polymère syndiotactique : le groupement additionnel R se retrouve alternativement d'un côté puis de l'autre du plan formé par les atomes de C.



- dans un polymère atactique : disposition aléatoire du groupement R d'un côté et de l'autre du plan formé par les atomes de C.

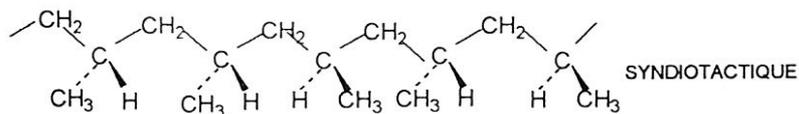


Fig. 3 Configuration spatiale des polymères vinyliques. [4]

1.5 Arrangement macromoléculaire

Le squelette des polymères est stabilisé par des liaisons chimiques covalentes, il ne se dissout donc pas en solution. La cohésion entre macromolécules est assurée par liaisons physiques (vander waals ou hydrogènes), les quelles se rampent si on chauffe.[5]

1.6 Classification des polymères

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, selon que l'on adopte un point de vue chimique ou physique.

1.6.1 Classification selon l'origine

On discerne trois catégories différentes :

- **Polymères naturels** : Existe en l'état dans la nature. Comme ils sont très nombreux, il est courant de les subdiviser suivant leur provenance végétale, animale, ou minérale.
- **Polymères artificiels** : Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple : les dérivés cellulosiques, dont la molécule de base est la cellulose.
- **Polymères synthétique** : Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. (Caoutchouc synthétique, textiles, matière plastique)[5]

1.6.2 Classification en fonction de l'architecture

On distingue alors trois types de composés :

- Linéaires ou monodimensionnels : enchaînement dans une seule direction de l'espace.
- Bidimensionnels : Enchaînement s'étendant dans deux directions de l'espace ex : le graphite
- Tridimensionnels : Il est possible de transformer des molécules linéaires en molécules 3-D par pontage.

1.6.3 Classification suivant les propriétés

Cette classification est la plus utilisée. Les trois grandes familles de polymères sont :

- **Les thermoplastiques, ou thermoplastes** : ils forment le groupe le plus important parmi les polymères synthétiques. (voir figure 4 (a)) .Ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées .l'adjectif thermoplastique vient à l'origine du fait que ce type de polymère passe de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. [5]
- **Les élastomères** : ils sont obtenus au début à partir de polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles pour ne pas constituer un empêchement au glissement des chaînes. On peut donc considérer ces matériaux comme des liquides très visqueux. Ensuite, on réalise un pontage entre les chaînes ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle. [6]
- **Les thermodurcissables** : ils sont fortement réticulés ; le taux de réticulation est de 10à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Pour cette raison les caractéristiques physico-chimiques des thermodurcissables sont en général bien supérieures à celles des thermoplastes. Surtout ce qui concerne la résistance à la température. [7] (fig.4 (b)).

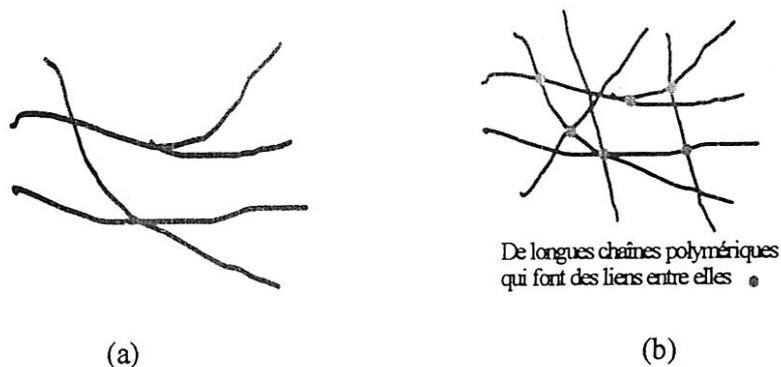


Fig.4 polymères thermoplastiques et thermodurcissables

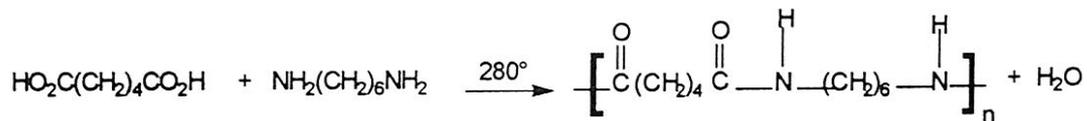
1.7 Synthèse des polymères

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

1.7.1 Polycondensation

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes de bas poids moléculaires [8]. Les polyamides, les polyester et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique.

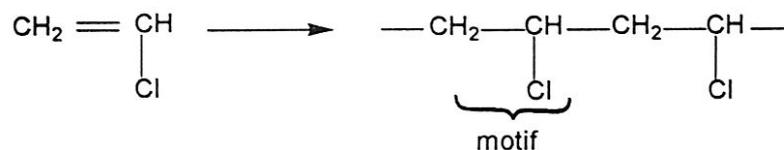
Exemple : nylon



1.7.2 Polymérisation en chaîne

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. [9]

Ex : polychlorure de vinyle



La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active.

1.7.2.1 Polymérisations radicalaires

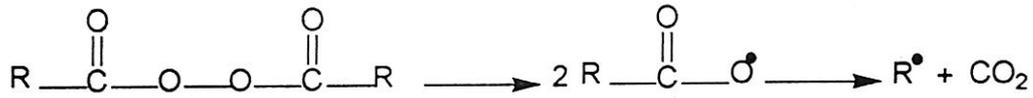
Les polymérisation radicalaires sont à la base des procédés les plus anciens de polymérisation en chaîne, et sont utilisées depuis longtemps pour la production des grands thermoplastiques, polystyrènes, polychlorures de vinyle, polyéthylène [10]

Elle se fait en trois étapes : Amorçage, propagation et terminaison.

Les monomères utilisés peuvent être soit vinyliques soit méthacryliques.

Phase 1 : Amorçage

- Chimiquement : Par chauffage de peroxydes ou par système redox.



- Photochimiquement :

Par action directe sur le monomère M qui se désexcite alors



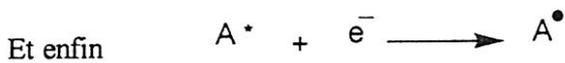
Par dissociation photolytique :



Par l'intermédiaire de photosensibilisateurs.

- Radiochimiquement :

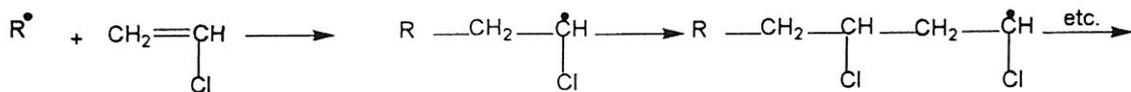
Action d'un rayonnement électromagnétique (X, alpha ou béta) :



- Thermiquement : On utilise alors l'énergie des photons.

Phase 2 : Propagation

Elle se fait par ajouts de monomères :



Phase 3 Terminaison

Par recombinaison :



Par dismutation :

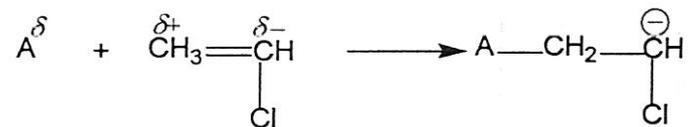


1.7.2.2 Polymérisation ionique

Le monomère s'insère entre deux groupements plus ou moins ionisés ou polarisés. [11]

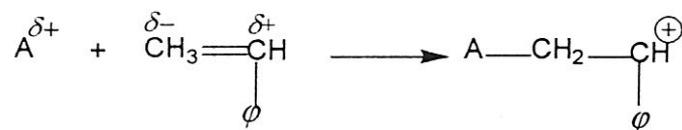
▪ Polymérisation anionique

Le centre actif est un anion, l'amorceur est une base (NaOH OU KOH ou un dérivé organomagnésien).



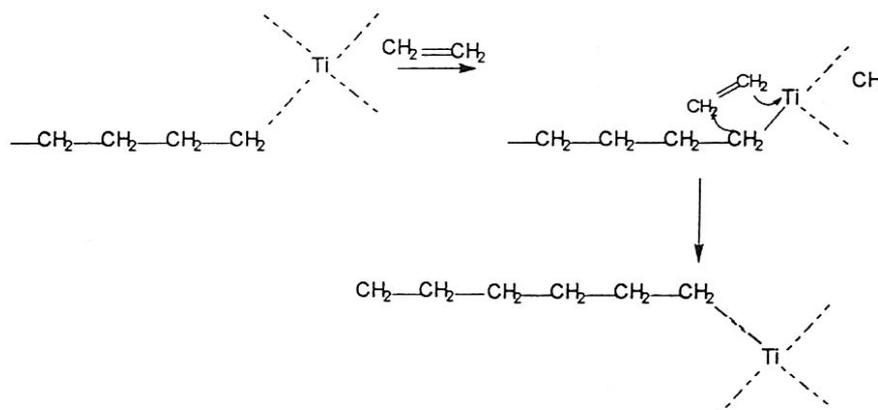
▪ Polymérisation cationique

Le centre actif est un cation, l'amorceur est un acide (typiquement de Lewis : $\text{BF}_3 \rangle \text{AlBr}_3 \rangle \text{TiCl}_4 \rangle \text{BBr}_3$)



▪ Polymérisations ioniques coordonnées

On va chercher à faire une chaîne régulière. On utilise pour cela un catalyseur stéréospécifique (TiCl_4 ou le triéthylammonium) c'est la synthèse de ziegler-natta [6]



Ces catalyseurs conduisent à des polymères stéréoréguliers dont plusieurs sont récapitulés dans le tableau 1.

Tableau 1 Principaux polymères d'addition semi-cristallins [12]

Monomère	Polymère	Production Française (1988)	Applications
Ethylène $H_2C=CH_2$	Polyéthylènes Basse densité Haute densité	1180000t 940000t 240000t	-films, feuilles (emballage, agriculture), objets ménagers, câbles. - objets moulés, bouteilles, corps creux.
Propène $CH_3-CH=CH_2$	polypropylènes	575000t	- articles moulés (automobiles, mobilier, sanitaire, câbles)
Chlorure de vinyle $CH_2=CHCl$	Polychlorure de vinyle	1010000t	- rigide : tuyaux, gaines électrique, bouteilles, coups creux. - souple (plastifié) : films et feuilles, revêtements de sol, câbles, chaussures, jouets.
Styrène $C_6H_5-CH=CH_2$	polystyrènes	370000t	- Bacs et cuves, ameublement, jouets. - expansé (98% d'air) : emballages antichoc, isolation thermique et phonique.
Acrylonitrile $CH_2=CH \text{ } \overline{C} \equiv \overline{N}$	polyacrylonitrile		- fibres textiles « acryliques » orlon

1.8 Grandeurs caractéristiques des polymères

Pour caractériser un polymère, on utilise des données statistiques : composition chimique moyenne, masse moléculaire moyenne, degré de polymérisation, structure (amorphe ou semi-cristallin), indice de polydispersité (dispersion en masse autour de la masse moyenne).

1.8.1 Degré de polymérisation

Soit une molécule de polymère P_i constituée d'un enchaînement de i monomères identiques de masse molaire M ; la masse molaire de cette molécule est notée M_i . I est appelé **degré de polymérisation** de la molécule P_i . On a évidemment :

$$M_i = I M$$

Le degré moyen de polymérisation est très variable et la masse molaire d'un polymère peut varier entre 15000 et 1000000 g mol^{-1} environ. [13]

1.8.2 Masse molaires moyennes

On est conduit à définir différentes masses molaires moyennes des polymères selon la méthode de mesure utilisée.

1.8.2.1 Masse molaire moyenne en nombre :

Soit n_i le nombre de molécules de degré de polymérisation i et $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$

La fraction molaire de la molécule P_i .

On appelle Masse molaire moyenne en nombre du polymère la quantité $M_n^- = \sum_i x_i M_i$

1.8.2.2 Masse molaire moyenne en masse :

Soit $W_i = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i}$ la fraction massique en molécules P_i

La quantité : $M_w^- = \sum_i W_i M_i$ est appelée masse molaire moyenne en masse.

La masse molaire moyenne en masse M_w^- est mesurée par dispersion de la lumière, sa valeur est particulièrement sensible à la présence de molécules de masse molaire M_i élevée et donc de degré de polymérisation I élevé [14].

1.8.3 Indice de polydispersité

Le degré moyen de polymérisation I dépend de la méthode de détermination de la masse molaire moyenne. On appelle degré moyen de polymérisation en nombre le rapport : $I_n^- = \frac{M_n^-}{M}$

Et degré moyen de polymérisation en masse le rapport : $I_w^- = \frac{M_w^-}{M}$

Le rapport $\Delta P = \frac{I_w^-}{I_n^-} = \frac{M_w^-}{M_n^-}$ est appelé indice (ou degré) de polydispersité.

1.8.4 Polymères amorphes et semi-cristallin

L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zig-zag plan ou en hélice, s'empaquent de façon ordonnée et compacte. Les polymères cristallisent lorsqu'ils ont une structure régulière. Comme il réside souvent des irrégularités (des ramifications par exemple), le polymère ne cristallise que partiellement. On dit alors de lui qu'il est semi-cristallin.

Le polymère semi-cristallin comporte donc deux phases :

- La phase amorphe
- La phase cristalline (qui est plus dense que la phase amorphe)

Le caractère partiellement cristallin des polymères est défini avec le taux de cristallinité.

Il détermine la fraction massique d'unités structurales présentes dans la zone cristalline.

$$\text{On a : } \chi_c = \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right) \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

Avec :

ρ : Masse volumique du polymère en kg/m³

ρ_a : Masse volumique de la phase amorphe en kg/m³

ρ_c : Masse volumique de la phase cristalline en kg/m³

1.9 Caractérisation mécanique des polymères

χ_c . Dépend de nombreux paramètres comme la vitesse de refroidissement, la présence d'agents de nucléation ou d'irrégularités. Il est possible de le calculer à l'aide d'une DSC (Différentiel Scanning Calorimetry).

La plupart des caractéristiques du polymère semi-cristallin peuvent être déduites à partir des caractéristiques des deux phases ainsi que la connaissance du taux de cristallinité.

La phase cristalline est caractérisée (en partie) par la présence d'une température de fusion T_f et d'une température de cristallisation T_c [15]

- T_c est la température à dépasser pour mettre en œuvre le matériau. C'est également la limite des propriétés de l'état solide.
- T_c est la température de solidification d'un polymère cristallin. C'est à cette température que la vitesse de croissance de la structure cristalline est maximale. T_c est généralement en dessous de T_f . La différence va de 10°C pour les PA à 75°C pour les PP.

1.9.1 Température de fusion T_f

Les propriétés rhéologiques d'un polymère sont souvent caractérisées par le module d'élasticité M . Lorsque celui-ci descend en dessous de 10^3 N/m^2 on parle de liquide, et la température à laquelle il atteint 10^2 N/m^2 est appelée température de fusion. [1]

1.9.2 Température de transition vitreuse T_g

C'est la température à laquelle les liaisons interchaînes se rompent, et la cristallinité disparaît. Le polymère est alors un liquide figé. Typiquement, les courbes représentant le module d'élasticité en fonction de la température ont l'allure donnée à la figure 5 [1]

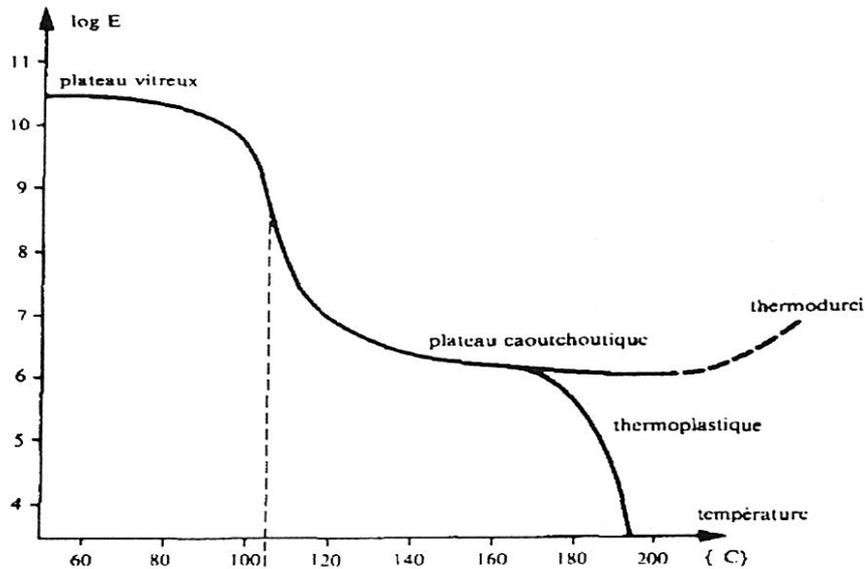


Fig. 5 Module d'élasticité d'un polymère en fonction de la température.

- L'état caoutchoutique : mou, liquide visqueux (hautes température)
- L'état vitreux : dur et cassant (basses température)

Soit T_u la température d'utilisation, si

- $T_u < T_g$: polymère dur, cassant, vitreux (polystyrène, PVC, caoutchouc trempé dans l'air liquide);
- $T_u > T_g$: polymère souple, élastique (PE, caoutchoucs). [1]

Une troisième température importante est celle au dessus de laquelle la dégradation thermique se produit : les chaînes des polymères commence à se décomposer. (200°C) [16]

Un polymère se trouve donc à l'état amorphe :

-soit sa structure est trop désordonnée pour cristalliser,

-soit parce que sa cristallisation est trop lente en regard de la vitesse de refroidissement. [5]

1.10 La mise en œuvre

Les différentes mises en œuvre des pièces plastiques :

L'extrusion : processus technologique continu (injection continu).

Elle transporte le long du cylindre la matière du point d'alimentation à la filière, elle plastifie grâce au malaxage et à la chaleur; elle augmente la pression et force la matière à passer par la filière qui donne la forme figée ensuite par le refroidissement.

Exemple : fabrication de tube, de profilés, de feuille, de plaque....

L'extrusion gonflage : consiste à extruder une mince gaine qui momentanément pincée, est gonflé avec de l'air.

Exemple : fabrication de film plastique

L'extrusion soufflage : permet de fabriquer un corps creux dans un moule sans utiliser de noyaux pour faire une forme intérieur non démoulable.

Exemple : bouteille, réservoirs d'essence

Le calandrage: fabrication de feuilles, de plaques ou de films par laminage d'une matière thermoplastique entre plusieurs cylindres parallèles (les cylindres entraînent, écrasent, et aplatissent la matière)

Le calandrage enduction : consiste à incorporer à un support poreux, par exemple un tissu, une matière thermoplastique à l'état pâteux.

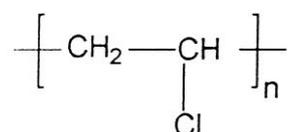
Le thermoformage : transformation à partir d'une plaque ou d'une feuille rigide en objets tridimensionnels

Cycle : chauffage de la plaque, évacuation du chauffage, montée du modèle (forme), aspiration de la plaque sur le modèle, refroidissement et démoulage.

Exemple : carrosseries, carénage, emballage... [17]

1.11 Exemple de polymères thermoplastiques

1.11.1 Le polychlorure de vinyle



1.11.1.1 Introduction

Le chlorure de vinyle (CVM), le monomère à partir du quel l'on obtient le PVC, fut synthétisé pour la première fois en 1835 dans le laboratoire de Justus von Liebig. En 1872, Baumann synthétisait le PVC proprement dit.

1.11.1.2 Description générale

Thermoplastique commercial amorphe pouvant être transparent et incolore mais étant le plus souvent pigmenté. Ce plastique est dur, solide et naturellement lent à la combustion avec une résistance chimique convenable. Il présente de bonnes propriétés de protection et une résistance aux UV mais une plage de température opérationnelle limitée, devenant fragile à 5°C (à moins d'être modifié) et une température d'utilisation maximum de 50°C.

Etant donné que les PVC sans additif se décomposent avant leur fusion, leur procédé de fusion ne peut se réaliser que par l'addition de stabilisant où l'utilisation de copolymères (ou par l'addition de plastifiants, produisant des composés à propriétés différentes). Le choix des stabilisants tiendra compte de l'efficacité, du prix, de la compatibilité avec le reste de la formule.

Le PVC est fabriqué à base de deux matières naturelles : le pétrole et le sel. [18]

Le PVC est une longue chaîne constituée d'éléments identiques ou monomères. Le monomère est un chlorure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$). Une molécule de PVC contient de 750 à 1500 monomères.

Le processus de fabrication comporte 5 étapes :

1. extraction du pétrole et du sel
2. production de pétrole et d'éthylène
3. synthèse du chlorure de vinyle (VC) monomère des deux produits précités
4. polymérisation (composition d'une chaîne de molécules) du chlorure de vinyle en chlorure de polyvinyle (PVC)
5. mélange du PVC avec divers additifs afin d'obtenir des variantes aux propriétés diverses.

1.11.1.3 Synthèse du monomère

L'acide chlorhydrique gazeux formé peut être recyclé à l'oxychloration de l'éthylène.

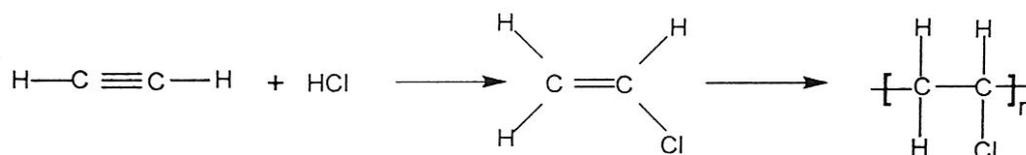
La formule développée du chlorure de vinyle monomère (CVM) est : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$

Sa fabrication industrielle est, jusqu'à présent, réalisée selon les deux procédés principaux ci-après.

- **Obtention à partir de l'acétylène.**

C'est le procédé le plus ancien.

Le chlorure de vinyle est obtenu par **hydrochloration** de l'acétylène.



Ce procédé, relativement coûteux, tend à disparaître. [19]

▪ Obtention à partir de l'éthylène.

Une première étape consiste à fabriquer le dichloro-1,2 éthane à partir d'éthylène. Dans une seconde étape, le dichloro-1,2 éthane pyrolyse fournit le chlorure de vinyle.

➤ Production du dichloro-1,2 éthane

Ce composé intermédiaire peut être obtenu par l'un ou l'autre des procédés suivants.

a) Chloration de l'éthylène :



b) Oxychloration de l'éthylène par le chlorure d'hydrogène en présence d'air (ou d'oxygène) :



➤ Pyrolyse du dichloro-1,2 éthane en chlorure de vinyle.

Le dichloro-1,2 éthane fabriqué selon l'un ou l'autre des procédés décrits ci-avant conduit au chlorure de vinyle par une réaction de pyrolyse schématisée ci-après :



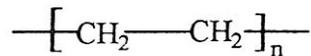
1.11.1.4 Polymérisation

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) s'effectue **par voie radicalaire**. Elle donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyenne. Le monomère, polymérisé seul, conduit à un homopolymère appelé poly (chlorure de vinyle) ou PVC.

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du PVC :

- en suspension,
- en masse,
- en émulsion,
- en microsuspension,
- en solution. [19]

1.11.2 Polyéthylène



1.11.2.1 Définitions

Les polyéthylènes sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par la polymérisation de l'éthylène. Dans la famille des polyéthylènes, les produits se différencient par leur structure moléculaire issue de leur mode de synthèse. [20]

Le polyéthylène se rencontre sur le marché en deux qualités différentes (haute et basse densité) selon les conditions de polymérisation on le fabrique sous différentes espèces.

- Polyéthylène basse densité (PEbd ou PEbdr) à nombreuses ramifications, irrégulières peu cristallin ;
- Polyéthylène haute densité (PEhd), peu ramifié, plus cristallin.

1.12.2.2 Procédés de fabrication

Depuis les années 1950, deux procédés se développent sur la polymérisation du polyéthylène haute densité.

- Le **procédé Ziegler** utilise des catalyseurs à base de chlorure de titane associé à un dérivé du chlorure d'aluminium.

- Le **procédé Philips** utilise des catalyseurs à base d'oxyde de chrome CrCO_3 sur un support silice-alumine. [21]

- Polyéthylène basse densité radicalaire.

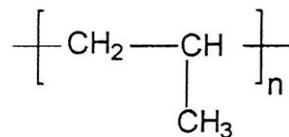
Le PE bdr est polymérisé en continu sous haute pression, à des températures allant de 150 à 300 °C, en présence d'un générateur de radicaux libres (initiateur). La réaction présente un mécanisme radicalaire en chaîne. [22]

- Polyéthylène basse densité linéaire.

Divers procédés ont été récemment mis au point dans le but de fabriquer dans les mêmes installations des polyéthylènes de masses volumiques comprises entre 0,91 et 0,97 g/cm^3 . Ce sont les technologies basse ou haute pression qui ont été développées à grande échelle, permettant ainsi de produire des polyéthylènes basse densité linéaires de masses volumiques allant de 0,91 à 0,94 g/cm^3

La caractéristique commune de tous ces procédés est que l'éthylène est copolymérisé avec des α -oléfinés à l'aide de catalyseurs organométalliques de type Ziegler. A densité et à indice de fluidité identiques, les PE bdl ont des propriétés supérieures à celles des PEbd. [23]

1.11.3 Polypropylène



1.11.3.1 Structure du polypropylène

Les polypropylènes sont des matériaux semi-cristallins obtenus par la polymérisation du propylène. Ils peuvent se présenter sous trois formes suivant que les groupes méthyle (CH₃) sont ordonnés ou non le long de la chaîne du polymère [24] :

- **Polypropylène atactique.** — Les groupes méthyle sont répartis au hasard le long de la chaîne. La réalisation d'un rangement ordonné des macromolécules n'est pas possible et le polymère n'est pas cristallin. C'est un produit mou aux applications industrielles limitées.
- **Polypropylène isotactique.** — Les groupes méthyle sont tous répartis du même côté de la chaîne. Les chaînes de polymère étant régulières, elles peuvent s'ordonner dans un édifice cristallin. Le polypropylène isotactique est un produit rigide aux nombreuses applications industrielles.
- **Polypropylène syndiotactique.** — Les groupes méthyle sont alternativement placés de part et d'autre de la chaîne. Le produit est cristallin. Il n'a pas d'applications industrielles. [25]

1.11.3.2 Procédés industriels

Il existe trois grands types de procédés employés actuellement.

- **Polymérisation en milieu "solvant"** : la polymérisation du propylène se fait dans un liquide (hydrocarbure) dans lequel le propylène n'est pas soluble. La température est de l'ordre de 50 à 100 °C et la pression de quelques bars.

- **Polymérisation en masse** : la polymérisation se fait dans le propylène liquide qui sert de solvant. La pression de polymérisation est plus élevée que dans le procédé précédent, plus de 20 bars.
- **Polymérisation en phase gazeuse** : Qui se fait à pression encore plus élevée. [25]

Le polypropylène est peut être encore plus sensible que le polyéthylène à l'action de la lumière et à l'oxydation. [2]

1.12 Les adjuvants (additifs)

Le terme adjuvant (ou additif) peut servir à désigner toute substance incorporée généralement en faible concentration aux plastiques, de façon à modifier les propriétés de la résine, soit pour faciliter la mise en forme (ou mise en oeuvre), soit pour changer les propriétés physiques, chimiques ou électriques du produit fini. Nous parlerons succinctement des principales classes de divers adjuvants utilisés dans la fabrication des produits en plastique. [26]

1.12.1 Propriété d'un adjuvant

1. Compatibilité avec la mise en œuvre (en particulier thermostabilité avec les adjuvants).
2. performances propres.
3. compatibilité avec les adjuvants.
4. compatibilité avec l'usage (exemple : non toxicité).
5. tenue à long terme (résistance à la migration).
6. rapport performance / prix.

1.12.2 Les différents types des adjuvants

1.12.2.1 Les charges

Les charges sont des substances relativement inertes ajoutées à certains plastiques en proportion variant de 5 à 60 pour cent, en vue d'améliorer la dureté, la résistance à l'abrasion, la résistance aux chocs, la résistance aux solvants et d'en modifier les caractéristiques électriques.

Certaines d'entre elles sont ajoutées aux plastiques surtout dans le but d'en réduire le coût de revient.

Les charges les plus couramment employées sont: le noir de fumée, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le talc, la terre à diatomées, la silice, l'alumine, la bentonite, l'argile, l'oxyde de fer, la sciure de bois et les poudres métalliques.

1.12.2.2 Les ignifugeants

Les plastiques peuvent aussi contenir des composants qui augmentent la résistance au feu du produit fini. Les agents ignifugeants ordinairement utilisés sont des composés qui contiennent des halogènes, des dérivés de l'antimoine, du phosphore, du bore et de l'azote. On peut rendre la résine polymère de base ignifuge en copolymérisant des monomères halogénés avec des monomères normalement inflammables.

1.12.2.3 Les lubrifiants

Les lubrifiants sont incorporés aux compounds plastiques afin d'assurer une lubrification externe et interne. D'une part, ils éliminent le frottement externe entre le polymère et la surface métallique de l'équipement de mise en forme; d'autre part, ils améliorent les caractéristiques d'écoulement interne du polymère, tout en augmentant les propriétés de mouillage des composants. De nombreux lubrifiants utilisés dans les plastiques remplissent les deux fonctions (lubrification externe et interne).

Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires synthétiques et naturelles, le polyéthylène à faible poids moléculaire et les stéarates métalliques. [27]

1.12.2.4 Les plastifiants

▪ Définition d'un plastifiant

Les plastifiants sont des substances ajoutées aux formulations des plastiques en vue de faciliter la mise en forme et de réduire la fragilité du produit fini. Ils abaissent la température de transition vitreuse, préférentiellement au-dessous de la température ambiante, et contribuent à changer les propriétés du plastique qui devient mou, souple et tenace, alors qu'il était rigide, cassant et vitreux.

Les plastifiants sont des liquides incolores, normalement non polymères, qui ont un poids moléculaire moyen et un point d'ébullition relativement élevé. Ils sont ajoutés en proportion variant de 5 à 50 pour cent. [26]

- **Les types de plastifiants**

On peut cependant distinguer entre les plastifiants primaires et les plastifiants secondaires ou extendeurs qui sont des produits pas très performants lorsqu'ils sont utilisés seuls mais qui présentent un intérêt industriel lorsqu'ils sont mélangés avec les plastifiants primaires.

Les principaux plastifiants primaires sont des phtalates comme le phtalate de dioctyle DOP qui est largement utilisé, des adipates, des sébaçates, des phosphates et des polyesters. On utilise comme plastifiants secondaires des hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures chlorés et des polymères ou copolymères. [26]

1.12.2.5 Les colorants

On distingue les colorants solubles dans la matrice polymère et les pigments insolubles. Ces derniers sont opaques, alors que les premiers peuvent être utilisés pour la réalisation de formules colorées transparentes. [27] .Les colorants, qui peuvent être des teintures ou des pigments, sont ajoutés aux plastiques pour en rehausser les qualités esthétiques. Ordinairement, les teintures servent à produire les effets de transparence brillante dans les plastiques clairs tels que le polystyrène, ainsi que les résines acryliques et cellulosiques. [27]

Quelques exemples de colorants ou de pigments fréquemment utilisés dans les plastiques sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2 Pigments et colorants couramment utilisés. [28]

colorants	
- pigments blancs	TiO ₂ (variété rutile, généralement enrobé de silicates) ZnO (pouvoir couvrant moins important que TiO ₂),
- pigments jaunes	Sulfure de cadmium, chromate de plomb,-
- pigments rouges	oxyde de fer,
- pigments bleu-vert	Phtalocyanines, aluminates de cobalt,
- pigments noirs	Noir de carbone.
colorants	
-anthraquinoniques	diverses couleurs en fonction des substituants sur les noyaux.
- azoïques	diverses couleurs en fonction des substituants (jaunes et rouges)

1.12.2.6 Antichocs

Antichocs sont des polymères (PE chloré) et surtout copolymères du type ABS ou MBS (méthacrylate-butadiène, styrène) qui forment des systèmes multiphasés avec le polymère à renforcer et améliorent de ce fait sa résistance au choc. On les utilise en concentration de quelques pour cent, en particulier dans le PVC. [28]

1.12.2.7 Les stabilisants

Les stabilisants assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, par l'oxydation ou par le rayonnement solaire. Par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les plastiques, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants et stabilisants à la lumière UV (ultraviolette). [26] voir chapitre 3

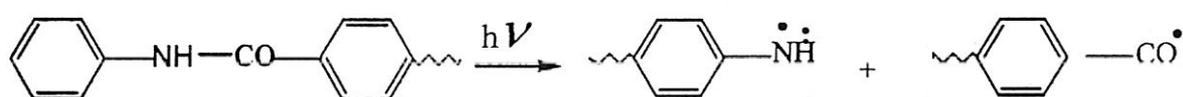
Chapitre 2

Dégradation des polymères

2.1 Généralités

Le vieillissement d'un matériau plastique peut être défini comme l'ensemble des processus irréversibles, chimiques et physiques, qui se produisent au cours du temps. Il entraîne le plus souvent une altération des propriétés et une dégradation du polymère ou de ses adjuvants. Les principales réactions d'initiation du processus de dégradation, lors de la mise en œuvre, sont les scissions de chaînes, initiées mécaniquement ou thermiquement, et l'attaque de l'oxygène biradicalaire.[11]

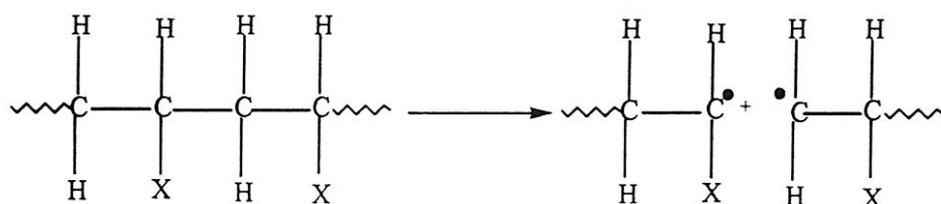
L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique etc. En général, seules les coupures photochimiques sont relativement sélectives :



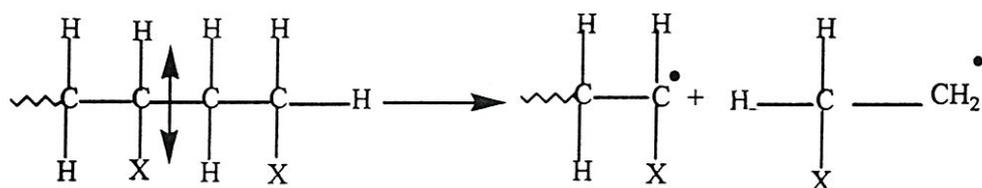
Cette coupure est observée lors de l'irradiation d'un polyamide avec une lumière UV d'environ 300 nm.

▪ Amorçage

La majorité des scissions primaires sont d'origine thermique ou photochimique elles se produisent à un endroit quelconque de la chaîne :

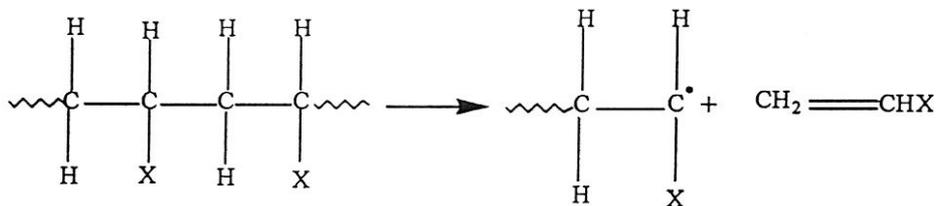


Ou à une extrémité :



▪ Dépropagation

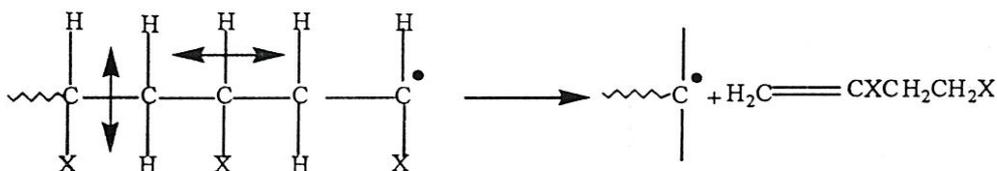
La dépropagation est le plus souvent accompagnée de réactions de transfert.



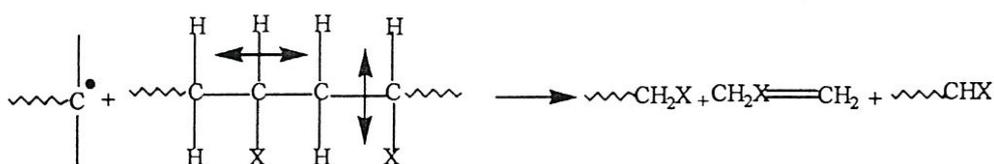
▪ Transfert :

Il y a transfert quand une chaîne en cours de dépropagation perd son activité au profit d'une autre entité ; dans le cas du transfert au polymère, le processus peut être intra- ou intermoléculaire.

➤ processus intramoléculaire :



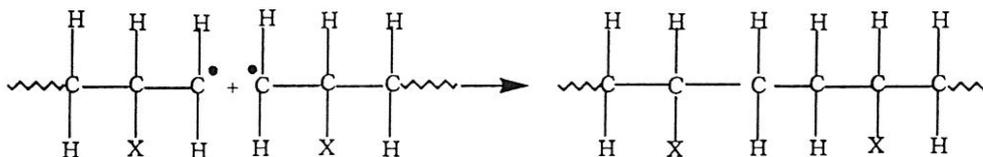
➤ processus intermoléculaire :



▪ Terminaison

Les modes de terminaison les plus courants font intervenir deux types de réactions :

➤ combinaison :



2.2.1.1 Dégradation thermique du polypropylène

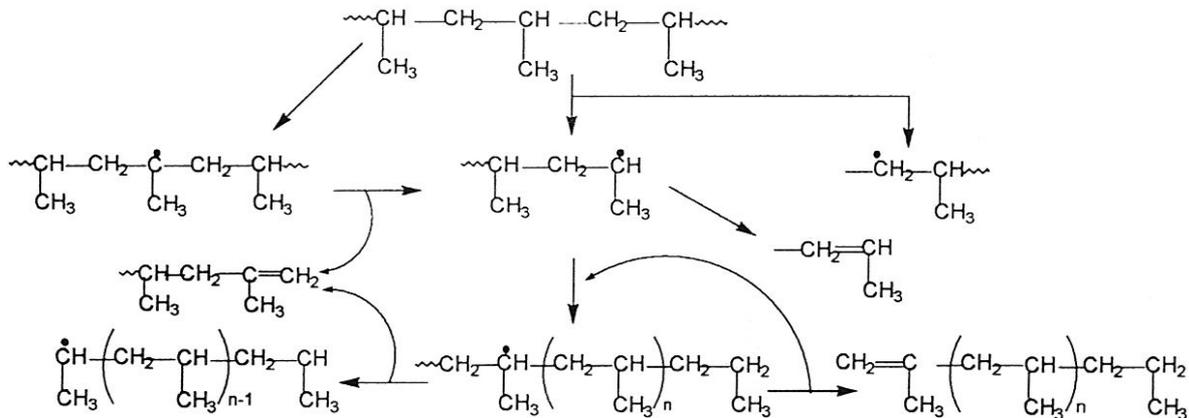


fig.6: Dégradation thermique du polypropylène [31]

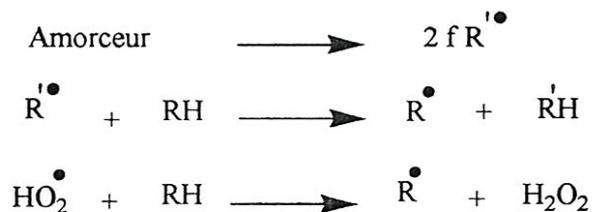
2.2.2 Dégradation thermo-oxydative

L'influence de l'oxygène joue un rôle primordial dans le cas du vieillissement thermo-oxydatif des matériaux plastiques. Les plastiques étant particulièrement sensibles à l'oxydation, le mécanisme de dégradation se présente le plus souvent comme un processus d'oxydation.

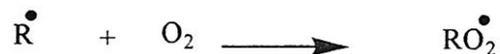
Après thermolyse des liaisons faibles et production de radicaux primaires libres $R\cdot$ (phase d'initiation), l'oxygène atmosphérique agit, à haute température, sous forme bi-radicalaire, et se fixe sur une liaison libre. L'oxydation se propage essentiellement par arrachement d'atomes d'hydrogène selon un mécanisme radicalaire en chaînes (phase de propagation), avec notamment production de radicaux peroxydes $ROO\cdot$ et d'hydroperoxydes $ROOH$. Après un temps d'induction et avec l'augmentation de la concentration en hydroperoxydes, leur décomposition rapide en radicaux, l'oxydation devient auto-catalytique, d'où l'initiation de nouvelles réactions (réactions simples ou en chaînes, ramifications). Le temps d'induction peut par exemple être allongé par ajout de stabilisants, ceux-ci pouvant mener au cours du mécanisme de dégradation à des réactions de terminaison. [32]

Amorçage :

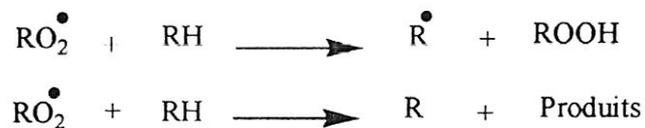




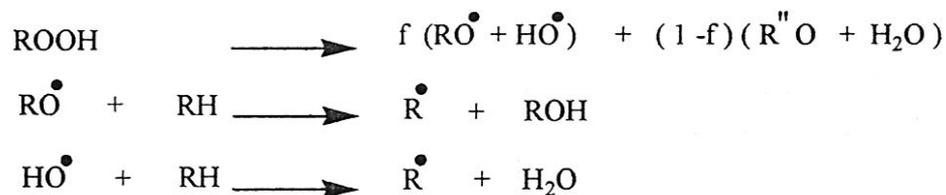
Conversion des radicaux :



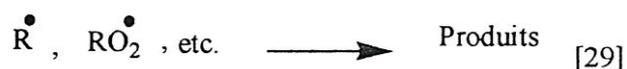
Propagation :



Décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes :



Terminaison :



2.2.3 Photodégradation

La photodégradation est un phénomène complexe dont beaucoup de facteurs influent sur son déroulement :

- la nature des chromophores et la présence d'impuretés absorbantes ;
- la nature de l'atmosphère environnante et la possibilité qu'elle a de diffuser dans le matériau ; la température à laquelle est étudiée le phénomène
- la forme de l'échantillon : poudre éprouvette, granulé, solution, film. [30]

Les réactions de photooxydation sont parmi les principaux processus qui conduisent à la dégradation des matières plastiques et à la destruction des substances biologiques sous l'action conjuguée de la lumière et de l'oxygène. L'espèce intermédiaire réactive, dans un grand nombre de réactions de photooxydation est l'oxygène singulet. [33-41]

Dans le PVC et dans les polymères contenant des noyaux benzéniques (PS, polyesters réticulés par le styrène, PC, PPO, etc.), la photooxydation conduit à des structures colorées (jaunissement). Quelques données sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 Stabilité comparée de quelques polymères [27]

Polymère	stabilité	caractéristique
PP	--	Propriétés à la rupture
PE	-	Propriétés à la rupture
PVC	--	Propriétés à la rupture et coloration
PS	-	coloration
PA	-	Propriétés à la rupture
PC	0	coloration
PMMA	+	Propriétés à la rupture
Polyesters	+	Propriétés à la rupture et Jaunissement (styrène)
Polymères fluorés	++	—

2.2.3.1 Photodégradation des polyoléfines

Le polyéthylène et le polypropylène n'absorbent pas au-dessus de 180 nm ; le fait qu'ils se photodégradent aisément est lié à la présence d'impuretés chromophores.

Dans le cas du polypropylène, il se forme sur les carbones tertiaires des groupes hydroperoxydes qui évoluent en formant des fonctions cétone. [42]

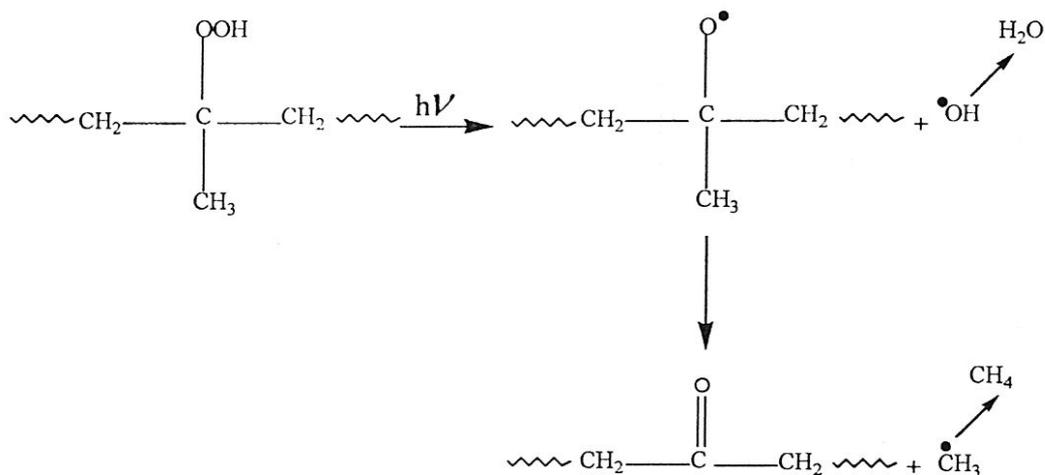


Fig.7: Photodégradation des polyoléfines

2.2.4 Dégradation par les radiations ionisantes

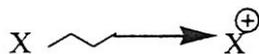
2.2.4.1 Les radiations ionisantes

Elles appartiennent aux catégories ci-dessous :

- radiations électromagnétiques (rayons X et rayons γ).
- Particules émises par le noyau (α, β), (neutrons).
- Electrons accélérés. [43]

2.2.4.2 Action des radiations ionisantes sur la matière

- Formation des ions



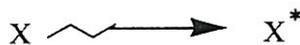
L'ion obtenu est le plus souvent dans un état excité



- formation des molécules excitées

Le passage dans un état excité peut avoir deux origines :

➤ excitation directe :



➤ recombinaison :



➤ Formation des radicaux libres



Ces radicaux libres éventuellement associés à des ions peuvent être très réactifs. H^\bullet , OH^\bullet , Cl^\bullet , CH_3^\bullet

2.2.4.3 Action des radiations ionisantes sur les molécules organiques

Les molécules organiques de petite taille sont des modèles précieux pour des études préliminaires du comportement des polymères sous irradiation. De plus, ces molécules sont souvent présentes dans les matériaux organiques. Soit en tant qu'adjuvant, soit parce qu'elles ont été formées par coupure du polymère sous l'effet de l'irradiation.

Exemples :

- hydrocarbures saturés : ils donnent des ions et des radicaux avec toutes les évolutions classiques.
- Oléfines : on observe les mêmes phénomènes qu'avec les hydrocarbures saturés mais avec une formation d'hydrogène moins importante et une production de polymères beaucoup plus abondante.
- Halogénures : la liaison C-X est beaucoup plus sensible aux coupures homolytiques que la liaison carbone-carbone. La réactivité de l'atome d'halogène et en particulier son aptitude à couper la liaison C-H, varie dans le sens $F \gg Cl \gg Br \gg I$.

Chapitre 3

Stabilisation des polymères

3. Stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC)

On admet généralement que l'induction de la dégradation thermique du PVC est causée par des structures irrégulières qui créent des atomes de chlore *labiles*, par exemple :

- des résidus d'initiateurs de polymérisation ;
- des bouts de chaînes insaturés ;
- des branchements [44] ;
- des insaturations internes [45] ;
- des structures oxydées [46] ;
- des stéréo configurations spécifiques (probablement isotactiques) [47].

3.1 Propagation

Quelle qu'en soit la cause, la première étape de la propagation consiste en la formation d'une double liaison et le départ du chlore labile en position *alpha* sous forme d'**acide chlorhydrique**, laissant la place à une nouvelle double liaison (figure 8).

Cette **déshydrochloruration** peut se propager pour donner naissance à des séquences de **doubles liaisons conjuguées**, responsables de colorations parasites, cette réaction étant elle-même catalysée par l'acide chlorhydrique libre.

Si le phénomène continue, le PVC devient brun puis noir et des réticulations surviennent [48].

Les deux phénomènes : coloration préliminaire (dite *initiale*), correspondant au début de la dégradation, et noircissement (dégradation catastrophique dite à *long terme*) sont les deux cibles de la stabilisation.

Il est actuellement impossible de prévenir les actes initiateurs de la dégradation. La stabilisation du PVC consiste donc :

- à ralentir la propagation de la déshydrochloruration en chaîne ;
- à éliminer l'acide chlorhydrique libéré (protection des outils de transformation et inhibition de l'effet autocatalytique de HCl).

Les stabilisants qui ralentissent préférentiellement le dégrafage freinent l'apparition de la coloration tandis que ceux qui sont plutôt accepteurs d'acide chlorhydrique retardent le noircissement.

3.2 Les principaux types de stabilisants

3.2.1 Les stabilisants thermiques

Le rôle des stabilisants thermiques est d'empêcher la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en forme à température élevée (de 150 à 300 °C) et de protéger la pièce finie contre le vieillissement lent, pendant de longues périodes aux températures de service.

Elle Spécifiques les polymères chlorés, ces stabilisants retardent le dégagement de HCl et la formation des structures conjuguées très colorées. [49]

Sous l'effet de la chaleur, le PVC largue de l'acide chlorhydrique HCl et devient très cassant (figure 8). On utilise alors des pièges à HCl pour stopper la réaction. On se sert généralement de métaux lourds (Pb, Ba, sels de Cd, ...) ou d'huiles époxydées qui sont moins toxiques.

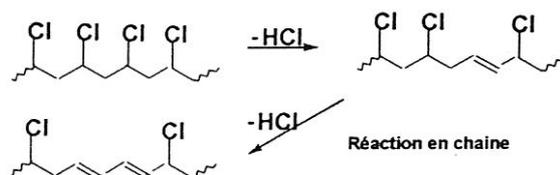


Fig.8 Dégradation du P.V.C

3.2.1.1 Les principaux types de stabilisants thermiques du PVC

- sels de plombs.
- les savons métalliques.
- les organo-stanniques.
- les époxydes.

A. les sels de plombs :

Ce sont des sels inorganiques, ils prennent la forme de poudre blanche, est font fonction de stabilisants et de pigments blanc à la fois. Il s'en suit delà que les produits de P.V.C deviennent opaques, on distingue :

- Phosphate, $Pb_3 (PO_4)_2$:

- Stéarate de Pb
- Le sulfate de plomb tribasique ($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
- Le phosphite de plomb dibasique ($2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).
- Le plomb blanc ($2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$).

Stabilisant à base de sel de plomb

Ce stabilisant est composé de sel tribasique de plomb de formule chimique suivante : $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ils furent Les premiers stabilisants thermiques utilisés et les plus efficaces pour la stabilisation du vinyle.

Avantages :

1. bonne résistance à la chaleur.
2. fait la fonction de pigment.
3. bonne isolation électrique.
4. très bonne résistance aux intempéries.
5. fait fonction d'activateur pour agent gonflant
6. peu coûteux.

Inconvénients :

1. pas de compatibilité.
2. Impossibilité d'obtenir des produits transparents.
3. Toxique.

B. Les savons métalliques

C'est des stéarates, ils sont utilisés en concentration de quelques pourcents, on distingue :

- Systèmes à base de plomb.
- Systèmes à base de calcium-zinc.
- Systèmes à base de baryum-cadimium.

C. Les organo-staniques

Ces stabilisants sont les plus efficaces pour la stabilité thermique, mais relativement coûteux. Ils sont très utilisés lorsque l'on recherche des propriétés optiques particulièrement transparente ou lorsque les conditions de mise en œuvre sévères exigent de bonnes performances (P.V.C rigide).

On trouve de nombreux formules commerciales de types organo-staniques, telles que :

- Dilaura de dibutyle étain.
- Maléate de tibutyle étain.
- Mercaptide de dibutyle étain.

Stabilisants à base de sel étain organique

Ce sont des stabilisants à composé organo-métallique de la composition et de la structure suivantes (figure 9) :

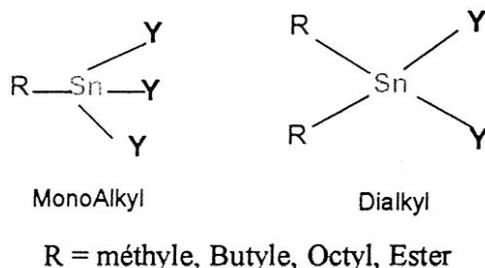


Fig. 9 Stabilisants à base de sel d'Etain

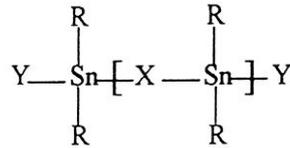
Nous pouvons distinguer deux catégories principales de stabilisants à base d'étain [50] :

Tableau 4 Structure des stabilisants à base d'étain

Mercaptoétain	Maléate d'étain
<p>Structure générale</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{S}-\text{R}' \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{Sn} \\ \diagup \\ \text{S} \quad \text{R}' \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{S}-\text{R}' \\ \diagdown \\ \text{R} \quad \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{S}-\text{R}' \end{array}$ </div> </div>	<p>Structure générale</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O}-\text{CO}-\text{R}' \\ \diagdown \\ \text{R} \quad \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{O}-\text{CO}-\text{R}' \end{array}$ </div>
—S—R' =	—OCOR' =
<p>—S—R' Mercaptan</p> <p>—S—(CH₂)_n—C(=O)—O—R' Mercapto ester</p> <p>—S—(CH₂)_n—O—C(=O)—R' reverse ester</p>	<p>—O—R' Alkoxy</p> <p>—O—C(=O)—R' Acide Carboxylique</p> <p>—O—C(=O)—CH=CH—C(=O)—O— Maléate</p> <p>—O—C(=O)—CH=CH—C(=O)—O—R' Maléate d'ester</p>

Exemple :

[Bis [iso-octyl meectapto-acétate] de di-n-octyl étain]



Structure

R : Methyl, ethyl (la plupart) et octyl.

Y : Acide gras (lauréates), dérivés d'acide maléique (maléates) mercaptan, mercaptoacide (mercaptides).

X : Oxygène, soufre, acide maléique

Caractéristiques

Ils sont le plus souvent sous forme liquide, mais ils existent aussi en poudre, ils sont indispensables pour les produits transparents et recommandés pour les emballages alimentaires, ainsi que pour les tubes d'adduction des eaux potables et liquides alimentaires.

Avantages

1. Bonne résistance thermique.
2. Ne modifient pas la viscosité du polymère.
3. Donnent aux produits une très bonne transparence.
4. N'absorbent pas l'eau.
5. Pas de coloration initiale.
6. Non toxiques (agrée par F.D.A et B.G.A)

Inconvénients

- 1- Mauvais lubrifiants.
- 2- Coûteux.
- 3- Odeur infecte.
- 4- impossible de les employer avec des stabilisants à base de plomb, calcium, (souillure de soufre).
- 5- faible résistance aux intempéries par rapport aux autres organo-stannique, tels que les maléates et les laurates.

Les organostanniques On les emploie en concentrations en poids de 1 à 3% environ.

Des exemples sont donnés dans la figure 10.

Ils sont particulièrement puissants et permettent notamment d'obtenir des produits transparents et incolores. [27]

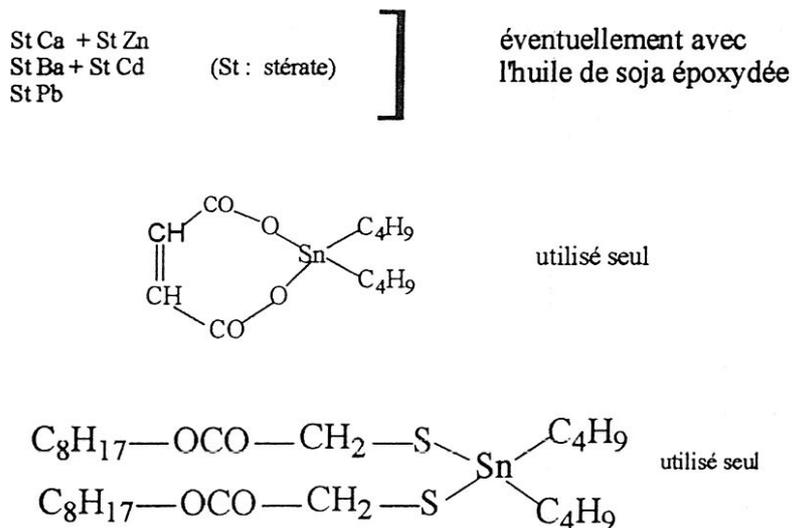
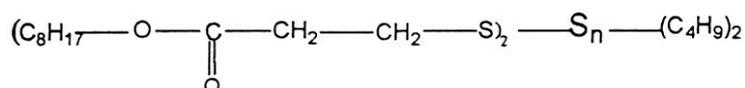


Fig.10 Structure de quelques stabilisants du PVC [27]

Dérivés organiques contenant du soufre

De nombreuses formules commerciales sont proposées ; on trouve souvent des mercaptoesters du dibutylétain, Xantates, etc.

Les thioglycolates du type :



Sont parmi les organostanniques les plus utilisées dans la stabilisation thermique du PVC. [49]

Caractéristiques

- remarquables performances sur le plan de la stabilité à la coloration.
- efficaces à concentration relativement faibles ($\approx 1\%$).

Cette efficacité peut être en grande partie attribuée à des phénomènes d'autosynergie, les fonctions suivantes ayant été mises en évidence :

- substitution efficace de la fonction. $\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—O—C}_8\text{H}_{17}$ Aux chlores labiles du polymère ;
- capture efficace de HCl ;
- autoélimination des chlorures susceptibles de catalyser la dégradation ; rôle antioxydant ;

- destruction des doubles liaisons formées sur le polymère par addition du thiol :

$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{C}_8\text{H}_{17}$ Qui résulte de la réaction entre le stabilisant et HCl. Ce thiol pourrait également jouer un rôle antioxydant. [49]

Mécanisme d'action des Organophosphorés : (Figure 11)

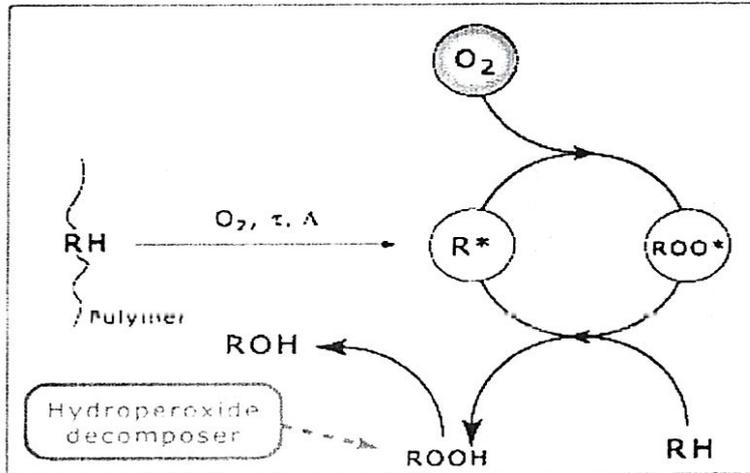
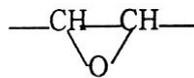


Fig. 11 Mécanisme d'action des Organophosphorés

D. Les époxydes

Les époxydes favorisent l'action de presque tous les types de stabilisants, et sont autorisés pour les applications alimentaires. Ils présentent l'avantage d'être également des plastifiants du P.V.C. on utilise principalement de soja époxydée de type :



Mécanisme de stabilisation

Les stabilisants organo-métalliques (organo-étain) agissent selon un mécanisme radicalaire en formant un autre groupe de stabilisants.

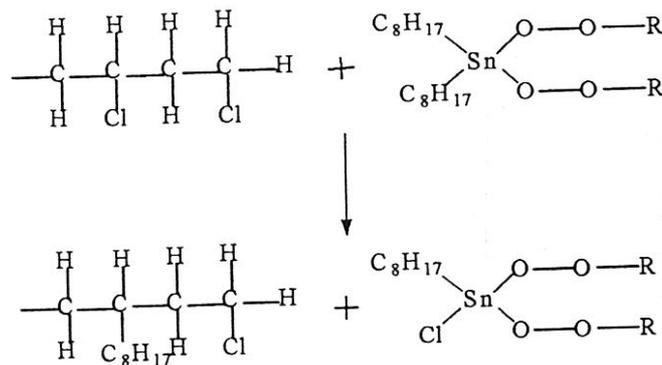


Fig.12 Mécanisme de stabilisation des organo-étains

3.2.2 Anti-oxygènes

Le rôle des antioxydants est basé sur le fait qu'ils peuvent, en fonction de leur structure chimique, modifier de différentes façons les mécanismes oxydatifs. [26]

Se sont des combinaisons organiques de compositions différentes qui retardent, inhibent ou empêchent la dégradation oxydative de polymères en intervenant dans la réaction à chaîne radicalaire.

Les anti-oxygènes sont utilisés dans la plupart des polymères hydrocarbonés. En particulier PE, PP, caoutchouc et copolymères divers. [27]

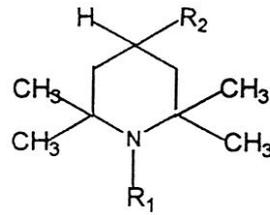
On distingue entre antioxydants primaires qui protègent la matière plastique dans l'application finale et antioxydants secondaires dont on a besoin pendant l'utilisation et la transformation de plastiques.

3.2.2.1 Antioxydants primaires : qu'on appelle aussi des stabilisateurs à long terme contient aussi des phénols stériquement encombrés, hydroquinone, sulfure organique, polysulfure, diterbutylparacrésol, dithiocarbamate, pyrocatechnine, amine aromatique ainsi que leurs complexes métalliques.

Les dérivés phénoliques à empêchement stérique, les amines secondaires aromatiques ainsi que le noir de carbone pulvérulent dominant largement le marché des antioxydants primaires. [49]

- **Les amines à empêchement stérique**

Du type :



2,2,6,6 -tétraméthylpipéridines substituées

avec $R_1 = \text{H}$ ou $-\text{CH}_3$,

$R_2 = \text{H}$, $-\text{OH}$ ou $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{alkyle}$

Dans les polyoléfines, ces produits ont révélé des performances spectaculaires, nettement supérieures à celle des stabilisants conventionnels, que l'on attribue généralement à leur polyfonctionnalité.

Leurs mécanismes d'action font depuis quelques années l'objet d'une littérature abondante. Les radicaux nitroxyles, résultant de l'oxydation du groupe amine sont stables et semblent jouer un rôle particulièrement important dans le processus d'inhibition de la photooxydation. Leur aptitude à capter les radicaux, en particulier, est bien connue : [50]

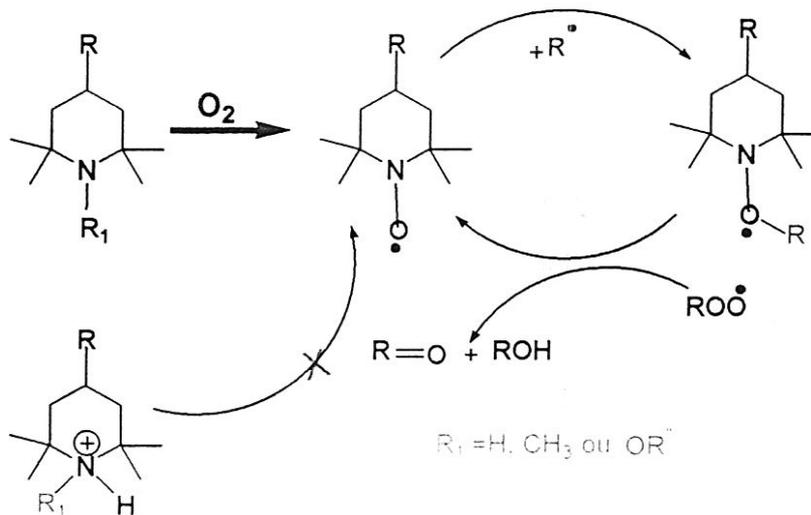


Fig.13 Mécanismes d'action Les amines à empêchement stérique

3.2.2.2 Antioxydants secondaires (ou cosynergistes) : Permettent de décomposer les hydroperoxydes. On les appelle également désactivateurs ou inhibiteurs de radicaux libres. Il s'agit en général de dérivés soufrés comme les thioéthers et esters de l'acide thiodipropionique ou de phosphites comme les triesters de l'acide orthophosphoreux.[49]

- Les amines sont très efficaces mais se colorent en brun au cours de l'oxydation.- Les mercaptans et phosphites donne des synergies très intéressantes avec les stabilisants ci-dessus.

- Dans le cas de contact avec les métaux (en particulier cuivre), on utilise les additifs spéciaux (anti cuivres) capable de désactiver leur effet catalytique vis-à-vis de l'oxydation.

Dans la figure 14 quelques exemples de structure d'anti oxygènes. [27]

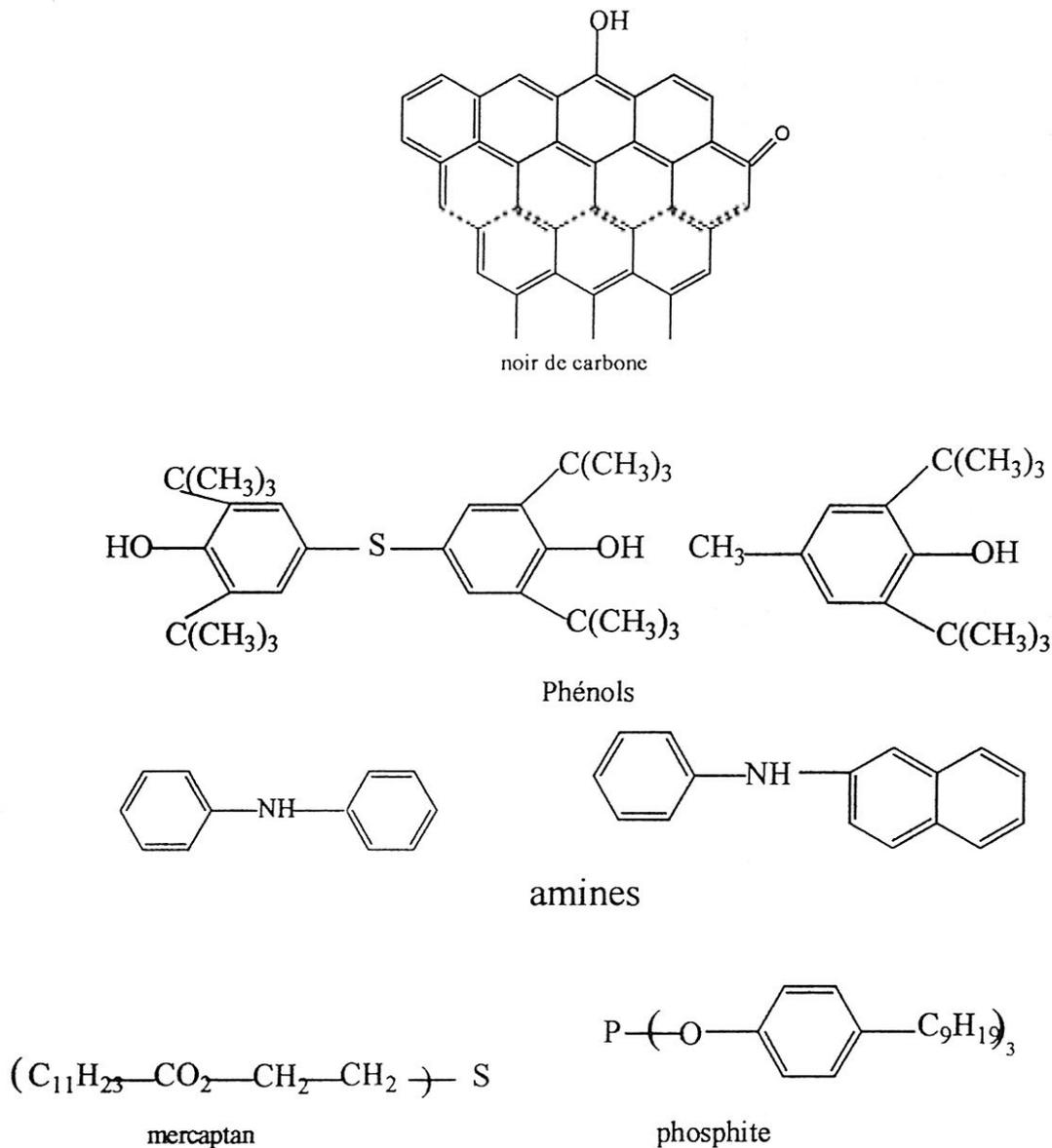


Fig. 14 Structures de quelques anti-oxygènes courants

L'oxydation thermique résulte de la formation de peroxyde et de groupements carbonyles. Pour éviter la formation de ces peroxydes, le noir de carbone est un bon stabilisateur. Parmi les autres agents souvent utilisés, il faut citer les amines aromatique (N-phényl B-naphtylamine) et les phénols de masse moléculaire élevée dans les quels les noyaux aromatiques sont reliés entre eux par un groupement CH_2 ou un atome de soufre. [3]

Lactone et hydroxylamine (extracteur radical)

Les extracteurs radicaux sont des antioxydants capables de piéger les radicaux. Le balayage des radicaux alkyliques empêcherait immédiatement le cycle d'autooxydation. Dans des conditions oxygène déficientes (par exemple pendant l'extrusion) les extracteurs radicaux alkyliques contribuent de manière significative à la stabilisation du polymère.

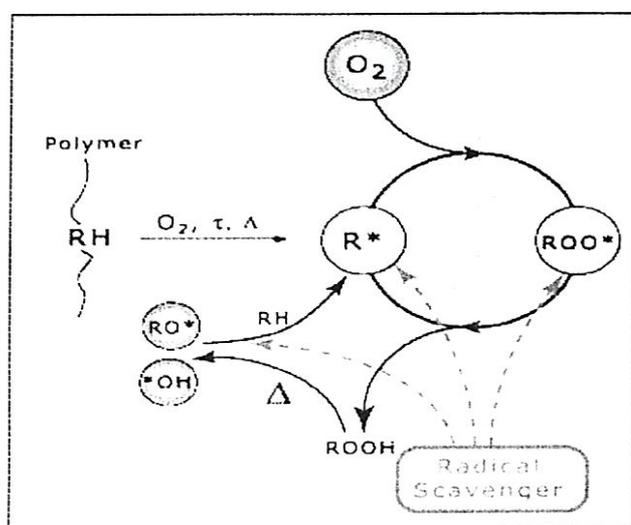
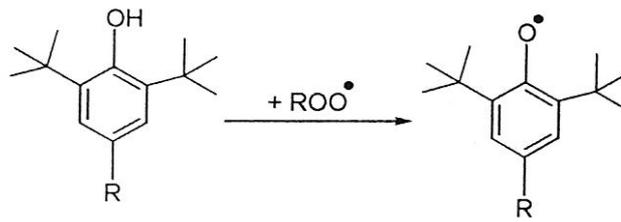


Fig.15 Extracteurs de radicaux

Stabilisateurs phénoliques

Les antioxydants phénoliques sont excellent donneur d'hydrogène et sont largement répandus dans l'industrie pour stabiliser des polymères. Les radicaux ROO^* sont mis hors tension par le phénol généré par l'intermédiaire de la réaction suivante:



Le radical phénoxy produit, est très stable dû à leur capacité d'établir de nombreuses formes mésomérie.

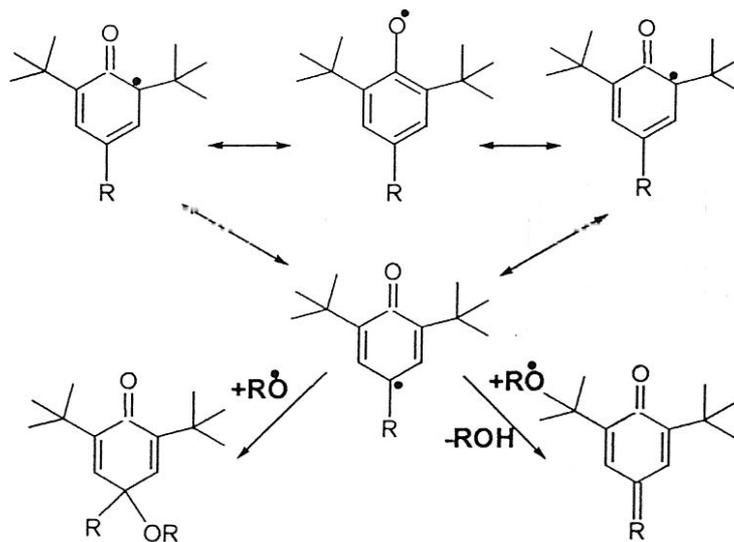


Fig.16 Stabilisateurs phénoliques

3.2.3 Stabilisants « lumière »

3.2.3.1 Définition

Ce sont des substances qui doivent protéger les plastiques contre l'influence nuisible de la lumière et empêcher des dommages consécutifs. Les dommages consécutifs sont jaunissement, fragilisation etc. Les polymères sont protégés contre l'effet nocif de la lumière de la manière suivante :

- Des substances spéciales qui transfèrent l'énergie (comme dérivés de nickel) désactivent les états excités.
- Des complexes métalliques de combinaisons sulfurées décomposent des combinaisons hydro peroxyde.

- Des monomères et HALS polymères (hindered amine light stabilizers) piègent des radicaux.
- Des absorbeurs UV avec une grande capacité d'absorption pour la radiation ultraviolette (comme des O-hydroxybenzophénones substitués, ester d'acide salicylique ou hydroxyphényle benzotriazole etc.) empêchent l'absorption de la lumière des plastiques dans des longueurs d'ondes < 420 nm qui correspondent au maximum d'absorption de la plupart des polymères. L'énergie irradiée est absorbé par les absorbeurs et transformé en radiation infra-rouge (chaleur inoffensive).

Outre leur effectivité les stabilisants contre la lumière doivent être solides à la lumière, avoir une couleur propre minime, ne pas avoir une tendance à coloration chimique, avoir une volatilité minime.

Les Stabilisants lumière sont des composés tels que les dérivés de benzophénones, de benzotriazoles et d'acrylonitriles, qui absorbent sélectivement les rayons nocifs et les convertissent en énergie thermique.

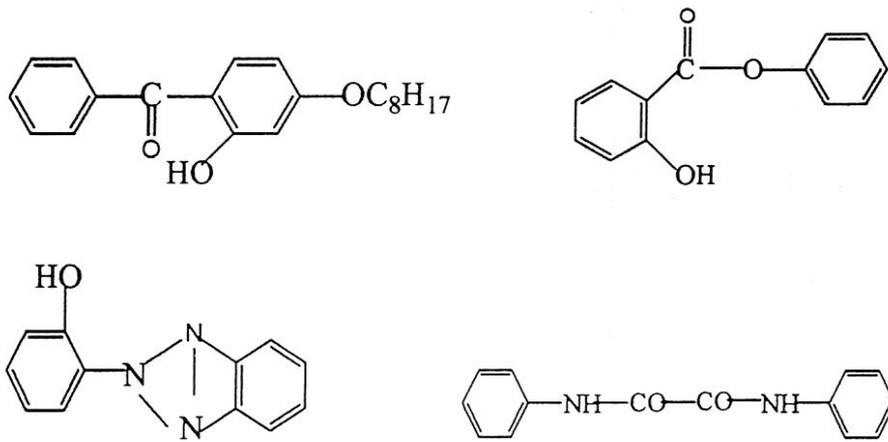
Les principaux stabilisants « lumière » appartiennent à quatre familles :

- Les pigments (et en particulier le noir de carbone),
- Les absorbeurs UV (qui empêchent la pénétration des UV au sein du matériau),
- Les extincteurs (« quenchers ») qui désactivent les états excités créés par absorption de photons, et sont particulièrement intéressants dans les objets de faible épaisseur (< 100 μm) pour lesquels les absorbeurs UV sont inopérants.

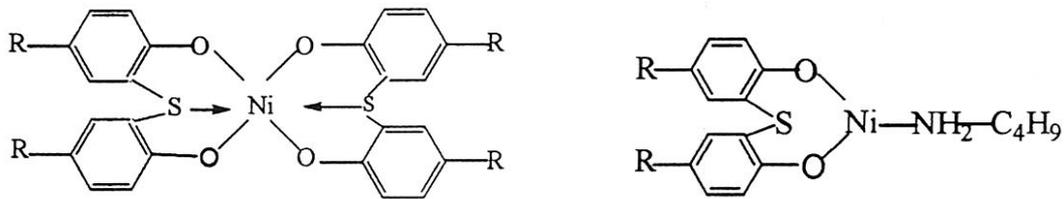
Les concentrations utilisées sont inférieures à 1% pour les stabilisants « lumière » organiques.

[27]

Quelques exemples de structure sont donnés dans la figure 17.



Exemples d'absorbeurs UV



Exemples d'extincteurs (R = alkyle)

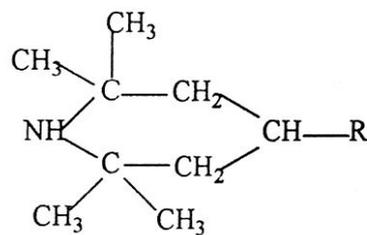
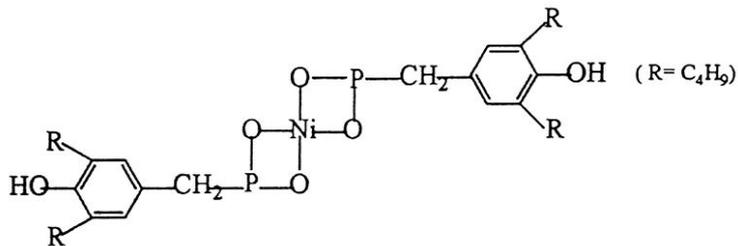


Fig.17 Exemples de stabilisants lumière

3.2.3.2 Stabilisants lumières polyfonctionnels

Les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes.

Les stabilisants polyfonctionnels agissent à plusieurs niveaux dans le processus de dégradation photochimique, ils présentent ainsi des effets d'autosynergie intéressants.

Tout d'abord, notons que l'on observe une certaine polyfonctionnalité dans certains stabilisants conventionnels

Les orthohydroxybenzophénones et les orthohydroxybenzotriazoles pourraient désactiver certains états excités, en particulier dans les carbonyles et ajouter un rôle de quencher à leur rôle d'écran UV.

Dans les orthohydroxybenzophénones, le groupe –OH pourrait avoir un rôle antioxydant. La recherche délibérée d'une telle polyfonctionnalité a récemment conduit à des stabilisants particulièrement performants parmi lesquels nous citerons les suivants [49] :

Les benzoates (figure 18).

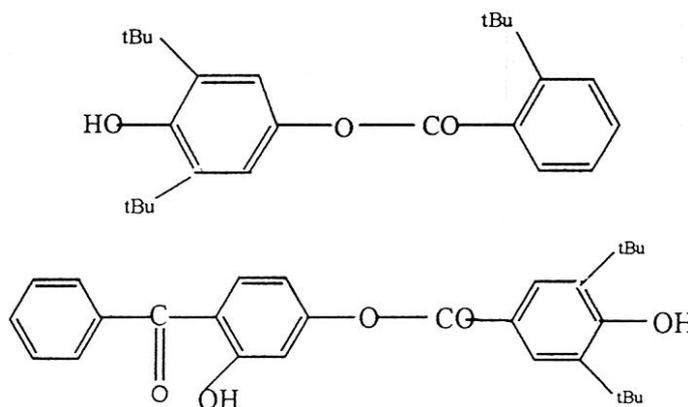


Fig.18 Structure de Stabilisants lumières polyfonctionnels

Dans lesquels il est clair que l'on a voulu accoupler les fonctions d'absorbeur UV et d'antioxydant phénolique.

Chapitre 4

Essais au RHEOCORD

4.1 Essais accélérés sur les matériaux organiques

On fait souvent appel aux essais accélérés en vue de disposer d'une base de sélection. Il convient cependant de ne pas négliger le fait que la durabilité ne constitue pas une propriété unique indépendante des conditions d'emploi. Un essai accéléré ne saurait donc être considéré comme valable que s'il existe une relation raisonnable entre l'environnement existant au cours des essais et en service.

4.1.1 Température

Il existe deux raisons d'exécuter des essais visant à déterminer les effets exercés par des températures relativement élevées sur les matériaux organiques de construction : prédire l'acceptabilité des matériaux qui seront exposés à la chaleur en service; accélérer le vieillissement.

L'emploi de températures élevées en vue d'exécuter des essais accélérés de durabilité est légitime lorsque la température représente le seul élément actif dans l'environnement de service, et que les conditions de l'essai correspondent d'aussi près que possible à celles de l'utilisation. On peut alors extrapoler les résultats obtenus à plusieurs températures élevées et estimer le temps nécessaire pour que le même changement se produise à la température d'utilisation. L'extrapolation ne sera toutefois pas légitime si, aux températures plus basses, un autre effet acquiert la prédominance.

4.1.2 Radiation

La radiation provenant du soleil constitue une cause importante de détérioration par les intempéries. Aussi a-t-on basé un grand nombre d'essais accélérés de durabilité sur l'exposition d'un matériau à une source de radiation. La lumière solaire introduit des problèmes de durée et de variabilité. Les chercheurs utilisent, pour cette raison, des sources de lumière artificielle, les arcs à carbone et les lampes à mercure.

4.1.3 Gaz

L'oxygène constituant un facteur important dans de nombreux processus de détérioration, des chercheurs ont bien examiné son action sur matériaux organiques autres que revêtements. La plupart des essais comportent l'exposition du matériau à une atmosphère d'oxygène et l'observation de toutes les modifications qui peuvent survenir dans le matériau, ainsi que toute diminution de la pression d'oxygène. L'un ou l'autre de ces changements correspond à une

absorption d'oxygène et pour découvrir les réactions chimiques fondamentales, et pour trouver des stabilisateurs capables d'empêcher ce processus.

Quoique utile dans la recherche de moyens pour améliorer la résistance à l'oxydation du polymère de base on rapporte que ces tests ne sont pas assez sélectifs lorsque tous les spécimens sont stabilisés.

4.2 Essai de stabilité thermique

Le procédé le plus connu pour tester l'efficacité de stabilisants thermiques consiste à apprécier le changement de nuance d'éprouvettes, après leurs expositions à une température constante, mais pendant des laps de temps différents. La comparaison visuelle peut ainsi constituer une méthode de référence, qui permet des appréciations relativement acceptables. L'épreuve de stabilité thermique peut compter deux tests, l'un **statique**, l'autre **dynamique**. Il est alors important que la contrainte thermique, à laquelle les éprouvettes ont été soumises lors de leur fabrication, ait toujours été la même.

4.2.1 Test thermique statique

4.2.1.1 Test thermique en présence d'air

Des feuilles calandrées sont fabriquées sur un mélangeur à cylindres avec les composants de la formule à tester, en veillant à ce que la durée de la contrainte thermique à laquelle elles sont soumises ne varie absolument pas de l'une à l'autre, afin que les stabilités thermiques soient ensuite comparables. Des languettes sont alors découpées de ces feuilles, puis placées chacune entre 2 plaques de verre (1 mm d'épaisseur). L'ensemble est ensuite exposé, dans cette position, dans une étuve chauffée.

L'étuve est équipée d'un dispositif - qui tourne dans un plan vertical autour de deux axes horizontaux et parallèles- et sur lequel sont fixées des nacelles. C'est dans ces nacelles que l'on dépose les plaques de verre avec leurs éprouvettes, dont on est ainsi certain qu'elles seront toutes exposées de la même manière aux températures qui règnent dans l'étuve.

A des intervalles de temps déterminés, par exemple toutes les 10 ou 15 minutes, une éprouvette est enlevée de l'étuve pour apprécier visuellement sa stabilité thermique.

2.1.2 Test thermique sous vide

Lors du test en étuve décrit précédemment, l'oxygène de l'air agit aussi, comme c'est le cas dans la pratique lors du procédé par enduction et par calandrage.

Au cours de l'épreuve de stabilité thermique dans une presse à étages, l'influence de l'oxygène de l'air n'intervient par contre guère. Ce genre d'épreuve permet donc de faire des déductions sur la contrainte thermique, telle qu'elle se manifeste lors de l'extrusion et du moulage par injection.

On emploie une presse hydraulique à étages, munie de plaques (200 x 200 mm) qui peuvent être chauffées électriquement et refroidies à l'eau. Des éprouvettes sont découpées dans les feuilles calandrées, puis placées sur des plaques chromées, et déposées ainsi dans la presse, où elles sont soumises à la contrainte thermique pendant des temps variables. On procède ensuite à l'appréciation visuelle. Une épaisseur constante des plaques de la presse est obtenue par emploi de cadres.

4.2.2 Test thermique dynamique

4.2.2.1 Test de durée sur mélangeur à cylindres

Lors du test dynamique, des forces de cisaillement s'exercent, et s'ajoutent à la contrainte thermique. Le composant est plastifié dans le mélangeur à cylindres pendant 5 min à température constante, puis l'intervalle entre les rouleaux est réglé de telle sorte que la matière qui y passe fasse un « bourrelet » de $8 \div 10$ mm de diamètre, à des intervalles de temps déterminés, par exemple toutes les 5 min, des éprouvettes sont découpées au milieu de la feuille (car les conditions de travail y sont constantes), puis examinées visuellement.

4.2.2.1 Test au plastographe

Dans l'industrie des matières plastiques, la rhéométrie revêt une importance toujours croissante pour l'ingénieur et le façonnier.

Le plastographe de Brabender est un rhéomètre comportant un couple de torsion, à l'aide duquel on peut mesurer la fluidité et la stabilité thermique dynamique des matières plastiques à l'état fondu [51].

Le résultat fourni par le rhéocord se présente sous forme de rhéogrammes dont on peut déduire les caractéristiques de production telles que :

- la viscosité dynamique en fonction de la contrainte de cisaillement.
- le comportement à la fusion dans l'extrudeuse.
- l'influence d'additifs.
- le comportement aux sollicitations en température et en cisaillement.

Notre étude a été effectuée à l'aide d'un rhéocord (plastographe) de Brabender qui se trouve à l'unité de Skikda. Mais il existe d'autre type de rhéocord plus modern.

L'appareil de base rhéocord (figure 19) comporte tous les éléments d'un rhéomètre à couple de torsion qui sont nécessaires pour entraîner les dispositifs raccordés et assurer la mesure du couple. Les malaxeurs sont utilisés pour tester, dans les conditions de production, des procédés comme le mélange et la plastification des polymères, produits chimiques, céramiques, pigments.

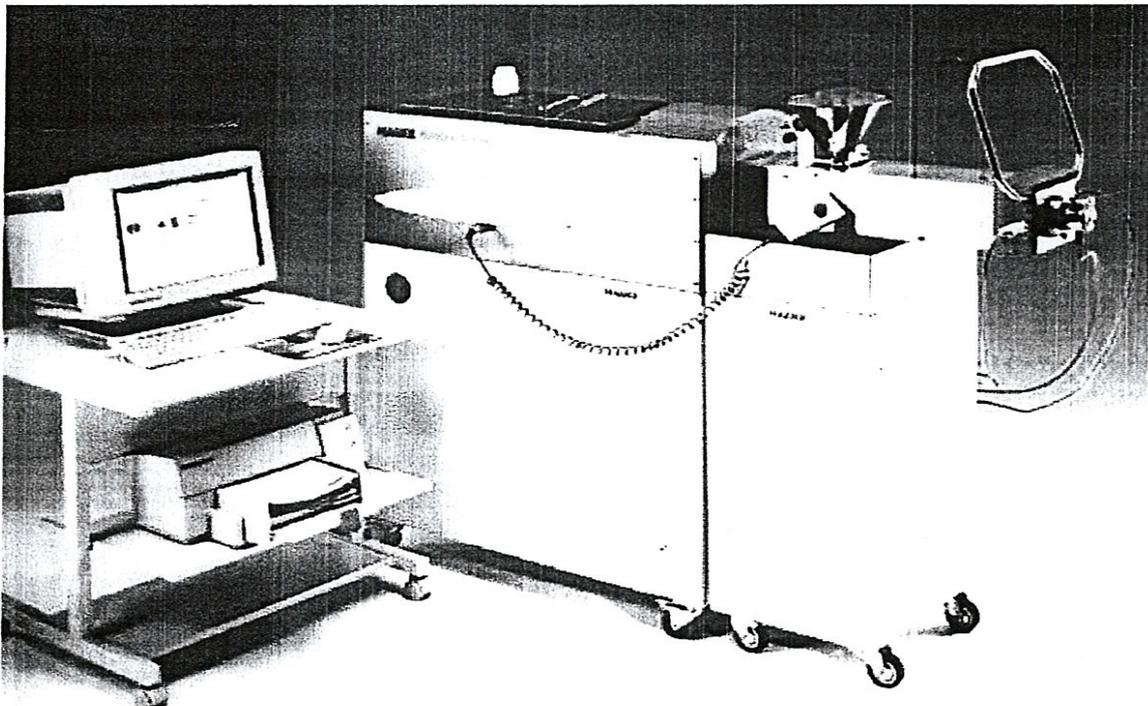


Fig.19 Rhéocord de HAAKE

4.3 Essai au RHEOCORD (plastographe)

La Rhéométrie à couple de torsion sert à évaluer les propriétés des polyoléfines, styrènes, acryliques, polycarbonates, polychlorure de vinyle, polyuréthanes, ... etc.

4.3.1 Définition

Le plastographe est un rhéomètre à couple de torsion utilisé depuis plusieurs années pour l'étude du comportement rhéologique des polymères fondus dans des conditions variées.

Quoique les données de l'appareil soient purement empiriques, la littérature renseigne sur diverses tentatives récentes de conversion des mesures expérimentales en unité rhéologiques fondamentales.

4.3.2 Le but

Les essais ont été réalisés sur un Rhéocord dans le but de :

- Saisir et évaluer les propriétés des matières de transformations.
- Extraire des résultats en vue d'améliorer et de contrôler la qualité.

Cet appareil est surtout utilisé pour le P. V. C et pour d'autres résines.

4.3.3 Principes

L'appareil consiste essentiellement en un moteur à vitesse variable à rotation libre autour de son arbre, de sorte qu'il soulève un levier attaché à un dynamomètre.

Plus le couple sur le moteur augmente, plus le levier se lève. La mesure du couple est directement enregistrée sur papier par couplage mécanique avec le dynamomètre (Fig. 19).

Schéma 1

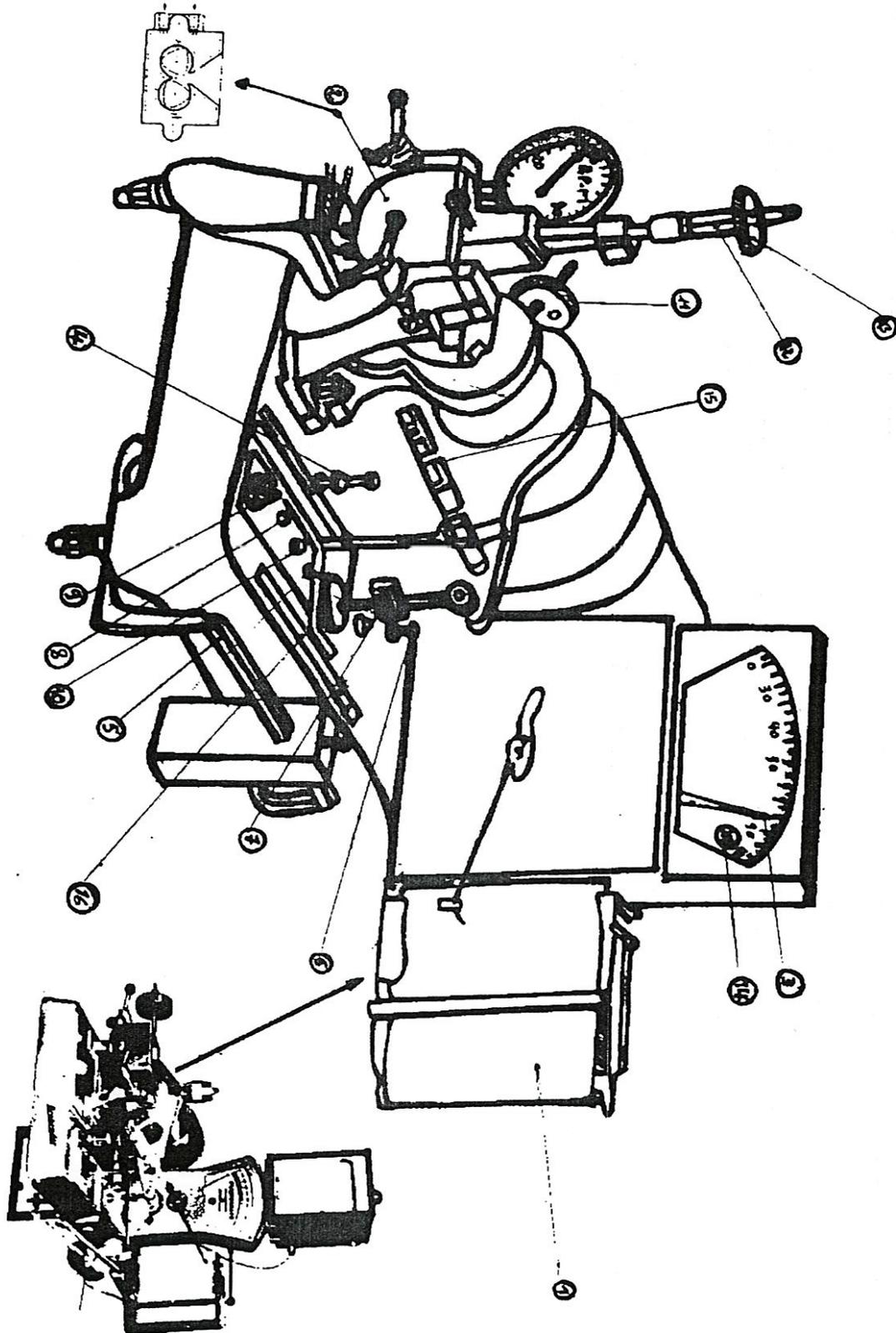


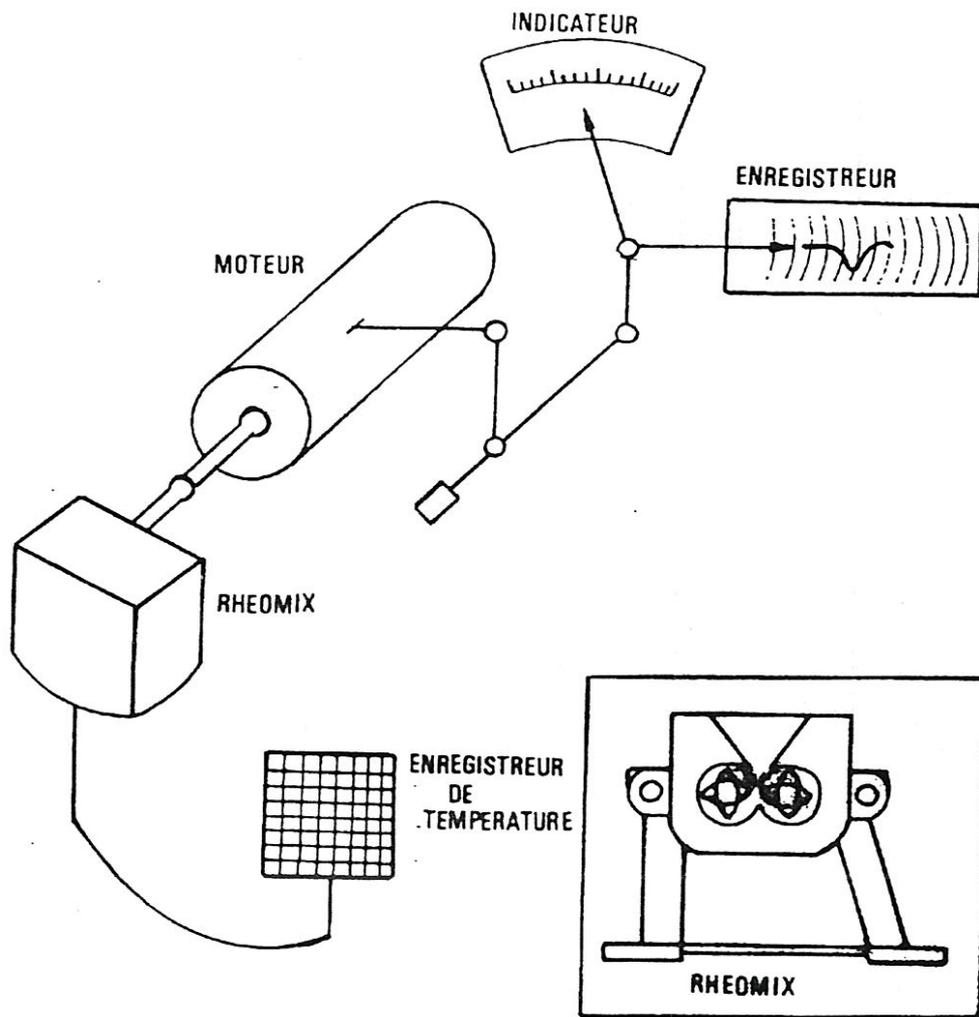
Schéma 2

Fig.20 Schéma de fonctionnement du rhéocord

FICHE EXPLICATIVE

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1. Papier enregistreur | 10. Bouton marche |
| 2. Rhéomix | 11. Balance du poids pour réglage du 0 |
| 3. Aiguille | 12. Plongeur |
| 4. Bouton réglage à 100 | 13. Contre poids |
| 5. Contre poids | 14. Réglage d'échelle |
| 6. Réglage de 0 | 15. Position de sensibilité |
| 7. Réglage de sensibilité | 16. Positions des poids |
| 8. Bouton arrêt | |
| 9. Réglage de la vitesse du moteur | |

4.3.4 Spécification de l'équipementsRHECORD type M (*M.P.L 300 type 150*)

Couple Max 20 000 mg.

Rotation Max 150 r.p.m.

▪ Spécification du RHEOMIX

Type Rhéomix	Type rotor	Capacité bol	Usage princ	Temp. max
600	Galet	65 cc	Malaxage	400°C
400	Sigma	650 cc	Mélange	150°C

▪ Spécification de la position du bras et position de pré charge

Position du bras	PRELOAD Position (position de pré charge) (g.m)										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
2	0	167	333	500	667	833	1000	1167	1333	1500	1665
3	0	250	500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
4	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
5	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000

▪ Spécification de la gamme d'échelle

Position du bras	Position	Sensibilité
	Gamme d'échelle x1	Gamme d'échelle x5
1	200	1000
2	333	1665
3	500	2500
4	1000	5000
5	2000	10000

4.3.5 Principaux points à évaluer

1. Vitesse de gélification.
2. Nature de glissement.
3. Viscosité de la résine fondue (melt viscosity).
4. Stabilité à la chaleur.
5. Mélange à sec.

▪ **Mode d'évaluation**

Il consiste à évaluer les propriétés caractérisant les matières à transformer de la manière suivante :

a. Malaxer les matières de transformation et enregistrer successivement la valeur de résistance (le couple) et la température des matières à transformer (T °C résine). Saisir et évaluer la vitesse de gélification, la nature de glissement de la stabilité thermique.

b. Saisir la vitesse d'absorption des liquides (plastifiant..) par la lecture de la valeur du couple. Cet essai est appelé essai de mélange à sec.

▪ **Vitesse de gélification**

La gélification est le temps mis par l'intervalle de temps entre la fin d'introduction du mélange et le moment où tout le mélange est fondu en une masse plastique homogène.

Les éléments qui influent sur la vitesse de gélification sont en général :

- La résine
- Les plastifiants.
- Les stabilisants.

Une résine ayant un temps de gélification très court est facilement transformable (extrusion, calandrage...), et évite l'apparition de défauts sur le produit fini tels que : yeux de poissons... etc., elle peut être considérée comme étant une bonne résine, possédant une grande porosité.

▪ **Nature de glissement**

La nature de glissement est évaluée par la valeur du couple stationnaire. Si la valeur du couple stationnaire est élevée cela signifie que la nature de glissement est mauvaise.

Autrement dit la chaleur émise par le frottement de la résine contre la paroi et celle de la résine (déchirement et friction des résines durant le malaxage) est très importante, elle exerce une influence néfaste sur l'extrusion (risque de décomposition de la matière durant sa mise en œuvre).

L'évaluation de la nature de glissement doit être faite par le rapport entre la nature de glissement de la qualité d'extrusion ; par exemple si la nature de glissement est trop bonne (excès de lubrifiant), le glissement se produit dans le cylindre de l'extrudeuse ceci implique une diminution de l'extrudât. Pour remédier à ce problème, il faut choisir des lubrifiants adéquats. [51]

- viscosité

La viscosité de la résine fondue est évaluée par la valeur du couple stationnaire, de la même manière que la nature de glissement.

Si la valeur du couple stationnaire est grande, la viscosité est élevée. En général le rapport de viscosité de la résine fondue est remplacé par celui du couple stationnaire.

Sur le mélange dont la viscosité est élevée, la qualité de l'extrusion est peu abondante.

La viscosité de la résine fondue varie selon l'espèce de résine, celle de l'additif et de la qualité de celui ci.

- Stabilité à la chaleur

La stabilité à la chaleur est évaluée par le temps demandé (temps de démarrage de l'appareil jusqu'au point final de la valeur de couple stationnaire). Plus ce temps est grand, mieux sera la stabilité à la chaleur.

Le mélange qui a une bonne stabilité thermique nous permet de travailler en toute sécurité en utilisant un équipement de transformation qui est l'extrudeuse et en général le processus de vieillissement des produits transformés serait très lent. L'essai de stabilité à la chaleur par le malaxage (plastographe) est appelé « essai dynamique » de stabilité à la chaleur. (Fig.21)

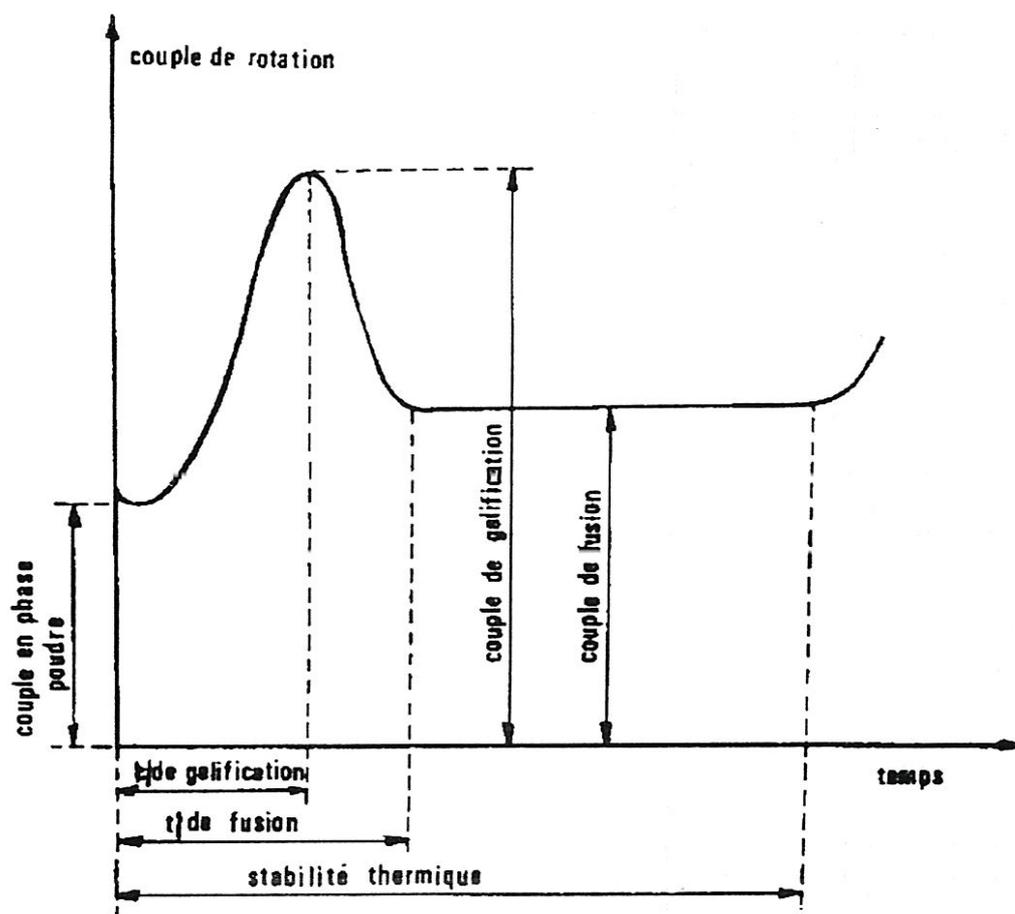


Fig.21 Courbe enregistrée par le plastographe

4.3.6 Manipulation

1. Alimenter l'appareil du tableau de commande.
2. Installer le type de Rhéomix suivant l'analyse à effectuer.
3. Installer les papiers d'enregistrement (du couple et de T°).
4. Fixer les T° suivant l'essai.
5. Mettre les différentes zones du Rhéomix.
6. Mettre le refroidisseur en marche (bouton « cool ») 2^{ème} zone.
7. Ouvrir la vanne d'arrivée d'air.
8. Fixer la gamme d'échelle :
 - le bras de sensibilité
 - le contre poids (pré charge).
9. Régler la valeur du couple à 100 sur le cordon du Rhéocord (par la vis de réglage 100, dépassant légèrement la valeur 100).

10. Régler la valeur du couple à zéro sur le cordon du Rhéocord (par la vis de réglage 3, dépassant légèrement la valeur 0).
11. Régler la plume d'enregistrement du couple sur 0.
12. Une fois la température atteinte, 5min après, appuyer sur le bouton « start » du démarrage du moteur.

4.3.7 Modes opératoires

- Essai de malaxage

1. Charger l'échantillon dans le Rhéomix type 600.
2. Démarrer le moteur.
3. A l'aide de la manivelle, faire descendre le plongeur (5kg).
4. Arrêter l'appareil (par le bouton stop).
5. pour le PVC rigide, attendre 3 min de pré chauffage.
6. pour le pvc souple, aucun pré chauffage.
7. Augmenter la vitesse du rotor à 50 r.p.m.
8. Mettre l'enregistreur en marche (Rhéocord et Rhéocorder).
9. Une fois l'analyse terminée, récupérer les graphes, et déterminer les différents points d'essai de malaxage.

4.3.8 Mode d'essai pour P.V.C rigide

Pour réaliser les essais d'évaluation de la vitesse de gélification, de la nature de glissement et la stabilité à la chaleur on procède de la manière suivante :

1. Installer le papier sur l'enregistreur du couple et celui de la température de la résine.
2. Installer les rotors dans le RHEOCORD.
3. Afficher la consigne de la température à 200°C.
4. Mettre en service les systèmes de chauffage et de contrôle de température.
5. Purger et connecter le tube d'arrivée d'air de refroidissement.
6. Effectuer le réglage des bornes (sup et inf) de l'aiguille de l'échelle.
7. Régler la vitesse du moteur à 50 r.p.m

8. Charger 65g d'échantillon dans la fente du Rhéocord.
9. Appuyer avec force sur le plongeur et le poids de 5 kg pour le faire descendre jusqu'à ce que l'aiguille de l'enregistreur atteigne les 100 %.
10. Démarrer l'enregistreur de traçage du pic et celui d'affichage de température.
11. Pousser l'essai jusqu'à dégradation de l'échantillon.
12. arrêter l'équipement et procéder à son nettoyage.

Tableau 5 Mode d'essai pour plusieurs type de P.V.C

Exemple de mélange	Points d'essais.	T ^{re} °c	Vitesse (r.p.m)	Quantité d'échantillon n (g)	Type de Rhéomix	Echelles.
Mélange rigide P.V.C -100g TS -2g Ba-St-1g	Nature de glissement Vitesse de gélification Stabilité à la chaleur Fusion, couple	200	50	55	600	Gamme x5 Sensibilité 4 Préchauffage 0
Mélange à sec P.V.C -200g TS -6g. DBI -2g. DOP -100g.	Temps d'absorption Couple d'absorption T ^{re} d'absorption	90	100	208	400	Gamme x1 Sensibilité 1 Préchauffage 3
Mélange souple	Nature de glissement Vitesse de gélification Stabilité à la chaleur Fusion, couple	150	50	50	600	Gamme x5 Sensibilité 1 Préchauffage 0

4.4 Préparation Des Formulation Et Des Essais De Contrôles

4.4.1 Mélangeage

La nécessité d'ajouter à la résine de P.V.C des additifs pour pouvoir la transformer sans la dégrader (stabilité thermique, chimique), nous oblige à utiliser des mélangeurs qui ont pour but de disperser, mélanger plusieurs matières (le plus souvent en poudre).il existe plusieurs sortes de mélangeurs tels que :

- Mélangeurs de type BOMBARY
- Mélangeurs de type V
- Mélangeurs de type RUBAN
- Mélangeurs à grande vitesse HUNCHEL

Le mélangeur de type BOMBARY est le mélangeur qui présente la particularité de disperser plusieurs matières ensemble avec une courte durée d'agitation à grande vitesse.

4.4.2 Les stabilisants

1-Stabilisants à base de Plomb (stéarate de Plomb) et à base de baryum (stéarate de baryum)

2-Stabilisants à base d'étain : a - MARK T4

b- MARK T17

c- MARK T22

4.4.3 Fiche technique pour produits utilises

<u>P.V.C GRADE 4000 M</u>

- **Nature :**
Poly chlorure de vinyle sous forme de poudre blanche.
- **Applications :**

Le P.V.C 4000 M est utilisé pour la fabrication des articles suivants :

Films, feuilles, cuir artificiel, articles moules, isolation électrique, tuyaux et raccords, plaques diverses (ameublements, vaisselle, fiches électriques).

STEARATE DE PLOMB NEUTRE

- **Caractéristiques :**

-% passage au tamis ASTM 100.....	supérieur à 99%
-% de métal.....	27.5 à 28
-% sels solubles	inférieur à 1
-% acide gras libres.....	inférieur à 1.5
-Point de ramollissement.....	105 à 110°C
-Densité apparente.....	0.35 à 0.45

- **Applications :**

Ce produit est particulièrement recommandé comme lubrifiant et comme costabilisant du chlorure de polyvinyle. Il ne peut être utilisé que dans les mélanges opaques. Ses propriétés stabilisantes ne permettent généralement pas de l'employer seul.

- **Associations :**

Il est tout particulièrement indiqué de l'utiliser conjointement avec du :

- Stéarate de Plomb dibasique STAVINOR D.B 30
- Sulfate de Plomb tribasique STAVINOR D.P 10

- **Formule type :**

- Résine.....	100 %
- STAVINOR PBH.....	0.3 à 0.5 %
- STAVINOR D.B 30.....	0.6 à 0.8 %
- STAVINOR D.P 10.....	1.1 à 1.2 %

STEARATE DE BARYUM

- **Aspect :**
Poudre fine blanche
- **Propriétés :**
C'est un stabilisant des polymères chlorés.
- **L'utilisation :**

Le stéarate de baryum est recommandé pour stabiliser les acéto-chlorures de vinyle. Il augmente la tenue en chaleur des sels de cadmium et de zinc.
- **Dose d'utilisation :**
 - Résine.....100 %
 - Stéarate de baryum..... 2 à 3 %
- **Spécification :**
 - Point de ramollissement240 à 260°C
 - Acide gras libre..... ≤ 1.5%
 - % de baryum.....10.7 à 21
- **Conservation :**
 - 1 an Minimum

MARK T4 M

▪ **Nature et aspect :**

MARK T4 M est un stabilisant liquide à base d'esters de l'acide maléique de dibutyl-étain, exempt de soufre.

▪ **Utilisation :**

MARK T4 se range parmi les produits les plus efficaces du groupe des carboxylates d'étain. Il confère une résistance à la lumière très élevée aux articles de P.V.C plastifié ou rigide. Lorsque on choisit une résine appropriée, il est possible de fabriquer des produits à transparence très élevée.

MARK T4 est principalement employé pour la transformation du P.V.C plastifié où contrairement aux stabilisants à base de baryum, cadmium. D'autres avantages consistent, dans la tenue absolue à la coloration des produits ainsi stabilisés, même au cours d'un stockage prolongé à la chaleur.

▪ **Dose d'emploi :**

Pour la transformation du P.V.C rigide, la dose d'emploi se situe entre 1.5 et 2.5%. Tandis que pour la transformation du P.V.C plastifié 0.6 à 1.5 % suffisent.

▪ **Combinaison :**

Outre une éventuelle combinaison avec des stabilisants à base de mercaptide d'étain destinée à améliorer l'efficacité thermostabilisante, nous préconisons l'addition de TINUVIN.320 pour l'amélioration de la stabilité à la lumière, les plastifiants époxydés n'apportent pas d'amélioration notable à la stabilité à la chaleur.

▪ **Lubrifiants :**

MARK T4 ne possède pas d'action lubrifiante, pour cette raison il est indispensable d'ajouter un lubrifiant du groupe IRGAWAX

Densité à 20°C : 1.22 ± 0.02

n_D^{20} : 1.490 ± 0.005

MARK T22 MOK**▪ Nature et aspect :**

L'irgastab MARK T22 M est un composé concentré liquide de mercaptide de dibutyl-étain.

▪ Utilisation :

L'irgastab T22 M est un stabilisant très efficace dans l'ensemble du domaine de la mise en œuvre du P.V.C rigide.

Il confère une thermostabilité très élevée aux homopolymères, aux copolymères, aux polymères greffés ainsi qu'aux composants contenant des agents modifiants.

En outre il permet la fabrication de produits finis d'une excellente transparence. Son efficacité nettement plus élevée que celle du MARK 17 M permet de l'utiliser à des doses plus faibles, ce qui a une influence positive sur les propriétés mécaniques et le point de ramollissement.

▪ Dose d'emploi :

Suivant la méthode et les conditions de la mise en œuvre, le MARK T22 M est utilisé à raison de 1.5 à 2.5 %

▪ Combinaison :

L'addition de REOPLAST 39 améliore, outre la résistance à la lumière et à la chaleur, les conditions de mise en œuvre. Pour obtenir une stabilité à la lumière satisfaisante, il est nécessaire d'ajouter du TINUVIN320.

▪ Lubrifiants :

Le MARK T 22 M ne possède aucune action lubrifiante, il est nécessaire d'ajouter un lubrifiant IRGAWAX

Densité à 20°C : 1.13 ± 0.02

n_{Δ}^{20} : 1.500 ± 0.002

MARK 17 MOK**▪ Nature et aspect :**

Le MARK 17 MOK est un bis (iso-octyl-mercapto-acétate) di-n-octyl-étain.

C'est un stabilisant liquide.

▪ Utilisation :

Le MARK 17 MOK est utilisé pour la stabilisation de P.V.C rigide, cristal ou chloré, et il est recommandé pour la transformation par calandrage de feuilles, extrusion et moulage par injection et sur des unités de soufflage. Ce produit est efficace dans les homopolymères et les copolymères de P.V.C ainsi que dans les composants ou les polymères greffés contenant des additifs antichoc.

▪ Dose d'emploi :

Pour la fabrication de feuilles ou de bouteilles, on utilise 0.6 à 1.2 %, pour les articles transformés par extrusion ou moulage par injection, 1.0 à 1.5 %.

▪ Combinaison :

Afin de protéger les liquides contenus dans les récipients contre les effets négatifs des rayonnements solaires à ondes courtes, il est indispensable d'ajouter un absorbant UV très efficace, comme par exemple le TINUVIN P.

▪ Lubrifiants :

L'utilisation de lubrifiants au cours de la mise en œuvre est indispensable.

Densité à 20°C : 1.08 ± 0.02

n_D^{20} : 1.499 ± 0.002

MARK CH 55

- **Nature et aspect :**

MARK CH 55 est un organophosphite liquide du type d'un tri nonyl phényl phosphite.

- **Utilisation :**

MARK CH 55 n'est jamais utilisé seul, mais toujours en combinaison avec des stabilisants à base de métaux. Il améliore la couleur initiale et augmente la résistance à la lumière ainsi qu'aux intempéries. Dans le P.V.C plastifié, il se produit en outre une sensible augmentation de la stabilité à la chaleur.

MARK CH 55 est combiné avec les stabilisants à base de baryum, cadmium et en particulier avec les stabilisants non toxiques à base de calcium-Zinc dans une proportion de 3 :1 jusqu'à 4 :1 de stabilisant / costabilisant

- **Dose d'emploi :**

La dose d'emploi maximale pour le secteur de l'emballage des entrées alimentaires est limitée par la législation en vigueur en Allemagne fédérale à 1%, en général on ne dépasse pas des concentrations de 0.5%

- **Lubrifiants :**

Les caractéristiques de lubrification du composant sont déterminées par le stabilisant à base de métaux employé les phosphites n'ont aucune influence.

Densité à 20°C : 0.98 ± 0.01

n_D^{20} : 1.528 ± 0.001

Les expériences des essais dynamiques ont été faite par l'appareil du Rhéocord, sur des différentes formulations. Ces formulations sont préparées avec le mélange du P.V.C 4000 M avec des différents stabilisants thermiques, on obtient à la fin une résine prête pour l'étudier sur le Rhéocord.

3 Formulation de base

On prend comme formulation de référence, la formulation de base, c'est pour cette raison qu'on fait notre critique à base de la formulation de base.

Matières	Composants	nom	% massique	Quantité
P.V.C Stabilisants	K65-67	4000 M	100	200
	Stéarate Ba	St -Ba	2	4
	Stéarate de Pb	St - Pb	2	4
	Chelatant	MARK CH -55	1	2

Les conditions de travail

T = 180°C vitesse = 50 tr/min

Position du bras du rhéocord = 4

Position de sensibilité du rhéocord = 0

Poids de la résine m à mettre au Rhéomix = 65 g

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau N°6

Tableau 6 Variation du couple de rotation (stéarate de plomb + stéarate de Baryum) en fonction du temps

Stabilisant		% massique = 3.81		
		p.g	p.f	Stab.
Stéarate Pb + stéarate Ba	Le temps	3 min 45 s	7 min	—
	Le couple stationnaire	1820	1730	—

p.g : point de gélification

p.f : point de fusion

Stab. : Stabilité

4-Substitution des stabilisants utilisés :

Avec un % massique = 3.81 on a fait 3 expériences :

Expérience 1 :

Matières	nom	% massique	Quantité
P.V.C	4000M	100	200
Stabilisants	T22 M	4	8
	CH 55	1	2

Expérience 2 :

Matières	nom	% massique	Quantité
P.V.C	4000M	100	200
Stabilisants	MARK T4	4	8
	CH 55	1	2

Expérience 3 :

Matières	nom	% massique	Quantité
P.V.C	4000M	100	200
Stabilisants	T 17 MOK	4	8
	CH 55	1	2

Avec un% massique =1.46 on a fait 3 autres expériences :

Expérience 1 :

Matières	nom	% massique	Quantité
P.V.C	4000M	100	200
Stabilisants	T22 M	1.5	3
	CH 55	1	2

Expérience 2 :

Matières	nom	% massique	Quantité
P.V.C	4000M	100	200
Stabilisants	T 17 MOK	1.5	3
	CH 55	1	2

Expérience 3 :

Matières	nom	% massique	Quantité
P.V.C	4000M	100	200
Stabilisants	MARK T4	1.5	3
	CH 55	1	2

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau N° 7

Les figures 22, 23, 24 et 25 représentent la variation du couple de rotation en fonction du temps enregistré par le plastographe.

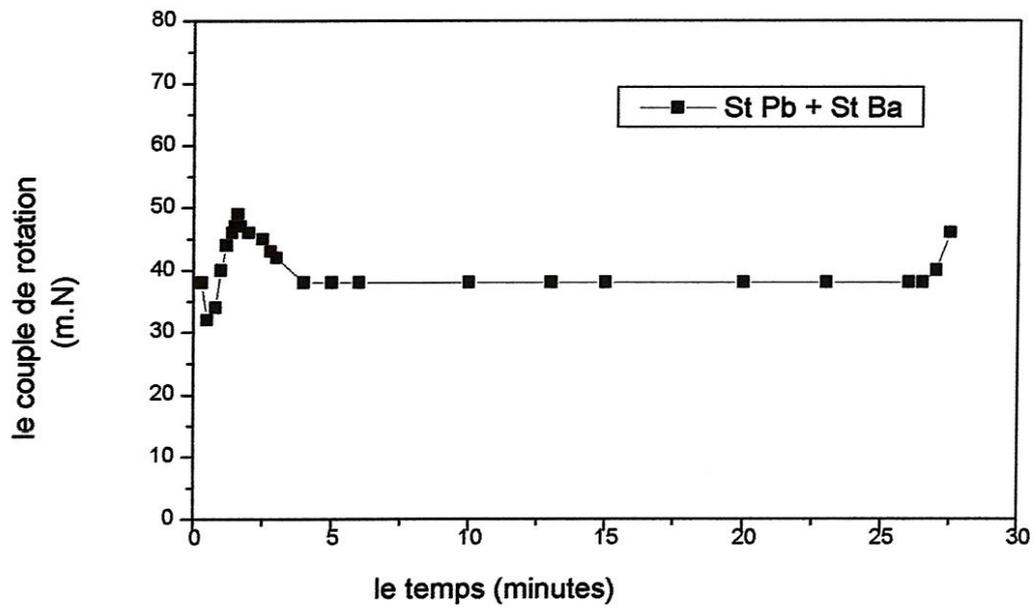


Fig.22 Formulation type stabilisateur : Stéarate de Plomb + Stéarate de Baryum avec % massique = 3.81

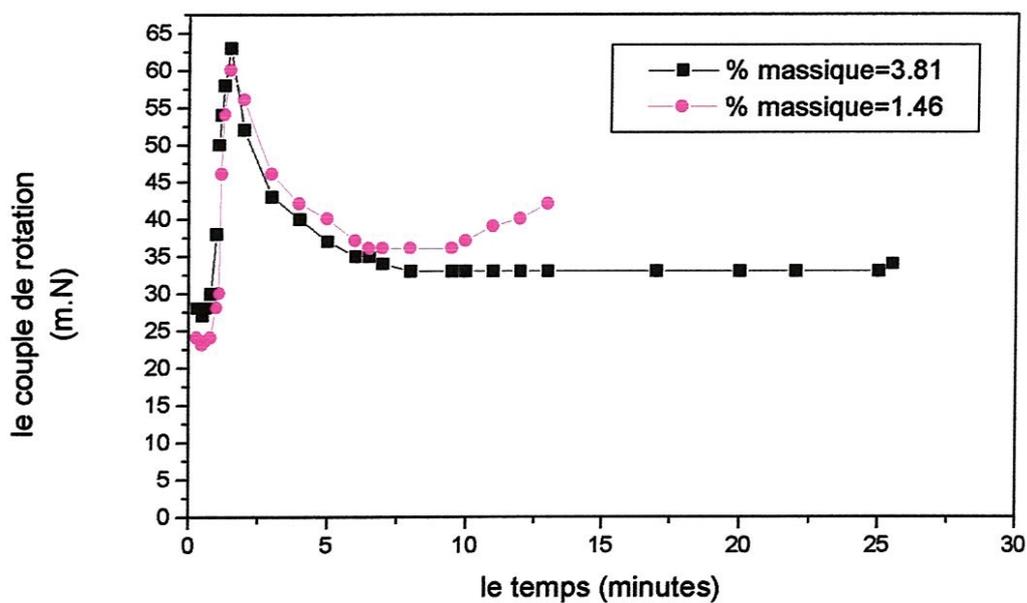


Fig.23 Formulation stabilisée par MARK T4 avec % massique = 3.81 et 1.46

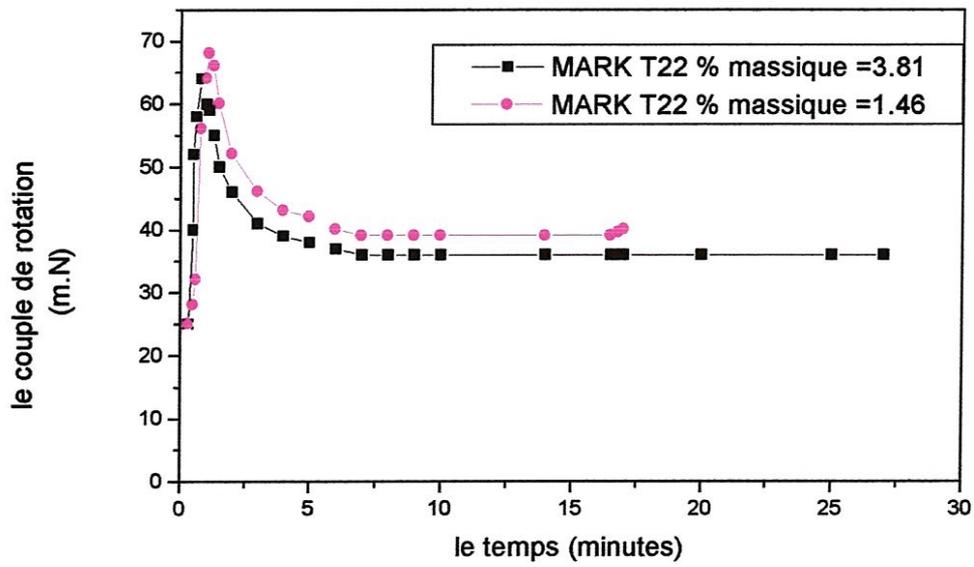


Fig.24 Formulation stabilisée par MARK T22 avec % massique = 3.81 et 1.46

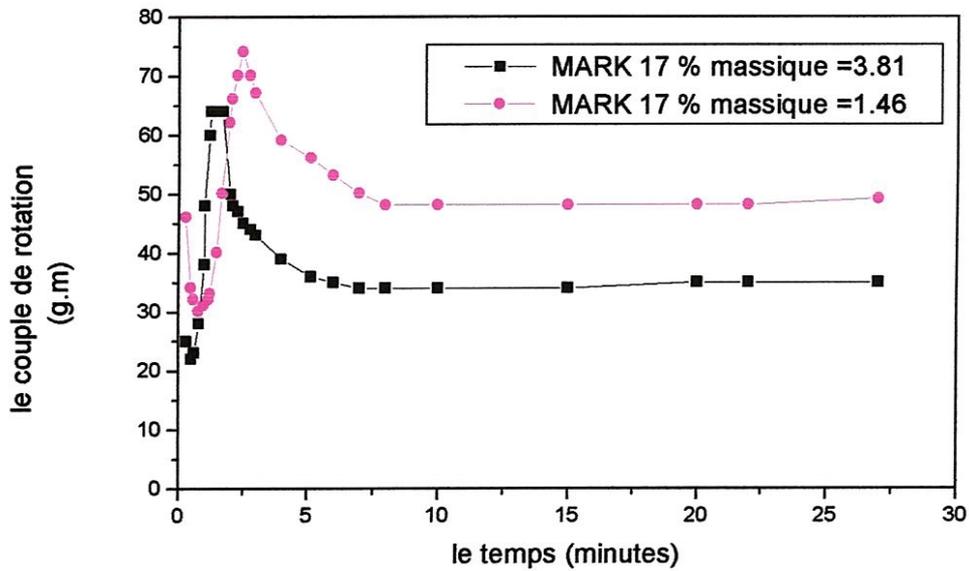


Fig.25 Formulation stabilisée par MARK T17 avec % massique = 3.81 et 1.46

Tableau 7 Variation du couple de rotation (Stabilisateurs MARK T4+ MARK T22 + MARK T17) en fonction du temps

stabilisants		% massique =3.81			% massique =1.46		
		p.g	p.f	Stab.	p.g	p.f	Stab.
MARK T4	Le temps	1 min30s	6 min	25min30s	1 min40s	6min30s	9min30s
	Le couple stationnaire	3200	1900	1700	3300	1800	1750
MARK T22	Le temps	45 s	6 min	> 30 min	1min20s	6 min	16min30s
	Le couple stationnaire	3200	1800	1800	3400	2000	1900
MARK T17	Le temps	1 min25s	5min15s	25min	2 min30S	6 min	22 min
	Le couple stationnaire	3200	1800	1700	3700	2600	2400

4.5 Discussions

Avec un pourcentage % massique =3.81, trois (3) expériences ont été effectuées avec trois stabilisateurs de même famille le MARK T4, le MARK T22 et le MARK T17. On remarque que les temps de gélifications pour les trois stabilisateurs sont respectivement 1 min 30 s, 0 min 45 s et 1min 25s. Les temps de stabilisations sont bons pour les trois stabilisateurs respectivement 25 min 30 s, > 30 min et enfin 25 min.

A travers le temps de gélification le MARK T22 a donné un temps de gélification très réduit (45 secondes), nous pouvons dire que le MARK T22 est le meilleur stabilisateur par rapport au MARK T4 et MARK T17, ceci provient de la facilité de la transformation de la formulation et évite les contraintes de dégradation au cours de l'extrusion.

Pour une raison économique et à cause du prix très élevé des stabilisateurs à base d'étain, nous avons diminué le pourcentage jusqu'à 1.46%

Compte tenu du temps de stabilité obtenu avec ces stabilisateurs, il est bon de signaler qu'au cours de la transformation, le temps de séjour critique est environ 10 minutes pour exécuter cette formulation.

On remarque qu'avec le MARK T4, nous nous sommes pas en sécurité puisqu'il donne un temps de stabilité < 10 min. Il nous reste à comparer le MARK T22 et le MARK T17.

Le stabilisateur MARK T22 a donné un temps de stabilité de 16 minutes 30 secondes, un temps de gélification réduit 1 min 20s et un couple de gélification qui est mieux 2000 m.g

Le MARK T17 a donné un temps de stabilité important 22 min un temps de gélification de 2 min 30 s et un couple de gélification de 2600 m.g

Compte tenu de ces résultats le stabilisant MARK T 22 M a donné deux paramètres meilleurs (le temps de gélification et le couple stationnaire) que le MARK T17 qui a donné un seul paramètre satisfaisant (le temps de stabilité).

Nous optons alors pour le MARK T22 M qui donne un temps réduit de gélification de 1 min 20 s car le dernier est un facteur important pour la mise en œuvre des formulations plastiques.

Chapitre 5

Méthodes de Caractérisations

5.1 Introduction sur l'infrarouge:

La spectroscopie infrarouge relève du domaine de la science expérimentale. Elle est souvent utilisée comme méthode d'analyse de routine car il s'agit d'une méthode rapide avec des techniques d'échantillonnage faciles à manipuler.

La spectroscopie infrarouge est la plus rapide et la plus simple des techniques spectroscopiques utilisées par les chimistes organiciens. Elle mesure simplement l'absorption I.R. par des composés organiques [52]. Elle permet d'effectuer des études qualitatives (nature des molécules) et quantitatives (concentration en polymère dans un mélange ou un copolymère, concentration en additif ou impureté dans le matériau).

5.1.1 Origine des spectres de vibration

Les molécules sont faites d'atomes associés les uns aux autres par des forces de valence. Ces atomes vibrent sous l'effet de l'énergie thermique. Chaque molécule donne ainsi une série de vibrations de résonance comparables aux modes de résonance des structures mécaniques. Ainsi lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un matériau, seules les fréquences correspondant aux modes de vibration moléculaire absorbent ce rayonnement et un graphique traçant l'intensité de rayonnement transmis en fonction de la fréquence montre des bandes d'absorption.

Comme outil d'élucidation de la structure des molécules, la spectroscopie infrarouge mérite qu'on comprenne les bases moléculaires qui la sous-tendent.

Comme on ne peut pas observer directement les vibrations moléculaires, on a besoin d'un modèle pour les décrire. On considère les noyaux des atomes comme étant des points masses et les forces qui les relie comme des ressorts qui obéissent à la loi de Hooke (fig.26).

Le mouvement de chaque atome est supposé être une simple harmonique. Malgré ces simplifications, un système à N atomes est capable d'avoir un très grand nombre de vibrations complexes.

Dans l'approximation harmonique, on devrait pouvoir résoudre les mouvements du système par le nombre de fréquences fondamentales de vibration ou modes normaux de vibration, c'est-à-dire, le nombre de degrés de liberté de vibration. Pour une molécule non linéaire six des degrés de liberté correspondent aux translations et aux rotations de la molécule dans son ensemble. Il reste $(3N - 6)$ vibrations et pour une molécule linéaire (2 degrés de liberté de rotation) il reste $(3N - 5)$ vibrations. [53]

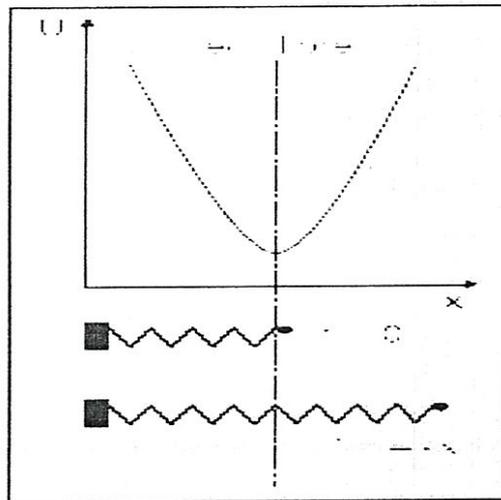


Fig.26 Schématisation des vibrations par un ressort qui obéit à la loi de Hooke

5.1.2 Fréquences infrarouge et structure moléculaire

Un spectre infrarouge est enregistré en nombres d'ondes ν , qui est le nombre d'ondes par cm.

La relation entre ν et la longueur d'onde λ est : $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\lambda} \text{ (\mu m)}$

L'énergie qui est absorbée par l'échantillon dans un spectromètre infrarouge se présente sous forme lumineuse. Il s'agit donc d'un rayonnement électromagnétique pour lequel, s'il est monochromatique, on a la relation :

$$E = h\nu$$

Avec $E \text{ (J)}$ énergie lumineuse,
 $h \text{ (J.s)}$ constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$),
 $\nu \text{ (s}^{-1}\text{)}$ fréquence de l'onde considérée. [54]

Le spectre d'absorption des polymères dans le domaine infrarouge de longueur d'onde comprise entre 2 et 50 μm (soit en nombre d'onde entre 5000 et 200 cm^{-1}) est un spectre de vibration. A chaque pic, bande ou épaulement, on peut attribuer un mode de vibration d'un groupe d'atome particulier. [55]

Les niveaux d'énergie vibrationnelle peuvent être calculés en utilisant la technique de l'analyse des coordonnées normales.

Si on prend pour modèle de la liaison chimique, les points masses liés par un ressort harmonique, la fréquence de vibration d'une liaison de valence (ou encore élongation : stretching) dans une molécule diatomique A-B (fig.27). [56]

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \left[k_f \frac{[M_A + M_B]}{M_A M_B} \right]^{1/2}$$

Où :

K_f est la constante de force ou rigidité de la liaison entre M_A et M_B .

M_A et M_B les masses des 2 atomes.

La constante de force est exprimée par :

$$K_f \cong N_b \left[\frac{X_A X_B}{d^2} \right]^{3/4}$$

N_b : ordre de la liaison

d : longueur de la liaison

X_A et X_B sont les électronégativités des atomes A et B.

Une augmentation de la constante de force k_f (rigidité de la liaison) entraîne une augmentation de la fréquence. C'est ce qui arrive par exemple quand on passe de l'ordre 1 à l'ordre 3, autrement dit d'une hybridation sp^3 à sp^2 puis sp .

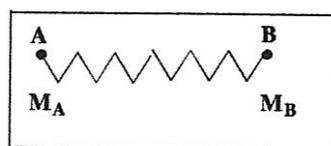


Fig. 27 Schématisation d'une liaison chimique A-B par un ressort de Hooke.

Les modes de vibrations dans une molécule :

- **Vibration d'allongement**

Lorsque deux atomes se rapprochent et s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

- **Vibration de déformation**

Lorsque les angles, entre les liaisons, sont modifiés.

Exemple : Modes vibrationnels du groupement méthylène (CH₂).

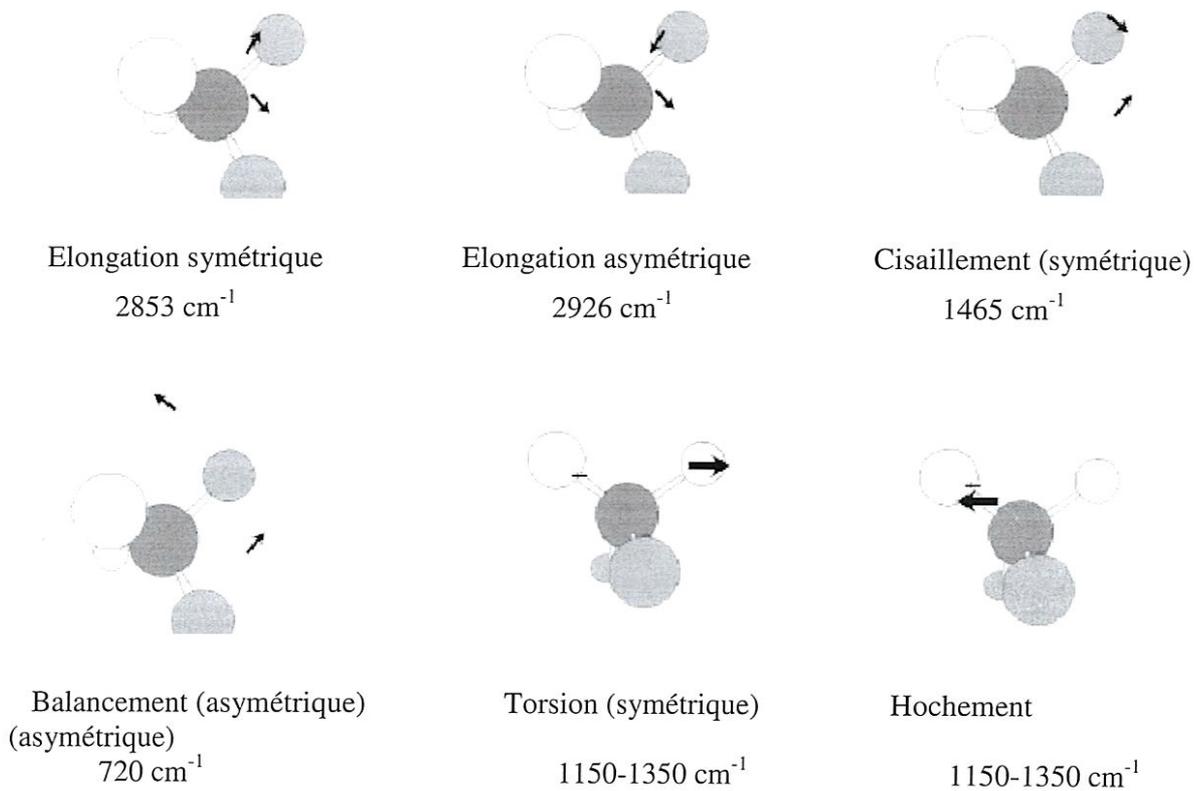


Fig.28 Modes vibrationnels

5.1.3 Aspect expérimental

Le spectromètre Spectrum One FT-IR de PerkinElmer est un instrument autonome à poser sur la surface de travail et qui offre les caractéristiques suivantes :

- Un large compartiment à échantillons que l'on peut purger. Le Spectrum One peut fonctionner en mode rapport, faisceau simple ou interférogramme.
- Un système optique qui nous permet de recueillir les données sur un éventail total de 7800 à 370 cm^{-1} (220 cm^{-1} avec le fractionneur de faisceau CsI) avec une résolution idéale de 0.5 cm^{-1} .
- Un détecteur à infrarouge central
- Un système électronique basé sur le processeur à signaux numériques.

5.1.3.1 Fonctionnement d'un Spectrum One FT-IR

La plupart des spectromètres infrarouge de laboratoire sont des spectromètres à Transformée de Fourier (ou FTIR). Dans ce paragraphe, nous allons voir le principe de fonctionnement des ces appareils.

- Le Spectrum One est connecté à un PC qui utilise le logiciel Spectrum, que ce soit directement ou à travers un réseau. Le logiciel Spectrum vous permet de contrôler le Spectrum One et de manipuler les spectres obtenus.
- Le faisceau infrarouge pénètre dans le compartiment par une ouverture située sur la gauche. Après avoir traversé l'échantillon, il entre dans la zone du détecteur par une ouverture sur la droite du compartiment.
- Les accessoires standards sont montés sur une plaque d'assise qui s'enclenche dans le connecteur situé sur la paroi arrière du compartiment. D'autres accessoires viennent se fixer à la glissière à échantillons ou sur la navette à échantillons
- La plaque d'assise standard est dotée d'un porte-échantillons fixé par une vis moletée.

5.1.3.2 Appareillage

Les éléments principaux d'un spectromètre IR à transformée de Fourier sont une source de rayonnement infrarouge, un système interférométrique, l'échantillon et un détecteur.

- La source

Le choix de la source dépend de la région infrarouge où l'on veut travailler. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région appelée *infrarouge moyen* c'est à dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . On utilise alors une source *Globalar* à base de carbure de silicium.

- L'interféromètre

Tous les appareils utilisent maintenant un interféromètre de Michelson. Il est constitué de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Un des miroirs est mobile alors que l'autre reste fixe. Les deux miroirs sont séparés par une séparatrice (lame semi-réfléchissante) inclinée de 45°.

Lorsque la radiation atteint la séparatrice (*beamsplitter* en anglais), 50% de la radiation est réfléchi sur le miroir fixe (1) et 50% est transmise (1'). Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis par les miroirs et repartent (2 et 2') vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent.

On a un phénomène d'interférence car on a une différence de chemin optique, donc une différence de phase entre les deux faisceaux.

Le faisceau résultant (50% de 2+2') traverse l'échantillon et atteint enfin le détecteur.

L'interféromètre de référence permet de déterminer avec une grande précision la position du miroir mobile. De la précision de cette mesure dépend la résolution de l'appareil :

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{1}{2\delta_{\max}}$$

- Le détecteur

Le détecteur le plus communément utilisé est le détecteur DTGS (Deutérium Tryglycine Sulfate) qui est un matériau pyroélectrique. Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité.

Pour atteindre une meilleure résolution on peut utiliser un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) qui nécessite un refroidissement à l'azote liquide. Ce détecteur procède par détection quantique.

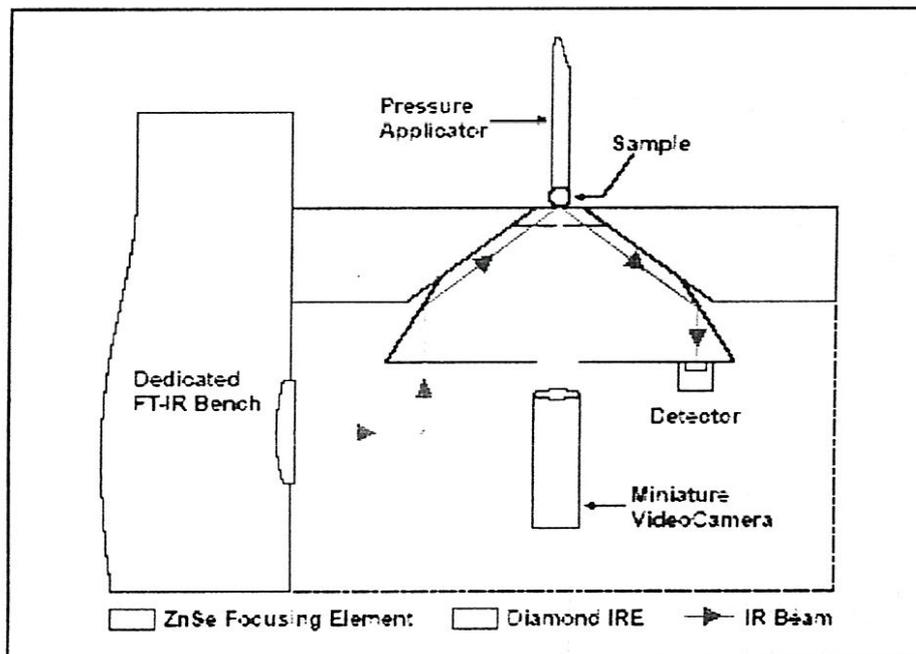


Fig.29 Principe du fonctionnement d'un spectromètre FTIR

- Analyse en transmission
- **Solide sous forme de poudre ou de cristaux** : broyage avec du KBr et analyse sous forme de pastilles.
- **Liquide** : analyse dans une cellule adaptée ou entre deux fenêtres de NaCl
- **Film** : passage du faisceau à travers le film
- **Gaz** : utilisation d'une cellule spéciale

- Analyse en réflexion

Dans le cas la spectroscopie FTIR-RAS, le film est déposé sur une surface réfléchissante. Le faisceau de lumière pénètre le film, une partie se réfléchit (I_1) sur la surface, une autre est absorbée. A la surface du miroir, la lumière est partiellement réfléchi vers le matériau et une partie de cette lumière ressort (I_2) et ainsi de suite. L'ensemble du processus permet l'analyse de l'échantillon sur une certaine profondeur qui est déterminée par l'angle d'incidence du rayonnement infrarouge.

5.1.3.3 Préparation de l'essai

- Avant tout essai, il faut étalonner l'appareil à l'aide d'une pastille de KBr (NaCl ou CsI). Cette pastille est réalisée à partir de poudre de KBr (préservée de l'humidité) que l'on presse aux environs de 1000 N, pression à laquelle le KBr se cristallise.
- Une fois l'appareil étalonné, on réduit le polymère sous forme de poudre, on en prélève quelques grammes pour les mélanger au KBr et ainsi faire une nouvelle pastille.
- Le spectre est représenté sur un graphe qui reporte la transmission ou l'absorption en fonction du nombre d'onde.
- Les liaisons présentes dans l'échantillon sont celles qui ont absorbées le rayon. Elles sont reconnaissables à l'aide d'un tableau représentant les types de liaisons avec leur nombre d'onde.

5.1.4 Caractérisation des produits par I.R

La caractérisation des produits a été effectuée sur un Spectromètre FT-IR . La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} , l'acquisition se fait sur 10 scans. Les données ont été traitées avec le logiciel Perkin Elmer.

Essai 1

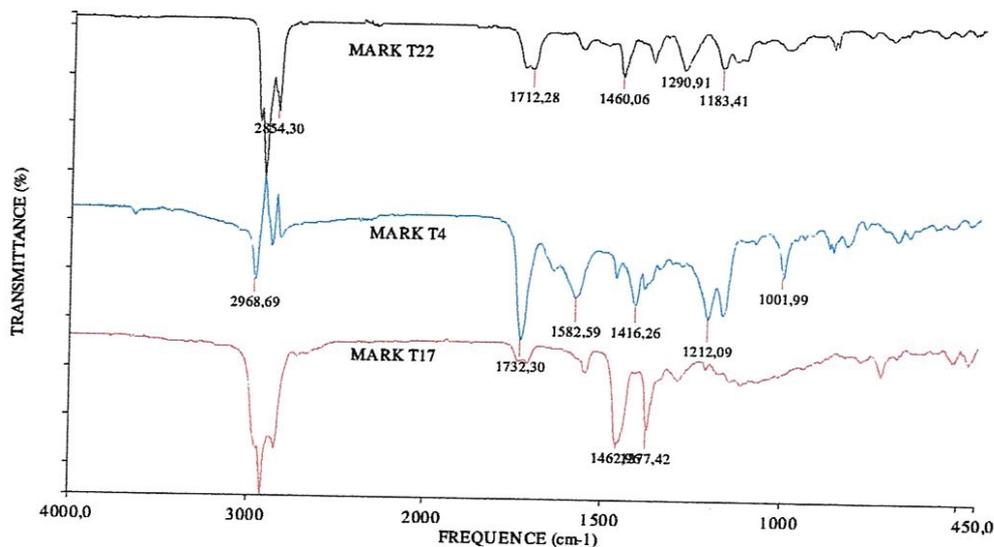


Fig. 30 Spectre FT-IR des Stabilisants (MARK T22+MARKT4+MARKT17)

Spectre du MARK T17

La Vibration d'élongation de la liaison symétrique C-H à 2929 cm^{-1} .

La bande des mercaptans apparaît à 2600 cm^{-1} . Il existe une bande C=O élongation Forte à 1732 cm^{-1} .

À 1600 cm^{-1} une bande C=C élongation.

On observe une bande d'absorption C-O élongation à 1200 cm^{-1}

Spectre du MARK T 4 :

Une bande C-H élongation forte à 2968 cm^{-1} .

Une forte absorption C= O à 1732 cm^{-1} .

Il existe C=C élongation à 1582 cm^{-1}

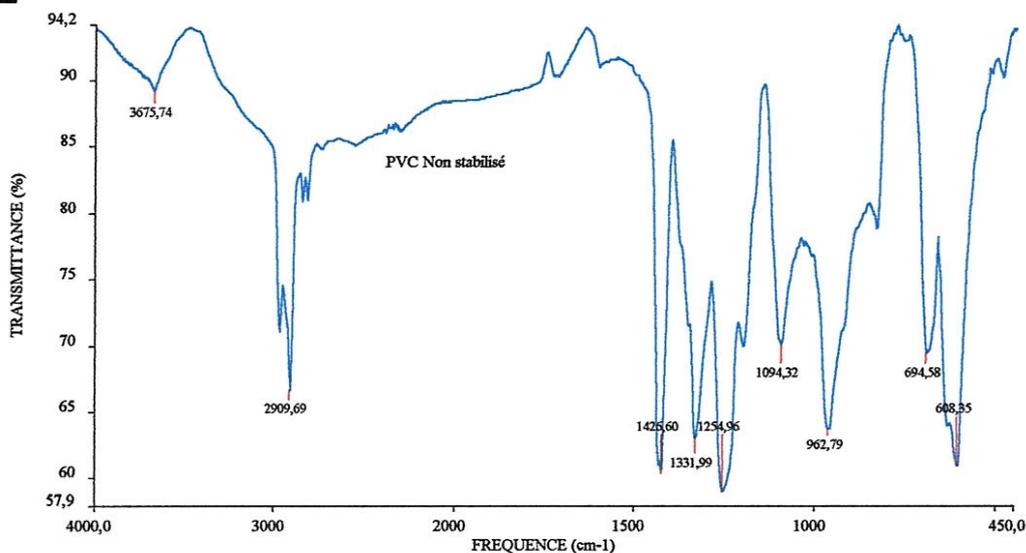
Une bande C-O élongation forte Absorption à 1212 cm^{-1} .

Spectre du MARK T 22

Une Absorption C=O à 1712.32 cm^{-1} .

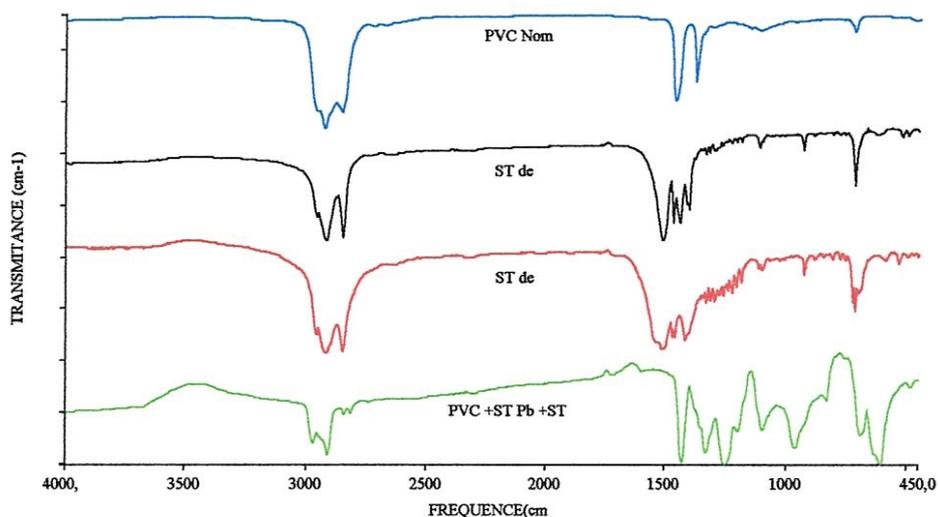
Il apparaît une Absorption C-O à 1290 cm^{-1} .

Une bande C-O élongation à 1183.41 cm^{-1} .

Essai 2**Fig. 31** Spectre FT-IR du PVC non stabilisé

On trouve dans la zone allant de 2960 cm^{-1} à 2909.69 cm^{-1} des bandes intenses correspondant aux modes de déformation angulaire dans le plan du groupement méthylène (CH_2). Il existe également plusieurs bandes intenses de déformation angulaires hors du plan vers 1426.6 cm^{-1} à 1490.32 cm^{-1} confirme l'existence du CH_2 .

Deux bandes importantes : à 3000 cm^{-1} et 608.35 cm^{-1} caractéristiques respectivement à C-H et C-Cl

Essai 3**Fig. 32** Spectre FT-IR du mélange PVC+ST Pb + ST Ba

Les bandes relatives au PVC ont subi un léger déplacement à cause du cation métallique présent. $\nu_{\text{antisymétrique}} \text{ de } \text{COO}^- = 1400\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{symétrique}} \text{ de } \text{COO}^- = 1300\text{ cm}^{-1}$. La bande C-Cl apparaît à 667.74 cm^{-1}

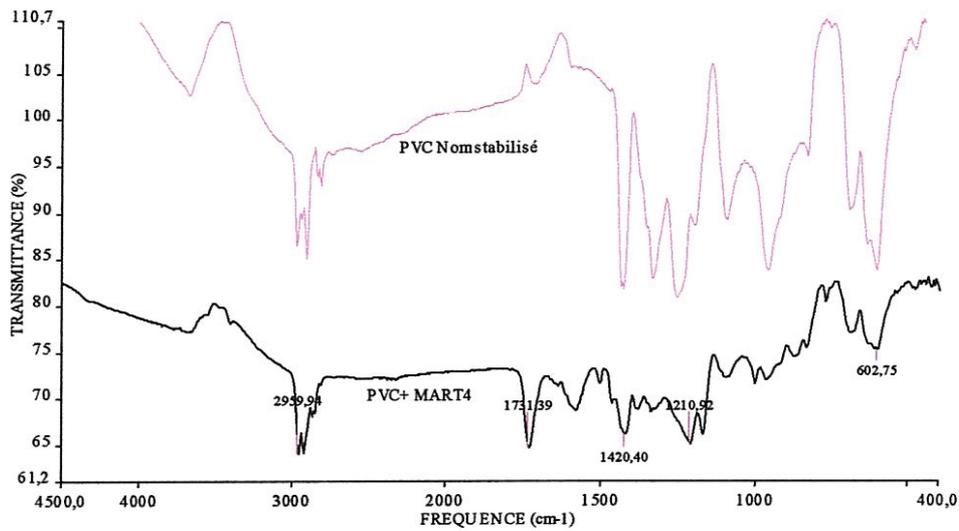
Essai 4

Fig. 33 Spectre FT-IR du mélange PVC + MARKT4

La bande intense correspondant aux modes de déformation angulaire dans le plan du groupement méthylène CH_2 apparaît à 2959.94 cm^{-1} . Une bande d'absorption à 1731.39 cm^{-1} qui est caractéristique du groupement $\text{C}=\text{O}$. L'absorption à 1210.92 cm^{-1} confirme la bande de vibration d'élongation de $\text{C}-\text{O}$. Et une bande $\text{C}-\text{Cl}$ apparaît à 602.66 cm^{-1}

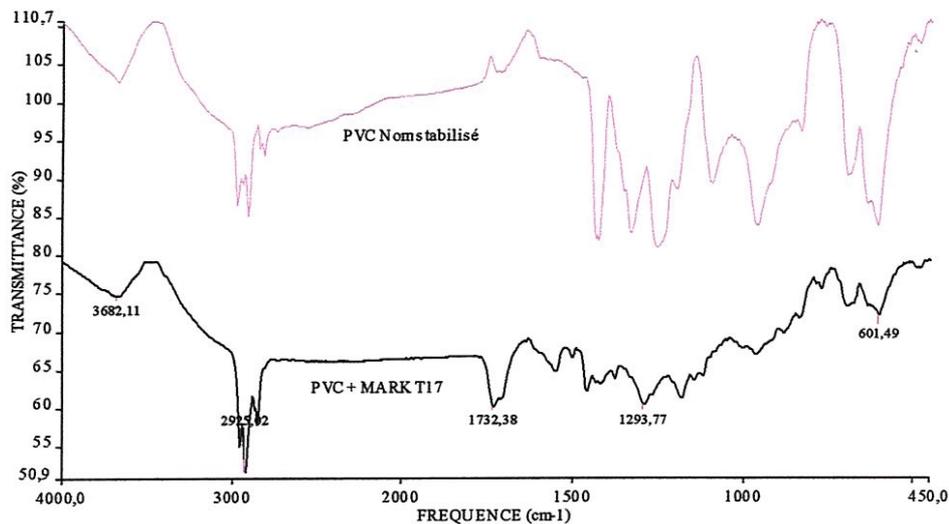
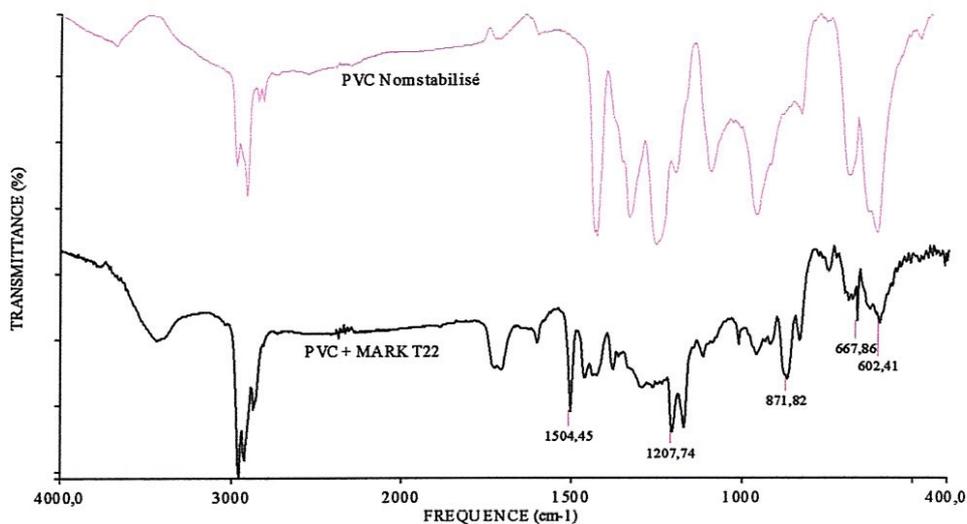
Essai 5

Fig. 34 Spectre FT-IR du mélange PVC + MARKT17

Les bandes intenses vers 2925.02 cm^{-1} correspondent aux différentes vibrations $\text{C}-\text{H}$ élongation. Il y a deux élongations couplées qui font intervenir la liaison COO . La première est très intense : à $1732,38 \text{ cm}^{-1}$. La seconde est 1293.42 cm^{-1} . La bande $\text{C}-\text{Cl}$ apparaît à $601,49 \text{ cm}^{-1}$.

Essai 6**Fig. 35** Spectre FT-IR du mélange PVC + MARKT22

La bande intense à 2959.33 cm^{-1} correspond aux vibrations C-H élongation.

La bande à 1712.28 cm^{-1} indique clairement la présence d'un C=O élongation.

Ceci est confirmé par la bande C-O élongation à 1207.74 cm^{-1} .

La bandes C-Cl apparaît à 602.41 cm^{-1} C-Cl.

5.2 Analyse thermique différentielle et analyse enthalpique différentielle

5.2.1 Généralités

L'analyse thermique couvre une gamme de techniques qui étudient les propriétés physiques et chimiques d'un constituant, d'un mélange de constituants ou de réaction entre constituants, en fonction de la température ou du temps.

Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique des états d'équilibre, de thermodynamique des processus irréversibles et de cinétique, associées aux changements d'états (phénomènes de transition) et aux phénomènes relaxationnels qui peuvent les accompagner.

Dans le cas spécifique des matériaux macromoléculaires ou polymères, l'analyse de la réponse thermique permet de mettre en évidence et de donner une interprétation microscopique de phénomènes tels que la **transition vitreuse**, la **fusion/cristallisation**, le **vieillessement** physique et chimique, la **ségrégation de phases** ... selon le système considéré.

L'analyse thermique et la calorimétrie regroupent différentes techniques qui sont généralement classées en quatre grandes familles :

- La calorimétrie avec en particulier la calorimétrie différentielle programmée DSC ;
- L'analyse thermique différentielle ATD ;
- La thermogravimétrie ATG ;
- La dilatométrie, avec en particulier l'analyse thermomécanique (TMA).

La température est le paramètre essentiel pour chacune des méthodes.

Avec chacune des méthodes le comportement du matériau est analysé au chauffage ou au refroidissement.

Selon la technique utilisée, l'information suivante est obtenue :

La calorimétrie : mesure la chaleur (endothermique ou exothermique) associée à la transformation ou à la réaction.

La calorimétrie différentielle programmée, en plus de la chaleur mesurée, détermine la température de la transformation comme l'ATD. Cette méthode est aujourd'hui la plus populaire et la plus répandue dans le monde. [57]

L'analyse thermique différentielle : indique à quelle température se transforme ou réagit le matériau : température de fusion, de cristallisation, de changement de phase, de décomposition, d'oxydation, de réduction...

L'ATD a été la première technique utilisée dans ce domaine, en particulier pour la caractérisation des minéraux, céramiques, métaux et alliages,...

Elle est aujourd'hui plus particulièrement employée pour la caractérisation des matériaux à haute et très haute température jusqu'à 2400 °C. Le capteur est constitué de thermocouples dont la nature varie selon la gamme de température de l'appareil. [58]

La thermogravimétrie : mesure la variation de masse du matériau en fonction de la température.

L'échantillon disposé dans un four est suspendu à une balance qui est le capteur dans cette technique.

La majorité des appareils commerciaux associe à la balance un capteur ATD. Cette combinaison permet une mesure simultanée de la variation de masse et la détermination des températures correspondantes de transformation. [59]

Les domaines d'applications sont identiques à ceux de l'ATD.

5.2.2 Appareillage

Notre appareil DTG- 60 Simulane DTA- TG APPARATUS.SHIMADZU. est équipé d'un "auto-sampler" La **gamme de température** couverte par l'appareil est comprise entre la **température ambiante et 1000°C** et l'**atmosphère** utilisée peut être **inerte** ou **oxydante**. La fonction « signal SDTA » permet d'observer les transitions endothermes et/ou exothermes survenant lors de l'analyse.

La mesure de la perte de masse est mesurée à l'aide de l'appareil d'analyse thermique différentielle couplé à une thermogravimétrie. Une différence de température est mesurée entre le matériau à tester et un matériau de référence inerte thermiquement lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température.

5.2.3 Mode Opérateur

Essai 1 :

On introduit une prise d'essai de 22.1 mg de PVC pur dans la cellule de chauffage. On élève alors la température jusqu'à 180°C à la vitesse de chauffe de 10 °C/min.

La figure 36 montre l'évolution de masse et de la température en fonction du temps pour une poudre de PVC.

On observe .une perte de masse est égale à 3.29%. La température de transition vitreuse est 87°C.

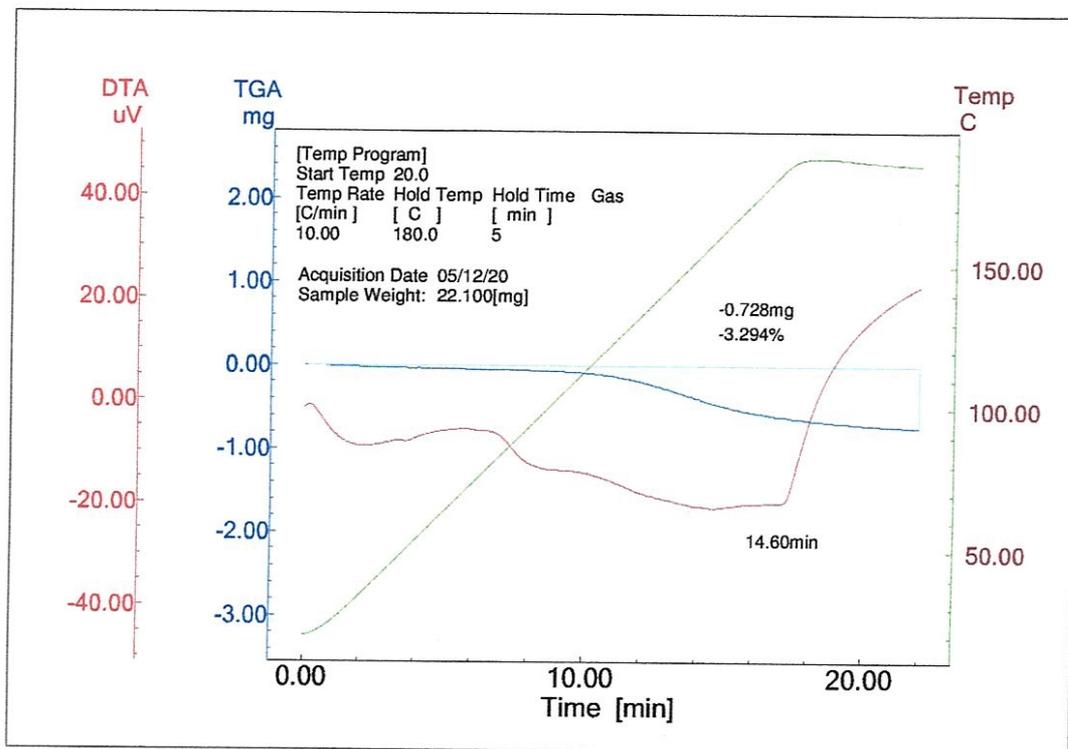


Fig.36 Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (TG) du PVC

Essai 2 :

On introduit une prise d'essai de 21.3 mg de PVC stabilisé par le MARK T22 dans la cellule de chauffage. On élève alors la température jusqu'à 180°C à la vitesse de chauffe de 10 °C/min.

La figure 37 montre l'évolution de masse et de la température en fonction du temps pour le PVC stabilisé par le MARK T22.

L'ajout du stabilisateur MARKT22 diminue la perte de masse du PVC qui égale à 0.04%. La température de transition vitreuse est 87°C .

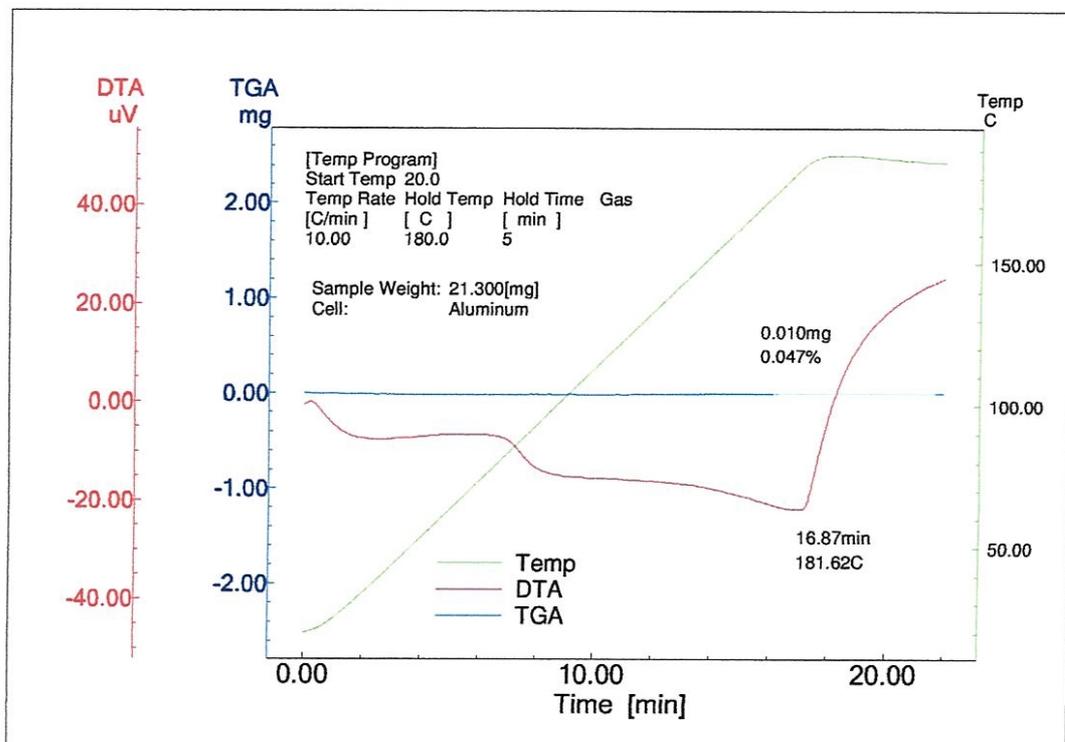


Fig.37 Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (TG) du polymère PVC +MARK T22

Essai 3 :

On introduit une prise d'essai de 24.8 mg de PVC stabilisé par le MARK T17 dans la cellule de chauffage. On élève alors la température jusqu'à 180°C à la vitesse de chauffe de 10 °C/min.

La figure 38 montre l'évolution de masse et de la température en fonction du temps pour une poudre de PVC + MARTK T17. La perte de masse égale à 0.96%. La température de transition vitreuse est 88°C.

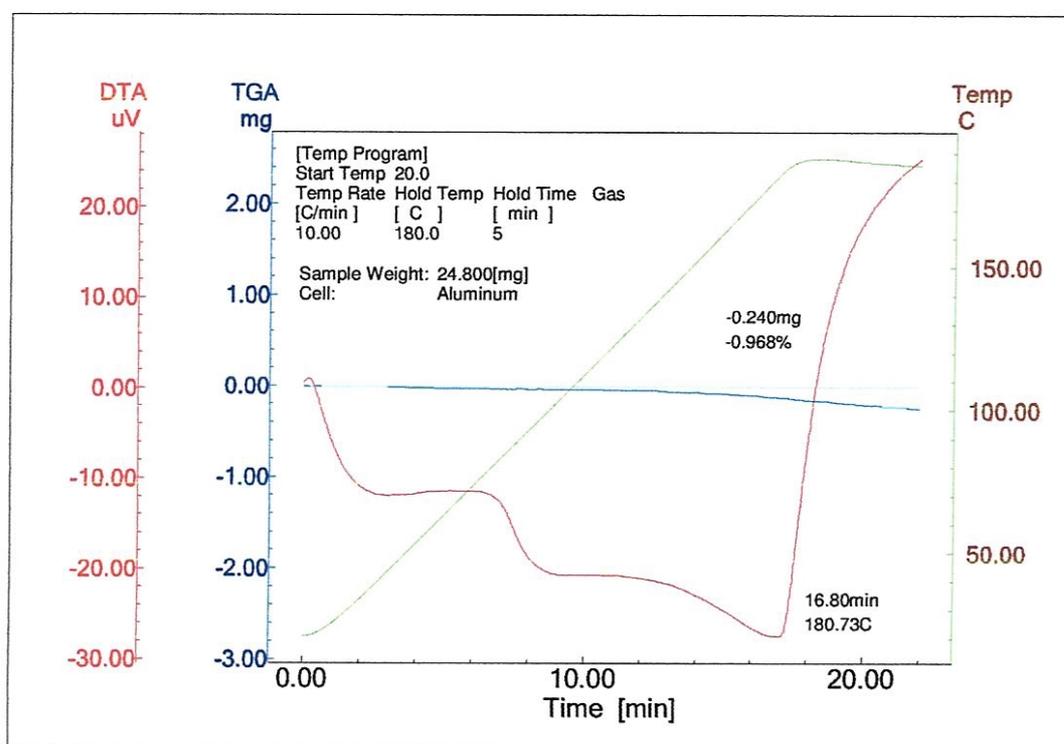


Fig. 38 Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (TG) du mélange PVC + MARTK T17

Essai 4:

On introduit une prise d'essai de 22.00 mg de PVC stabilisé par le MARK T4 dans la cellule de chauffage. On élève alors la température jusqu'à 180°C à la vitesse de chauffe de 10 °C/min.

La figure 39 montre l'évolution de masse et de la température en fonction du temps pour une poudre de PVC + MARK T4. La perte de masse est égale à 0.75%. La température de transition vitreuse est 86.9°C.

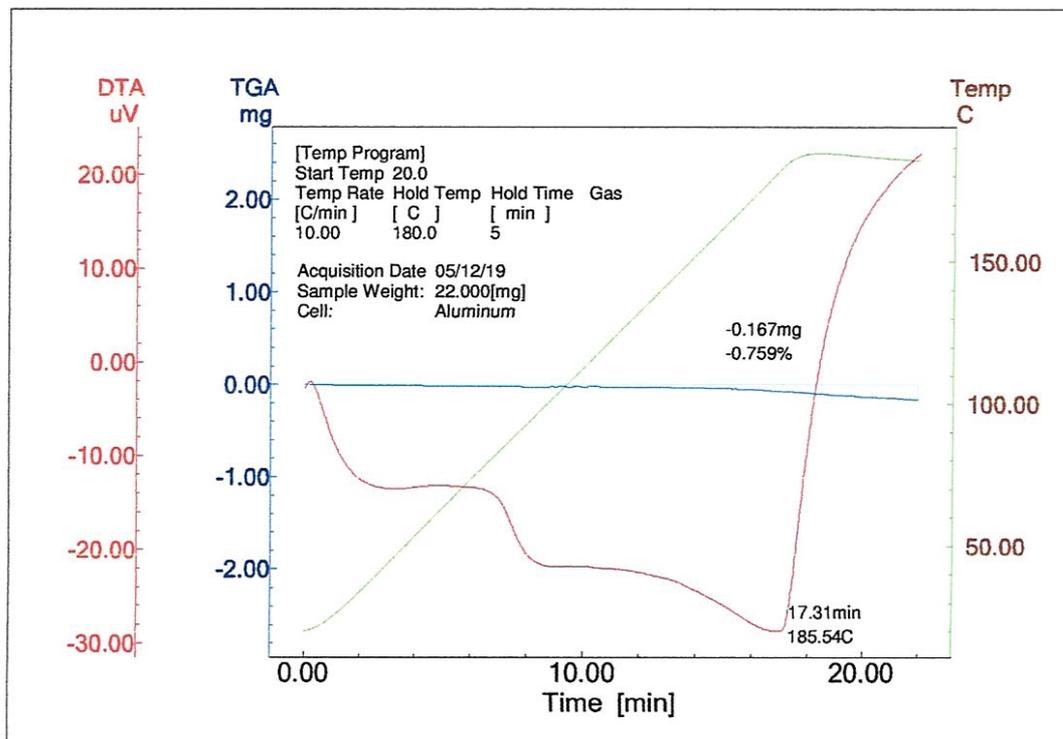


Fig. 39 Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (TG) du mélange PVC + MARK T4

À travers ces essais on révèle la présence d'un pic endothermique entre 80 et 110°C. Ce pic est probablement dû au dégagement de HCl.

On remarque que les trois stabilisateurs ajoutés au PVC ont augmenté le temps d'induction.

Le MARK T22 est le meilleur stabilisateur.

Conclusion Générale

On appelle **vieillessement** toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou des effets de l'environnement.

Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillessement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, etc.).

Pour inhiber ou retarder les réactions responsables des dégradations des polymères, on leur incorpore des additifs appelés **stabilisants**, classés selon leur mode d'action : antioxydants, anti UV, stabilisants thermique.

L'utilisation d'un polymère implique le choix des stabilisants mais également leur dosage, c'est-à-dire leur taux d'incorporation dans le polymère.

Le but du stabilisateur est de protéger le matériaux durant les phases de mélange et de transformation, mais il maintient aussi la stabilité durant l'utilisation du produit. Les additifs très efficaces à base de plomb et de cadmium, utilisés depuis longtemps comme stabilisateurs thermiques, cèdent actuellement la place à des équivalents moins toxiques, stabilisateurs à base d'étain et plus récemment les radicaux libres.

Les essais ont été réalisés sur un Rhéocord dans le but de :

- Saisir et évaluer les propriétés des matières de transformations.
- Extraire des résultats en vue d'améliorer et de contrôler la qualité.

Une comparaison des stabilisateurs entre eux à différentes concentrations a été effectuée sur du PVC.

Avec un pourcentage massique égale à 3.81 nous avons réalisé 3 expériences, les résultats sont intéressants, cependant en raison du coût nous avons diminué les quantités de stabilisateurs jusqu'à 1.46 %.

Sur les trois autres expériences réalisés, Les résultats obtenus montrent une bonne performance du MARK T22 à travers le temps de stabilité thermique évalué à 16 minutes et 30 secondes, un couple stationnaire de 2000 mg et un temps de gélification 1 minute et 20 secondes.

Une caractérisation du matériau de départ et des matériaux stabilisés avec les 3 MARK à différentes concentrations a été suivie par FT.IR. Les spectres montrent l'insertion des stabilisateurs dans la structure du PVC certaines bandes subissent un léger déplacement de quelques cm^{-1} .

Une étude du comportement thermique des matériaux a été réalisé sur l'appareil ATD, on remarque une très petite perte de poids à 180 °C ce qui atteste de leur stabilité à ces températures relativement élevées.

La durée du temps d'induction est un bon indicateur de l'efficacité du stabilisant.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] P.A.JAVET, P.LERCH et E.PLATTNER, *Introduction à la chimie pour ingénieurs*, presses polytechnique Romandes, LAUSANNE ,1987.p352 .
- [2] J.PEREZ, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Tec & doc, Paris, 1992, p 19.
- [3] F.ROCABOY, *Comportement thermique des polymères synthétiques tome 1*, Masson& Cie, Paris, 1972, pp 9, 109, 110.
- [4] J.P. MERCIER, *Polymérisation des monomères vinyliques procédés et matériaux nouveaux*, presses polytechniques romandes, LAUSANNE, 1983, p20.
- [5] C.OUDET, *Polymères structure et propriétés introduction*, Masson, Paris, 1993, pp 21,22, 25.
- [6] JOHN D.ROBERTS et MARJORIE C. *Travaux pratique chimie organique moderne, française*, Jean-Marie conia, 1968, pp 744, 756.
- [7] E. POSTAIRE, *Les matières plastiques à usage pharmaceutique*, TEC &Doc, PARIS, 1991. p34.
- [8] W.H.CAROTHERS, *Collected papers*, Interscience, New York (1940).
- [9] G.CHRETIEN, D.HATAT, *Initiation aux plastiques et aux composites*, tec&doc, Paris, 1986, pp4, 5.
- [10] O.F.T.A, *Matériaux polymères enjeux et perspectives*, Masson, Paris, 1995, p104.
- [11] G .CHAMPETIER, R.BUVET, J.Néel & P.SIGWALT, *Chimie macromoléculaire*, Hermann, Paris, 1970, vol 1, p46.
- [12] J.PRUD'HOMME & R. E. PRUD'HOMME, *Synthèse et caractérisation des macromolécules*, P .U . M, Canada ,1981.

- [13] M. MEDKOUR, *polymères T1 : synthèse moléculaire*, O.P.U, Alger, 1982, pp11, 12,13
- [14] D.BALOU, E .FABRITUIS & A. GILLES, *Chimie 1^{re} année PCSI tome 2 cours et exercices corrigés*, Ellipses, Paris, 1999, p124.
- [15] G.CHAMPETIER, L.MONNERIE, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson &Cie éditeurs, Paris, 1969.
- [16] D.J.CRAM, G.S.HAMMOND & J.H.RICHARDS, *Elément de chimie organique*, Mcgraw-hill, France ,1984.p 402.
- [17] P. ARNAUD, *Cours de chimie organique*, Bordas, Paris, 1985, p 419.
- [18] P.CHEVIET, P.LOMENECH, *Fenêtre en PVC*, C3622, Techniques de l'ingénieur, 2000.
- [19] D.AUSSEUR, *Traité plastique A9II*, A3325a, Techniques de l'ingénieur, 1977.
- [20] K.J SAUNDERS, *Organic polymer chemistry second edition*, CHAPMAN AND HALL, London, 1988, p.3.
- [21] H.LAPEYRE, *Plastique généralité A9I polyéthylène haute densité*, A3315, Techniques de l'ingénieur, 5-1978.
- [22] F. W BILLMEYER, JR, *Textbook of polymer science*, 3rd edition, Wiley-interscience, New York, 1984.
- [23] S.FUZESSERY, *Plastique généralité A9I Polyéthylènes basses densité A3310-2*, Techniques de l'ingénieur, 11- 1983.
- [24] M.CARREGA et COLL, *Matériaux industriels « Matériaux polymères »*, DUNOD, PARIS, 2000. p 161.
- [25] H.LAPEYRE, *Plastique généralité A9I polypropylène A3320-1*, Techniques de l'ingénieur, 2-1978.
- [26] R.PERRIN et J.P.SCHARFF, *Chimie industrielle T.1*, Masson, Paris, 1993 pp 642, 643, 645.
- [27] J.P.TROTIGNON, J.VERDU, A.DOBRACZYNSKI et M.PIPERAUD, *Précis de matières plastiques structure-propriétés, mise en oeuvre, normalisation*, NATHAN, Paris, 1996 pp 26, 27, 49.

- [28] A.G.GUY, *Introduction to Materials Science*, Tech Books, India, 1972.
- [29] D.J.CARSLON et D.M.WILES. *Degradation, Encyclopedia of polymer science and Engineering*, Wiley-Interscience, New York, 1986, vol.4, p.630.
- [30] J.P.Mercier, E.Maréchal, *Traité des matériaux 13 chimie des polymères synthèse réactions dégradations*, Suisse, 1996, pp 405, 406, 408, 411, 429.
- [31] C.H.BAMFORD, C.F.H TIPPER, *Degradation of polymers*, New York, 1975, p 40.
- [32] N.GRASSIE, *Developments in polymer degradation*, Applied Science Publishers, London, vol. 1 (1977), vol. 2 (1979), vol. 3 (1981), vol. 4 (1982), vol.5 (1984).
- [33] D.R.KEARNS, *Chem. Rev.*, vol. 71, 1971, p. 395.
- [34] I.ROSENTHAL, *Photochem. Photobiol.* , vol. 24, 1976, p. 641.
- [35] R.S.DAVIDSON, *Pestic.Sci.*, vol.10, 1979, p. 158.
- [36] H.H.WASSERMAN et J.L.IVES, *Tetrahedron*, vol. 37, 1981, p.1825.
- [37] A.A.GORMAN, M.A.J.RODGERS, *Chem.Soc.Rev.*, vol. 10 vol. 2, 1981, p.205.
- [38] A.P.SCHAAP, *Singlet molecular oxygen*, Dowden, Hutchinson ET Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1976.
- [39] B. RANBY, J.J.RABEK, *Singlet oxygen, reactions with organic compounds and polymers*, Wiley, New York, 1978.
- [40] H.H.WASSERMAN, R.W.MURRAY, *Singlet oxygen*, Academic press, New York, 1979.
- [41] A.A.FRIMER, *Dans the chemistry of functional groups, Peroxides*, S.Patai éd, Wiley, New York, Chap.7, 1983.
- [42] N.GRASSIE et G.SCOTT, *in polymer degradation and stabilization*, Cambridge University press, Cambridge, U.K. (1988).
- [43] T.KLEEN, *polymer degradation*, Van Nostrand Rheinold, New York, 1983.
- [44] H.G.ELIAS, *Macromolecules*, vol. 2, Wiley, New York, 1977.
- [45] MICHEL (A.) et coll. – *Detection of internal double bonds in PVC through ozonolysis*. Amer. Chem. Soc., vol. 14, 1973, p. 665.

- [46] MINSKER (K.S.) et coll. – *Peculiarities of the thermal dehydrohalogenation of some halogen-containing polymers*. Polym. Degrad. and Stab. 19, 1987, p. 1.
- [47] MILLAN et coll., *Polym. Bul.* 5, 1981, p. 407.
- [48] BRAUN (D.) et coll., *Kunststoffe* 56, 1966, p. 80 .
- [49] J.VERDU, *plastiques adjuvants stabilisants A3232*, techniques de l'ingénieur, 11-1980.
- [50] www.special Chem. 4 polymers.
- [51] Dossiers Laboratoire (rhéocord), Complexe matière plastique, CP₁/K, Skikda.
- [52] A. BOUKHARI, *Spectroscopie rappels de cours, exercices et problèmes corrigés*, Publications de l'université Badji Mokhtar, Annaba, p. 12.
- [53] J.L.KOENIG, *Spectroscopy of Polymers*, ACS Professional reference Book, Washington DC, 1992, p 328.
- [54] : B.MALINGREY, *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge P 2845-2*, Techniques de l'ingénieur, 7-1977.
- [55] J.VERDU, *Spectrométries infrarouge et Raman A 3272-1*, techniques de l'ingénieur, 8-1982.
- [56] J.P.BAYLE, J.M.PECHINE, *Chimie organique*, Ellipses, Marketing S.A, 1995, Paris, p 46.
- [57] P.LEPARLOUER, B.LEGENDRE, *Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques*, Revue française de métrologie, volume 1, 2005.
- [58] A.P.ROLLET, R.BOUAZIZ, *l'analyse thermique tome 2 l'examen des processus chimiques*, Gauthier-Villards, Paris, 1972.
- [59] M. LABROSSE, *Essais physico-chimiques normalisés des produits semi-finis*, A 3520, Techniques de l'Ingénieur.
- [60] PROGNOSES, "*Mechanical recycling of PVC wastes*", étude réalisée pour la DG XI, janvier, 2000.

Annexes

Annexe 1

Exemple & applications de quelques thermoplastiques

<i>POLYMERES AMORPHES</i>	SIGLE USUEL	APPLICATIONS
Polystyrène	PS	Boîte coton tige
Polystyrène choc (Styrène Butadiène)	SB	Pots de yaourt
Styrène Acrylonitrile	SAN	Bol de mixeur
Acrylonitrile Butadiène Styrene	ABS	Téléphone
Poly(méthacrylate de méthyle)	PMMA	Feu arrière de voiture
Poly(chlorure de Vinyle)	PVC	Isolant de câble
Polycarbonate	PC	Casque de moto
Poly(phénylène oxyde)	PPom	Ailes de voitures
Polysulfone	PSU	Coupole de lampe allogène
Polyéthersulfone	PES	informatiques
<i>POLYMERES SEMI-CRISTALLINS</i>	SIGLE USUEL	APPLICATIONS
Polyéthylène	PE	Embouteillage
Polypropylène	PP	Pare-Chocs de voiture
Polyamide 6,6,6,11,12	PA	Pignon
Polyoxyméthylène	POM	Pignons
Polybutylène Téréphtalate	PBT	Connectique
Poly(éthylène Téréphtalate)	PETP	Bouteille eau gazeuses
Poly(phénylène sulfure)	PPS	Pièces à haute tenue thermique
Polyarylamide	PANI	Cache culbuteur
Polyuréthanes	PUR	Pièces isolantes
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	Anti-adhérent, anti- frottement

Annexe 2

Fiche techniques du PVC

Données techniques	unité	PVC
Densité	Kg/m ³	1.47
Température point de fusion	°C	100
Température de décomposition	°C	200-300
Température maximale à court terme	°C	70
Température maximale continu	°C	60
Température minimale	°C	-20
Degré de combustivité	°C	5
Formation à la fumée		2
Coefficient linéaire de dilatation thermique	mm	0.7 * 10⁻⁴
Conductibilité Calorique	W/mK	0.15
Absorption d'eau maximale	%	0.2

Annexe 3**Principales catégories d'utilisation du PVC en Europe (1999) [60]**

Utilisation/application	Pourcentage	Durée de vie moyenne (en années)
Construction	57	10 à 50
Emballage	9	1
Ameublement	1	17
Autres équipements domestiques	18	11
Électricité/électronique	7	21
Automobile	7	12
Autres	1	2-10

Formules et propriétés des différents stabilisants

Catégorie de stabilisants	Sulfate de plomb tribasique	formule	Action lubrifiante	Résistance à la chaleur	Couleur initiale	Résistance aux intempéries	Transparence	Toxicité
Sels de plomb	Sulfate de plomb tribasique	$3PbO, PbSO_4$	X	⊙	△	△	X	X
	Phosphites de plomb tribasique	$2PbO, PbHPO_3, 1/2H_2O$	X	⊙	○	⊙	X	X
	Stéarate de Plomb dibasique	$2PbO, Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$	○	○	△	△	△	X
Savons métalliques	Stéarate de Plomb	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$	⊙	○	△	△	△	X
	Stéarate de cadmium	$Cd(C_{17}H_{35}COO)_2$	○	△	⊙	⊙	○	X
	Stéarate de calcium	$Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$	○	○	△	△	○	⊙
Groupe de Zn	Stéarate de Zinc	$Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$	○	X	⊙	○	○	⊙
	Stéarate de Ba	$Ba(C_{17}H_{35}COO)_2$	○	⊙	X	△	○	X
	Liquide	Cd-Ba-Zn		X	○	⊙	⊙	⊙
Ba-Zn			X	○	○	⊙	⊙	X
Ca-Zn			X	△	○	○	⊙	○
Poudre	Cd-Ba-Zn		○	○	⊙	⊙	△	X
	Ba-Zn		○	○	○	⊙	△	X
	Ca-Zn		○	△	△	○	△	○
Composés à étain organique	di-laurate de dibutyl-étain	$(C_{11}H_{23}CO)_2$	⊙	○	X	⊙	○	△
	di-laurate de di-estyl-étain	$(C_{11}H_{23}CO)_2$	⊙	○	X	⊙	△	⊙
	Maléate de dibutyl-étain	$(C_4H_9)_2Sn(OOH-CH_2COO)_2$	○	⊙	⊙	⊙	⊙	△

X : Mauvais

△ : Moyen

⊙ : Très bon

○ : Bon

Résumé

Le PVC pur est un matériau rigide, mécaniquement solide, qui résiste relativement bien aux intempéries, à l'eau et aux produits chimiques. Il est électriquement isolant mais assez instable à la chaleur et à la lumière.

La chaleur et les rayons ultraviolets entraînent une perte de chlore sous la forme de chlorure d'hydrogène (HCl). Celle-ci peut être évitée par l'ajout de stabilisants. Les stabilisants sont souvent composés de sels de métaux comme le plomb, le baryum, le calcium ou le cadmium, ou de composés organostanniques

Les additifs très efficaces à base de plomb et de cadmium, utilisés depuis longtemps comme stabilisateurs thermiques, cèdent actuellement la place à des équivalents moins toxiques, stabilisateurs à base d'étain et plus récemment les radicaux libres.

Les essais ont été réalisés sur un Rhéomix type 600. Une comparaison des stabilisateurs entre eux à différentes concentrations a été effectuée sur du PVC.

Avec un pourcentage massique égale à 3.81 nous avons réalisé 3 expériences, les résultats sont intéressants, cependant en raison du coût nous avons diminué les quantités de stabilisateurs jusqu'à 1.46 pourcent.

Sur les trois autres expériences réalisés, Les résultats obtenus montrent une bonne performance du MARK T22 à travers le temps de stabilité thermique évalué à 16 minutes et 30secondes, un couple stationnaire de 2000 mg et un temps de gélification 1minute et 20secondes.

Mots clés

Dégradation -Radicaux libres - Stabilisateurs thermique - PVC

Abstract

Polyvinylchloride (PVC) is one of the lowest cost, highest volume commodity resins used today due to its excellent chemical and mechanical properties. PVC is unstable at process temperatures and may degrade rapidly if no thermal stabilizer is added.

PVC thermal degradation is the result of a "zip dehydrochlorination" process that involves allylic chlorides and that is accelerated in presence of hydrochloric acid.

The very effective additives containing lead and cadmium, used for a long time like thermal stabilizers, currently yield the place to tin stabilizers. They are considered the most efficient ones, which can be used in a wide variety of applications.

The tests were carried out in Rhéomix type 600. A comparison between stabilizers with different concentrations was examined.

With percentage equal to 3.81, we carried three experiments, the results are interesting, and because the Dearness of tin stabilizers we decreased the quantities of stabilizers up to 1.46 percent.

On the three other experiments realized, the results obtained show a good performance of the MARK T22 through the thermal time of stability evaluated to 16 minutes and 30secondes, a stationary couple of 2000 m.g and a time of gelation 1 minute and 20secondes.

Key words

Degradation - Free radical - Thermal Stabilizers - PVC

ملخص

مادة PVC صلبة ميكانيكيا ومقاومة لتقلبات الجو، الماء والمواد الكيميائية هي عازلة كهربائياً ولكنها غير مستقرة في وجود الحرارة والضوء بحيث يؤدي ذلك إلى فقدان كلور الهيدروجين. فبسبب عدم استقرار المواد العضوية، إضافة مثبت حراري أساسي. الهدف منه هو صيانة المادة خلال مراحل المزج والتحويل وكذلك صيانتها من عوامل الحرارة، الضوء والأكسدة. المثبتات الحرارية المتكونة من الرصاص و الكاديوم فعالة جدا ومستعملة منذ القديم تترك المجال للمثبتات الحرارية المتكونة من القصدير أو الجذور الحرة لأنها أقل سمومة. أجريت التجارب على جهاز ريومكس نوع 600 و قورنت المثبتات فيما بينها بنسب مختلفة على مادة

PVC

بنسبة كتلية تساوي 3.81 حققنا ثلاث تجارب و النتائج كانت مهمة. بينما بسبب الثمن الباهظ لهذه المثبتات الحرارية أنقصنا النسبة الكتلية إلى 1.46 تظهر التجارب الثلاث المحققة، نتائج جيدة للمثبت MARK T22 خلال زمن استقرار حراري يقدر ب 16 دقيقة و 30 ثانية و زوج استقرار 2000م. غ و زمن التجمد بدقيقة واحدة و 20 ثانية.

الكلمات المفتاحية

تفكك - الجذور الحرة - مثبتات حرارية - PVC