

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES BIOLOGIQUE ET DES SCIENCES
AGRONOMIQUE
DOMAINE : SCIENCE DE LA NATURE ET DE LA VIE**

Mémoire

De fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Biologie

Spécialité : protection de l'environnement.



Thème

**Etude du comportement de nouvelles formulations à
base de polychlorure de vinyle (PVC)**

Réalisé par :

ADJOUDJ Ferroudja

MOHAMMEDI Djamila

Devant le Jury :

M^{me} TALEB. K

Maitre de conférences B

Président

M^{me} LARDJANE .N

Maitre de conférences A

Promoteur

M^r HAMITOUCHE. F

Doctorant

Co –promoteur

M^r ASLA. T

Maitre assistant A

Examineur

M^r KHEDDACHE . A

Maitre assistant A

Examineur

Soutenu le, 14 /06/2017

Année universitaire

Remerciement

Notre profond gratitude s'adresse à notre promotrice LARDJANE Nadia, Maitre de conférences A à l'université Mouloud Mammeri d'avoir accepté de diriger ce travail, de nous permettre d'avancer dans nos travaux, de nous avoir accompagnées au laboratoire et sur le terrain, pour ses précieux conseils, ses orientations ainsi que sa disponibilité et ses encouragements durant toute la période de recherche.

Nous remercions Monsieur HAMITOUCHE Farid doctorant à l'UMMTO, ses orientations, ses conseils et ses remarques pertinentes nous ont énormément servi durant toute la phase pratique de cette investigation. Nous le remercions également de nous avoir permis à tous d'intégrer au laboratoire et d'y travailler dans la joie et la bonne humeur. Qu'il trouve ici tout notre respect et notre profonde reconnaissance.

Nous remercions également Madame TALEB. K Maitre de conférences B à la faculté des sciences biologiques et agronomiques (UMMTO), pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nous tenons aussi à remercier Monsieur ASLA. T Maitre Assistant A à la faculté des sciences biologiques et agronomiques (UMMTO), d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur KHEDDACHE. A Maitre Assistant A à la faculté des sciences biologiques et agronomiques (UMMTO), d'avoir accepté de juger notre travail.

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Monsieur BELHOCINE. R, chef de service au laboratoire de chimie (société CABEL : Câblerie Electrique) de Gué de Constantine pour toute l'aide qu'il nous a fournie pendant la réalisation de ce travail. Nous remercions également tout le personnel technique de la société CABEL.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

*Ma mère et mon père, qui se sont sacrifiés pour moi et auxquels je
suis redevable pour les succès que j'ai remportés.*

À mes frères MENAD, MEZIANE, ZOUHIR, HILAL

À mes belles sœurs NAOUAL et LYDIA

À Mon grand-père et mes grandes mères

Pour leurs encouragements

À mon binôme DJAMILA que Dieu la protège, elle et sa famille

Toute ma famille

Toutes mes amies

Ferroudja

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

Qui m'ont toujours soutenue, entourée et protégée, je ne saurais trouver les mots qui seraient assez conséquents pour exprimer ma gratitude.

*A mes frères : Khellaf, Fariz, Hakim, Ahmed et à
ma grand-mère Ounissa*

*A mes sœurs : Fatma et Djouhra, aux quels je souhaite une vie prospère et pleine de joie ; que dieu les protègent et leurs donnent
bonne santé et longue vie ;*

*A ma collègue : Ferroudja, Je la remercie infiniment pour son esprit d'équipe qu'il a montré durant la réalisation de notre travail ainsi
qu'un profond respect pour sa famille ;*

*A tous mes amis(es) qui m'ont soutenus de près ou de loin dans les
moments les plus délicats.*

A tous ceux que je connais.

Djamila

Liste des figures

Figure 1 : polymère linéaire	2
Figure 2 : polymères ramifiés.....	3
Figure 3 : Les polymères Thermoplastiques	4
Figure 4 : La structure amorphe	5
Figure 5 : La structure semi-cristalline	5
Figure 6 : Exemple des thermoplastiques	6
Figure 7 : polymère élastomère.....	7
Figure 8 : la formule chimique de PVC	8
Figure 9: Polymérisation de PVC	8
Figure 10 : la mise en œuvre de PVC	11
Figure 11: Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires	19
Figure 12 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel	19
Figure 13 : Pénétreurs pour le duromètre du type A et D	23
Figure 14 : Interféromètre de Michelson.....	25
Figure 15 : Mélangeur à deux cylindres.....	29
Figure 16 : Presse FONTIJINE	29
Figure 17 : Forme des plaques	29
Figure 18 : image satellitaire de site de l'office nationale météorologique	30
Figure 19: Balance de précision	31
Figure 20 : schéma de l'éprouvette haltère.....	32
Figure 21 : la machine de traction.....	33

Figure 22 : Duromètre Shore D.....	33
Figure 23 :Densimètre.....	35
Figure 24 : Evolution de la contrainte à la rupture des échantillons rigides en fonction du temps.	38
Figure 25 : Evolution de l'allongement à la rupture des échantillons rigides en fonction du temps.	39
Figure 26 : Evolution de la dureté shore D des échantillons rigides en fonction du temps.	40
Figure 27 : Evolution de la densité des échantillons rigides en fonction du temps.	41
Figure28 : Aspect morphologique des échantillons de PVC rigide après trois mois de vieillissement naturel.....	42
Figure 29 : Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des formulations Rigides.....	43
Figure 30 : spectre infrarouge de polychlorure de vinyle (PVC).....	44
Figure 31 : Spectre infrarouge du stabilisant thermique stéarate de zinc.....	45
Figure 32 : Spectre infrarouge du stéarate de calcium.	46
Figure 33: Spectre infrarouge de l'acide stéarique.....	47
Figure 34 : spectre infrarouge de l'HTE.	48
Figure 35: Spectres infra rouges des formulations rigides contenant l' HSE après trois mois du vieillissement naturel.....	50
Figure 36: Spectres infra rouges des formulations rigides contenant l' HTE après trois mois du vieillissement naturel.....	51
Figure 37 : Evolution de la contrainte à la rupture des échantillons plastifiés en fonction du temps.	54

Figure 38 : Evolution de l'allongement à la rupture des échantillons plastifiés en fonction du temps.	54
Figure 39: Evolution de la dureté shore D des échantillons plastifiés en fonction du temps.	55
Figure 40 : Evolution de la densité des échantillons plastifiés en fonction du temps.....	57
Figure 41: Aspect morphologique des échantillons de PVC plastifiés par le DOP après trois mois de vieillissement naturel.	
Figure 42 : Aspect morphologique des échantillons de PVC plastifiés par le DINA après trois mois de vieillissement naturel.	57
Figure 43 : Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des formulations plastifiées et rigides.....	58
Figure 44 : spectre infrarouge de DOP.	59
Figure 45 : spectre infrarouge de DINA.	60
Figure 46 : Spectres infra rouges des formulations contenant le DINA et l' HTE après trois mois du vieillissement naturel.....	62
Figure 47 : Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après trois mois du vieillissement naturel.....	63
Figure 48 : Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HSE après trois mois du vieillissement naturel.....	63

Liste des tableaux

Tableau 1 : quelques dates importantes concernant l’histoire du développement des matières plastiques	1
Tableau 2 : les différences essentielles entre thermoplastiques et thermodurcissables	7
Tableau 3 : Caractéristiques de la résine de PVC	26
Tableau 4 : Caractéristiques du plastifiant di-isononyleadipate (DINA).....	26
Tableau 5 : Caractéristiques du plastifiant di-octylephtalate (DOP)	27
Tableau 6 : Les stabilisants thermiques et lubrifiant utilisés	27
Tableau 7 : Dimensions (mm) de l’éprouvette haltère utilisé.....	33
Tableau 8 : évolution de taux de variation de masse en fonction de temps de vieillissement	37
Tableau 9 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul	45
Tableau 10 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc.....	46
Tableau 11 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium.....	47
Tableau 12 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l’acide stéarique	48
Tableau 13 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l’huile de tournesol époxydée	49
Tableau 14 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC.....	49
Tableau 15 : Rapports d’absorbances des formulations rigides après trois mois du vieillissement naturel.....	52

Tableau 16: Evolution du taux de variation de masse des échantillons de PVC plastifié en fonction de temps	52
Tableau17 : Evolution du taux de variation de masse des échantillons de PVC plastifié en fonction du temps.	53
Tableau 18 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octylephtalate (DOP).....	60
Tableau 19: Groupements fonctionnels caractéristiques du di- iso nonyleadipate (DINA)	61
Tableau 20 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC.....	61
Tableau 21 : Rapports d'absorbances des formulations plastifiées après trois mois du vieillissement naturel.....	64

Liste des abréviations

CVM : chlorure vinyle monomère.

DEHP : Di éthyle hexyle phtalate.

DEP : Di-éthyle phtalates.

DIDP : Di-isodécylique phtalate.

DINA : Di-isononyle adipate.

DINP : Di-isononyle phtalate.

DOP : Di-octyle phtalates.

EP : Le Poly époxyde.

FP : Phénoplaste.

HSE : Huile de Soja Epoxydée.

HTE : Huile de Tournesol Epoxydée.

IR : infrarouge.

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.

PC : polycarbonate.

PE : polyéthylène.

PEBD : polyéthylène basse densité.

PEHD : polyéthylène à haute densité.

PP : polypropylène.

PS : polystyrène.

PVC : poly chlorure de vinyle.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction

Chapitre I : Généralités sur les plastiques

I-1-Définition de la matière plastique	1
I-1-1- Historique.....	1
I-2- Les polymères	1
I-2-1-Définition d'un monomère.....	2
I-2-2-Définition de polymère	2
I-2-3- structure des polymères.....	2
a- Les polymères linéaires (mono dimensionnels).....	2
b- Polymères ramifié (Bidimensionnels).....	3
c- Polymères réticulé (tridimensionnels).....	3
I-2-4-classification des polymères	3
a- Polymères naturels	3
b- Polymères artificiels.....	3
c- Polymères synthétique	3
I-2-5- Les grandes familles de plastique	4
a- Les polymères thermoplastiques	4
-Les amorphes.....	4
-Les Semi-cristallin	5

b Les polymères thermodurcissables	6
c- Les élastomères	7

Chapitre II : Le polychlorure de vinyle (PVC)

II -1- Définition	8
II-2-Les propriétés du PVC	9
II-2-1-Propriétés mécaniques	9
II-2-2-Propriétés physiques	9
II-2-3-Propriétés chimiques.....	9
II-3- La production de chlorure de vinyle	9
➤ Procédé en masse	9
➤ Procédé en émulsion.....	10
➤ Procédé en suspension.....	10
II-4- Utilisation d'additifs dans le PVC	10
II-4-1- Les plastifiants	11
II-4-2- Les charges	12
II-4-3- Les lubrifiants	12
-Les lubrifiants Externes	12
-Les lubrifiants Internes	12
II-4-4- Les stabilisants.....	12
II-4-5- Les Colorants et les pigments	13
II-5- Impact de polychlorure de vinyle	13
II-5-1-Définition de la pollution.....	13
II-5-2- Additifs dangereux de PVC.....	13
➤ Plomb (Pb)	13
➤ Zinc (Zn).....	14
➤ Cadmium (Cd).....	14
➤ Phtalates....	14

-DEHP (Diéthylehexylephtalate)	14
-DINP (Diisononylephtalate)	14
-DIDP(Diisodécylephtalate)	15
II-6-Le PVC et l'environnement	15
II-7- Aspect toxicologiques des polymères, des monomères et des additifs.....	15
II-7-1-La toxicité de monomères	16
- Le chlorure de vinyle	16
II-7-2- la toxicité des additifs	16
a) Les stabilisants	16
-Plomb.....	16
-Zinc.....	16
-Cadmium	16
b) Les phtalates.....	17
c) Les Charges	17
d) Les Pigments et les colorants	17

Chapitre III : vieillissement des polymères

III-1- Définition de Vieillissement	18
III-1-1- Vieillissement physique	18
III-1-2- Vieillissement chimique	18
a- Le vieillissement thermochimique	18
b- Le vieillissement photochimique	19
c- Le vieillissement radiochimique	19
-Les coupures statistiques des chaînes	19
-La réticulation	19
-Les réactions de dépolymérisation.....	20
III-2- Facteurs de dégradation	20

-La température	20
L'humidité, pluie	20
L'oxygène de l'air	20
-La lumière	21

Chapitre IV : Méthodes d'analyse

IV-1-Propriétés mécaniques	21
➤ Essai de traction	22
➤ Essai de la dureté	22
IV-2-Propriétés physico-chimiques.....	23
➤ Masse volumique.....	23
➤ Microscopie électronique balayage	23
➤ Spectroscopie Infra-Rouge	24

Chapitre V : Méthodologie expérimentale

V-1- Les produits utilisés.....	26
➤ La résine du PVC	26
➤ Les plastifiants	26
➤ Les stabilisants thermiques et le lubrifiant	27
V-2- Formulations réalisées	28
V-3- Exposition des plaques de PVC au vieillissement naturel	29
V-3-1- Présentation de site	30
V-4- Caractérisation des échantillons vieillis.....	31
V-4-1- la variation de masse	31
V-4-2- Propriétés mécaniques	31
➤ Essai de traction	31

➤ Dureté Shore D.....	33
V-5-3- Propriété physique	34
➤ Détermination de la densité	34
V-5-4- Caractérisation morphologiques	36
V-5-5- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	36

Chapitre VI : Résultats et interprétations

VI -1- Etude des formulations rigides	37
VI-1-1- Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse.....	37
➤ Effet de la nature de stabilisant thermique	37
VI -1-2- Propriétés mécaniques.....	38
➤ Test de la traction	38
➤ Dureté shore D	39
VI- 1-3- Propriété physique.....	41
VI- 1-4 - Observation visuelle des échantillons rigides	41
VI- 1-5- Analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
VI-1-6- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	44
➤ Le polychlorure de vinyle (PVC)	44
➤ Le stéarate de zinc	45
➤ Le stéarate de calcium	46
➤ L'acide stéarique	47
➤ L'huile de tournesol époxydée	48
VI-1-7- Identification des additifs à partir des films de PVC stabilisé	49
VI -2- Etude des formulations plastifiées.....	52
VI-2-1- Etude préliminaire basé sur le taux de variation de masse	52
➤ Effet de la nature de stabilisant thermique	52
➤ Etude de l'influence de la nature de plastifiant	53

VI -2-2- Propriétés mécanique	53
➤ Test de la traction	53
➤ Dureté shore D	55
VI- 2-3-Propriété physique.....	56
VI-2-4- Observation visuelle des échantillons plastifiés.....	57
VI- 2-5- Analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
VI-2-5- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	60
➤ Les plastifiants.....	59
VI-2-6- Identification des additifs à partir des films de PVC plastifiés.....	61
Conclusion générale	
Références bibliographiques	
Annexes	
Résumé.	

Les polymères constituent, aujourd'hui, l'un des secteurs les plus importants de l'industrie chimique et les matériaux qui en sont issus envahissent, de plus en plus, notre vie quotidienne.

Le polychlorure de vinyle (PVC), qui fera l'objet de cette étude, joue un rôle prépondérant dans l'industrie des matières plastiques. En 2000, la production mondiale de ce polymère représentait plus de 20 millions de tonnes par an, alors qu'elle n'était que de trois millions de tonnes en 1965, ce qui correspond à environ un cinquième de la production totale de matières plastiques (ANONYME, 2000).

Toute mise en œuvre du PVC nécessite l'incorporation d'additifs : stabilisants thermiques, plastifiants, lubrifiants, charges et pigments, Dans cette étude, l'accent est mis sur les stabilisants thermiques et les plastifiants. Ces derniers sont incorporés au polymère dans le but de faciliter la mise en œuvre, de modifier les propriétés de la résine et de développer de nouvelles propriétés absentes dans le cas de la résine elle-même.

La liste des plastifiants du PVC, connus à ce jour, est importante. Les plus utilisés sont actuellement les esters issus de la chimie du pétrole, comme les adipates, les phosphates, et plus particulièrement les phthalates, tels que le di-éthylhexylephthalate (DEHP ou DOP) (GHETTAS, 2013).

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, ce sont des produits qui assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur. Les stabilisants à base de plomb ont été les plus largement utilisés jusqu'à présent. La plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement (ANONYME, 2000). Aussi de nouvelles orientations dans le monde consistent à rechercher et à développer des stabilisants de remplacement pour les systèmes à base de plomb. C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail dont l'objectif est la préservation de l'environnement. De nouvelles formulations à base de PVC sont réalisées et étudiées. Elles visent la substitution de deux additifs très utilisés jusqu'à présent. Il s'agit des plastifiants phthalates, de plus en plus critiqués à cause de leurs effets toxiques potentiels, et des stabilisants à base de plomb. Les produits de substitution envisagés sont un plastifiant de la famille des adipates ou di-isononyl adipates (DINA) et l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme stabilisant thermique.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale (BENANIBA et *al.*, 2003); cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche.

Dans le cadre de ce travail, deux formulations rigides : R(HTE) et R (HSE) et trois formulations plastifiées : P (DINA, HTE), P (DOP, HTE) et P (DOP, HSE) ont été réalisées. Des échantillons carrés ont subi un vieillissement naturel pendant 03 mois au niveau de l'Office National Métrologique de Boukhalfa.

Un prélèvement a été effectué après trois mois de vieillissement pour être caractérisé. L'évolution des propriétés physiques (densité) et mécaniques (allongement et contrainte à la rupture ainsi que la dureté) a été suivie en fonction du temps de vieillissement.

Les modifications morphologiques ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB). Les modifications structurales subies par le polymère au cours du vieillissement ont été analysées par spectroscopies infra-rouge à transformée de Fourier.

Le présent mémoire est constitué de six chapitres :

- Le chapitre I regroupe des généralités sur les matières plastiques ;
- Les chapitres II et III, comportent respectivement des généralités sur le polychlorure de vinyle et le vieillissement des polymères ;
- Le chapitre IV présente les techniques de caractérisations physico-chimiques et mécaniques utilisées dans cette étude ;
- Le chapitre V décrit la méthodologie expérimentale adoptée ;
- Le chapitre VI regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation ;

Enfin, une conclusion générale est donnée.

I-1-Définition de la matière plastique

Les matériaux plastiques jouent un rôle très important dans notre vie quotidienne, leurs applications sont de plus en plus vaste, la demande mondiale de ces matières augmente d'une année à une autre.

Une matière plastique est un matériau susceptible de se déformer sous l'action d'une Force extérieure et de conserver la forme ainsi acquise lorsqu'on interrompt celle-ci (REYNE, 2006).

Dire d'une matière qu'elle est plastique signifié qu'elle peut être moulée ou modelée à volonté dans des formes déterminé (BOUDET, 2003). Se sont des matériaux organique constitués de macromolécules obtenues par polymérisation de monomère, elles sont produites par transformation des substances naturelle, ou par synthèse directe à partir de substance extraites d'un pétrole, du gaz naturel, de charbon ou d'autres matière minérales (ANONYME, 2012).

I-1-1- Historique

Le tableau ci- dissous représente les différentes dates de découverte de quelques matières plastiques.

Tableau1 : quelques dates importantes concernant l'histoire du développement des matières plastiques (ETIENNE et DAVID, 2012).

Date	Matériaux
1868	Celluloïd
1927	Feuilles de poly (chlorure de vinyle)
1937	Polystyrène (PS)
1938	Fibre de Nylon
1939/1944	Vulcanisation du caoutchouc
1957	-polyéthylène à haute densité (PEHD) -polypropylène(PP) -polycarbonate(PC)

I-2- Les polymères

Le terme générique de matière plastique ne désigne pas un matériau unique. Comme le terme métal ne désigne pas uniquement le fer ou l'aluminium, la matière plastique désigne de manière générique des matériaux qui différent les uns des autres par leurs structures, leurs

modes d'obtention, leurs compositions et leurs propriétés. Tous les plastiques ont néanmoins une chose en commun : ils sont constitués de grandes chaînes moléculaires appelées macromolécules. L'unité de base de ces chaînes est les monomères (SMITHERS, 2011).

I-2-1-Définition d'un monomère

Un monomère du grec *mono* « une » et *meros* « partie » est un atome ou une petite molécule qui peut se lier chimiquement à d'autres monomères pour former un polymère (SMITHERS, 2011). Ce sont des molécules très réactives, puisque cette réactivité est mise à profit pour fabriquer des polymères (DUVAL, 2009).

Le nombre d'unités monomères constitutive d'une chaîne de polymère est appelé degré de polymérisation (DP) (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

I-2-2-Définition de polymère

Le mot « polymère » vient de grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » partie ou unités (ETIENNE et DAVID, 2012). Le polymère est définie comme un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unité répétitives plus communément appelées unités ou (motifs) monomère (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

I-2-3- structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables, on distingue :

a-Les polymères linéaires (mono dimensionnels)

Chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement élevé) mais finis d'unités monomères ; de tel systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Figure1) (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

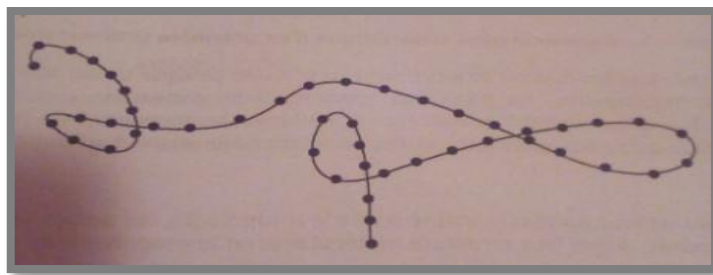


Figure 1 : polymère linéaire (FONTANILLE et GNANOU, 2010)

b- Polymères ramifié (Bidimensionnels)

Les polymères ramifiés se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Figure 2) (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

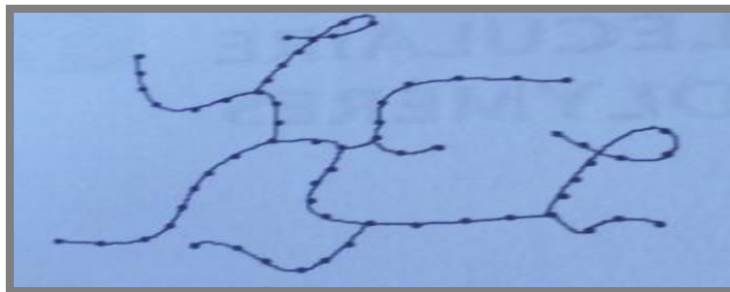


Figure 2 : polymères ramifiés (FONTANILLE et GNANOU, 2010)

c- Polymères réticulé (tridimensionnels)

Résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ; ils peuvent être aussi obtenus par la réticulation (formulation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique, ou chimique de polymère linéaire. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

I-2-4-classification des polymères**a-Polymères naturels**

Les polymères naturels sont issus du règne végétal ou l'animal, leur importance est considérable. On peut mentionner dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), le caoutchouc naturel, etc (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

b-Polymères artificiels

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

c-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 (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

I-2-5- Les grandes familles de plastique

Il existe plusieurs façons de classer les matériaux polymères suivant leur structure, leur origine, leurs propriétés, leur domaine d'application une classification classique est de regrouper en trois grandes catégories mettant en évidence leur « élasticité » ou « plasticité ».

a-Les polymères thermoplastiques

Ces polymères possèdent une structure chimiquement linéaire (figure 3), Il est composé de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des forces de cohésion. Les chaînes peuvent être :

- Linéaires et denses : dans ce cas le polymère sera rigide, comme le PEHD (polyéthylène haute densité).
- Ramifiées : dans ce cas le polymère sera plus souple comme le PEBD (polyéthylène basse densité) (SMITHERS, 2011).

Les polymères thermoplastiques ont tendance à avoir un comportement liquide par élévation de température et à redevenir rigide au refroidissement. Il en résulte qu'ils peuvent être chauffés et mis en forme, Puis réchauffés et remis en forme de manière répétitive, la forme des macromolécules est généralement linéaire ou peu branché (ETIENNE et DAVID, 2012). Grace à leur facilité dans la mise en œuvre et à leur possibilité d'être fondus plusieurs fois, les thermoplastiques correspondent à 80% du marché mondial.

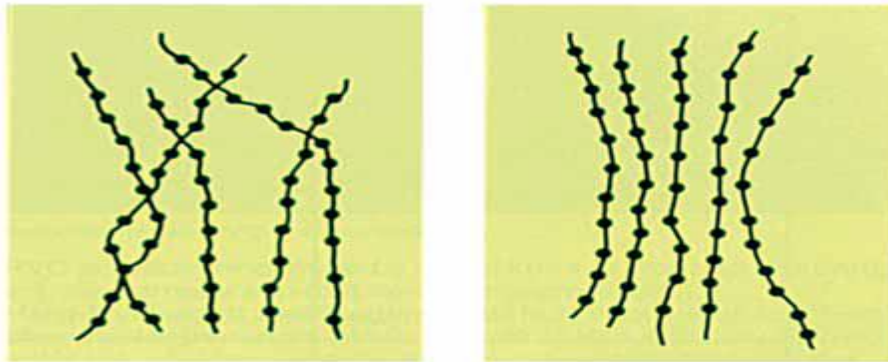


Figure 3 : Les polymères Thermoplastiques (VANTHOURENHOUT, 2002)

On peut distinguer deux sous classe de Thermoplastiques :

-**Les amorphes :** La structure amorphe où les chaînes moléculaires en vrac, sans aucune organisation particulière (figure 4).

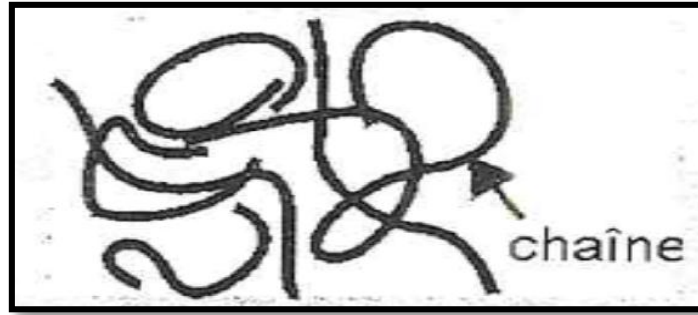


Figure 4 : La structure amorphe (COMBETTE et ERNOULT, 2005)

-**Les Semi-cristallin :** La structure semi cristalline ou une proportion variable des chaînes moléculaires, selon la nature du polymère, va s'organiser sous forme de cristallites (figure 5). Une cristallite est la conséquence d'un repliement d'une chaîne moléculaire sur elle-même ou d'un agencement régulier et ordonné de celle-ci. Le reste de la structure est à l'état amorphe.

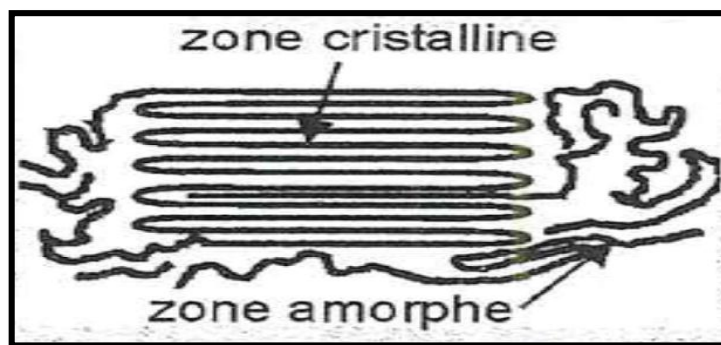


Figure 5 : La structure semi-cristalline (COMBETTE et ERNOULT, 2005)

Parmi les Thermoplastiques de grand tonnage on trouve (Figure 6)

- Le Polyéthylène à haute densité (PEHD) ;
- Le polyéthylène (PE) ;
- Les polycarbonates (PC) ;
- Le polychlorure de vinyle (PVC).



Le Polyéthylène à haute densité (PEHD)



Le polyéthylène (PE)



Les polycarbonates (PC)



Le polychlorure de vinyle (PVC)

Figure 6 : Exemple des thermoplastiques (RAUDIN O., 2008)**b -Les polymères thermodurcissables**

Les polymères thermodurcissables subissent une transformation chimique lorsqu'ils sont chauffés, leurs molécules forment un réseau tridimensionnel réticulé. Une fois que ces matériaux ont été chauffés et mis en forme, ils ne peuvent plus être remis en forme contrairement aux thermoplastiques (ETIENNE et DAVID, 2012).

Nous distinguons parmi les polymères thermodurcissables :

- Le poly époxyde (EP) ;
- Le poly ester (UP) ;
- Phénoplaste (FP).

Le tableau ci-dessous représente les différences entre les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Tableau 2 : les différences essentielles entre thermoplastiques(TP) et thermodurcissables(TD)
(REYNE, 2006).

	Thermoplastiques	Thermodurcissables
Mise en forme ou moulage sous réaction chimique	Transformation réversible	Fixation irréversible
Outils ou moule	Refroidi	chauffé
Cycle de production	Rapide	Plus lent environ double
Chutes ou déchets	Recyclables	perdus

c-Les élastomères

Les élastomères est le terme générique désignant des polymères à hauts poids moléculaires et dotés de propriétés élastiques. Ils peuvent être d'origine naturelle (caoutchouc) ou synthétique. Certains types d'élastomères sont nommés « élastomères thermoplastiques » car la réticulation disparaît lorsqu'ils sont chauffés. Ils peuvent donc être recyclés, à la différence des autres matériaux de cette famille (figure 7) (SMITHERS, 2011).

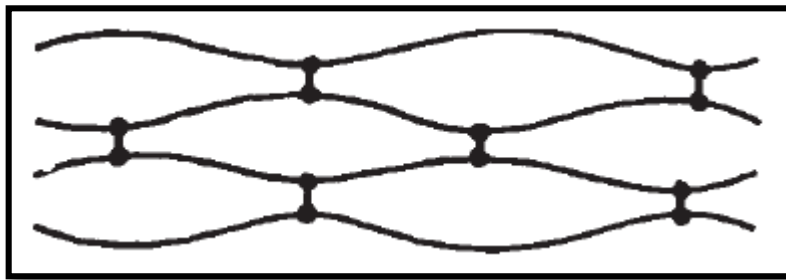


Figure 7 : polymère élastomère (VANTHOURENHOUT ,2002)

II -1- Définition

Le poly (chlorure de vinyle), ou PVC, compte parmi les polymères synthétiques les plus connus et il est devenu l'une des principales matières plastiques.

Le PVC est la deuxième plus grande résine fabriqué en volume dans le monde entier (YOUSSIF et *al.*, 2012).

AUSSEUR(2002), a définis PVC comme matière thermoplastique de synthèse composé de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %). La formule chimique du PVC est représentée sur la Figure 8.

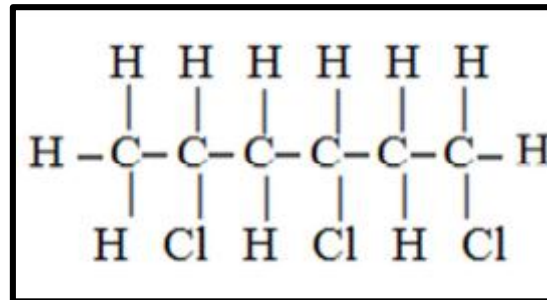


Figure 8 : la formule chimique de PVC (BOUDET, 2003)

Le PVC est obtenu par polymérisation de chlorure de vinyle monomère(CVM) (figure9), il se présente sous forme d'une poudre blanche (CARREGA et COLL, 2007).

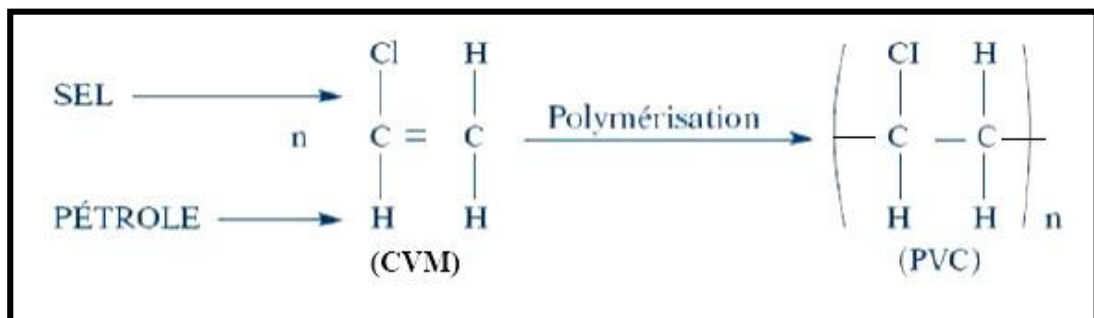


Figure 9 : Polymérisation de PVC (CAAMPS ,2004)

II-2-Les propriétés du PVC

II-2-1-Propriétés mécaniques

Le PVC présente une bonne rigidité à température ambiante, ainsi qu'une excellente résistance à l'abrasion, il présente par contre une certaine fragilité au froid, notamment une fragilité au choc à température inférieure à -10 °C (CARREGA et COLL, 2007).

II-2-2-Propriétés physiques

Le PVC est un polymère amorphe qui présente une très faible cristallinité (de l'ordre de 7%) dont la masse volumique est de :

1,4 g/cm³ pour les mélanges non plastifiés ;

1,2 à 1,3 g/cm³ pour les mélanges plastifiés (CARREGA et COLL, 2007).

II-2-3-Propriétés chimiques

Le PVC rigide possède une bonne résistance aux produits chimiques : acides, bases, huiles, alcools. Le PVC souple (plastifié) est beaucoup plus sensible aux agents chimiques (CARREGA et COLL, 2007).

II-3- La production de chlorure de vinyle

Le PVC est l'un des matériaux thermoplastiques les plus utilisés. On estime que la consommation mondiale de PVC est à 39,3 millions de tonnes en 2013, et la demande devrait augmenter d'environ 3,2 % par an jusqu'en 2021 (NIKOO et *al.*, 2016).

Le monomère employé lors de la réaction de polymérisation est le chlorure de vinyle, gaz incolore à -14°C, le chlorure de sodium de source marine ou minérale est utilisé comme matière première principale dans la fabrication de ce monomère.

La production du PVC s'opère dans un autoclave dans lequel on mélange le monomère CVM à des catalyseurs ou des dispersants en milieux aqueux ou sec (DARGNAT, 2004).

La polymérisation du PVC est aujourd'hui faite selon les trois types de procédés :

1) Procédé en masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en absence totale d'eau et d'agent dispersant, sa granulométrie est d'ordre de 130 µm. Ensuite ils sont mélangés avec des additifs et transformés sur des machines fournissant de la chaleur.

2) Procédé en émulsion

Le monomère est mis dans un milieu aqueux comportant un agent tensioactif. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble. Après évaporation d'eau, la résine obtenue possède une granulométrie d'ordre de 10 μm , ces résines se mettent en œuvre par des techniques très différentes comme l'enduction.

3) Procédé en suspension

La réaction aura lieu dans des gouttelettes en suspension dans un milieu dispersant. Ce type de polymérisation permet d'obtenir des résines de granulométrie de l'ordre de 130 μm auxquelles on ajoute des additifs et elles sont transformées sur des machines fournissant de la chaleur (CARREGA et COLL, 2007).

II-4- Utilisation d'additifs dans le PVC

Pour obtenir l'éventail des propriétés nécessaires dans le produit fini, un certain nombre d'additifs sont mélangé au polymère du PVC. Selon l'application à laquelle est destiné le PVC, sa composition (résine + additifs) peut varier énormément en fonction des quantités d'additifs différents qui sont incorporées dans les polymères : stabilisants, lubrifiants, plastifiant et pigment (Figure 10).

L'utilisation des plastifiants (principalement de phtalate) et des stabilisants dans des quantités assez élevées constitué une caractéristique spécifique de la fabrication du PVC, les autres types d'additifs sont également utilisés à des degrés divers (ANONYME, 2000).

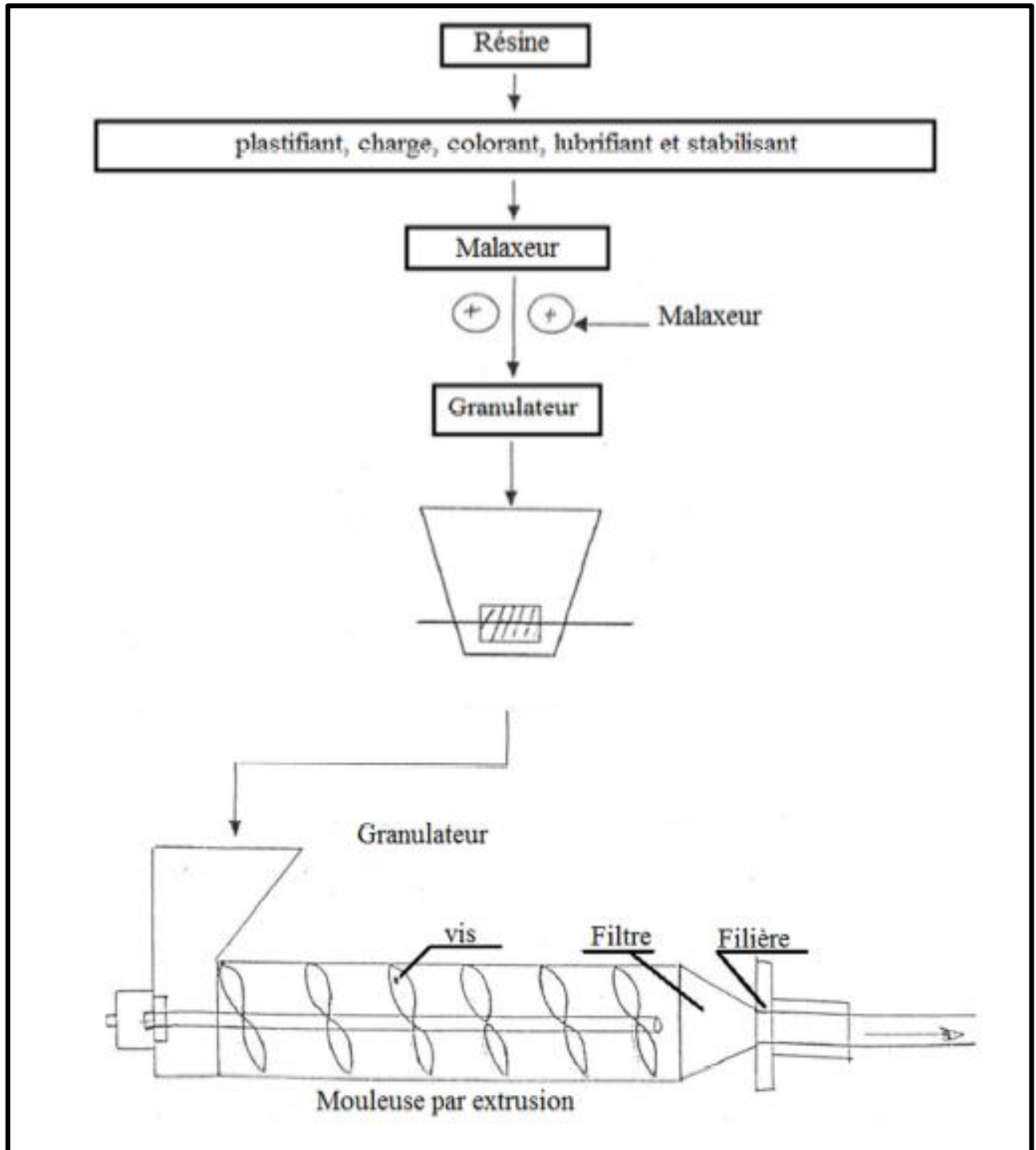


Figure 10 : la mise en œuvre de PVC (BAROUTI et *al.*, 2008)

II-4-1- Les plastifiants

Ce sont des molécules destinées à assouplir le matériau de base et à augmenter sa résistance au choc (DUVAL, 2009). Ce sont des molécules à faible taille par rapport à celle des polymères (CARREGA et COLL, 2007).

Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser la température de transition vitreuse du PVC (78° C pour le PVC pur) et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc à température ambiante (AUSSEUR, 2002). Ce sont généralement des esters phtaliques, phosphoriques et glycoliques ainsi que des dérivés aromatiques chlorés (BROUILLET et FUGIT, 2009).

II-4-2- Les charges

Les charges sont des substances inertes, minérale ou végétales qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé (ANONYME A, 2004).

Les charges les plus utilisés sont :

Les carbonates de calcium ;

Le Talc ;

Les oxydes métalliques (AUSSEUR, 2002).

II-4-3- Les lubrifiants

Ils sont les plus souvent les stéarates métalliques, des cires d'hydrocarbures ou des acides gras (DUVAL, 2009).

Il existe 2 grandes familles de lubrifiants :

- **Les lubrifiants Externes** : leur action vise à combattre les frottements sur les parois Métalliques des outillages en facilitant le glissement de la matière plastique et en évitant les collages sur ceux-ci ; ils sont peu compatibles avec le polymère ; on utilise généralement des paraffines et des cires de polyéthylène.

- **Les lubrifiants Internes** : leur action consiste à réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et risquent d'entraîner sa dégradation thermique ; ces lubrifiants compatibles avec le PVC pour éviter toute migration hors du polymère sont des dérivés des alcools et esters d'acides gras, souvent de l'acide stéarique (AUSSEUR, 2002).

II-4-4- Les stabilisants

Les stabilisants sont ajoutés au polymère afin d'empêcher la dégradation par la chaleur et la lumière. Différents types de stabilisants sont utilisés et leur teneur dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application à laquelle ce produit est

destiné. Les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus utilisés (ANONYME, 2000).

II-4-5- Les Colorants et les pigments

Les polymères sont, par nature, dans leur grande majorité, peu ou pas colorés. Leur coloration doit satisfaire à des exigences très diverses :

- Esthétique : tissus enduits, ameublement ;
- Technique : amélioration de certaines caractéristiques physiques du polymère ou protection contre la lumière visible ou les radiations ultraviolettes ;

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 :

Colorants : matière colorante sous forme de poudre de couleur ou noire soluble dans les solvants et les substrats.

Pigments : matière colorante sous forme de poudre de couleur blanche ou noire insoluble dans les solvants et les substrats (BONDOUX, 2003).

II-5- Impact de polychlorure de vinyle

II-5-1-Définition de la pollution

Köller (2004) a défini le terme pollution comme « une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effet directs ou indirect altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivants. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, en eau et autres produits biologiques.

II-5-2- Additifs dangereux de PVC

Les principales catégories d'additifs qui doivent être évaluées scientifiquement en terme de dangerosité et de risque pour la santé humaine et l'environnement, sont les stabilisants en particulier ceux qui contiennent des métaux lourds comme le plomb, le zinc, le cadmium et les plastifiants phtalates (ANONYME, 2000).

➤ Plomb (Pb)

Métal gris-bleu. Grisant à l'air humide, la présence dans la croûte terrestre est ubiquitaire (entre 15 mg/kg et 20 mg / kg), sa facilité à le faire fondre, sa malléabilité sous forme solide, sa haute densité et sa réaction électrochimique avec l'acide sulfurique expliquent l'importance

du plomb dans le marché (ROBERT-NADEAU, 2012). Le plomb a été très largement utilisé dans la fabrication des tuyaux, peintures et pesticides, sa présence dans l'environnement est anthropogénique. En effet on le retrouve grâce aux moteurs à combustion dans l'essence, puis dans l'air, d'où il retombe sous forme de sels sur les sols et les eaux de surface. Il est également réparti par d'autres activités comme notamment les combustions et divers procédés industriels (VILAGINES, 2010).

➤ **Zinc (Zn)**

Le zinc est l'un des métaux le plus abondant de la croûte terrestre, soit entre 0,9 mg /kg à 169 mg/kg. Sous sa forme métallique, il possède un aspect blanc bleuté, résiste bien à la corrosion. La structure chimique et physique de zinc ressemble beaucoup à celle de cadmium. Aujourd'hui, la majorité de zinc est utilisée dans le processus de galvanisation de l'acier, du fer et de plusieurs autres métaux. Aux États-Unis cette industrie représente 55% de son utilisation totale (ROBERT-NADEAU, 2012).

➤ **Cadmium (Cd)**

Le cadmium est un métal blanc argenté, brillant, relativement mou et déformable (densité 8,65 g/cm³, point de fusion 321°C) (BLIEFERT et PERRAUD, 2004). La consommation la plus importante de ce métal provient du secteur des batteries NiCd (83%). L'autre utilisation principale est : la fabrication de pigments et la stabilisation de plastiques (PVC) (ROBERT-NADEAU, 2012).

➤ **Phtalates**

Les phtalates sont la plus grande classe d'additifs en plastique. Ils sont principalement utilisés comme plastifiants non réactifs qui améliorent la souplesse des matériaux polymères, mais sont également largement utilisés dans la fabrication des fibres synthétiques et des cosmétiques. Elles représentent 20 à 30 % du poids total du produit final (FENG et al, 2003). Quelques exemples des phtalates :

-DEHP (Diéthylehexylephtalate)

Il est utilisé comme plastifiant pour les matières plastiques et les élastomères, notamment pour la fabrication de jouets, de revêtements muraux et spécialement utilisé pour le matériel médical. Il est aussi utilisé pour les imitations de cuir, les vêtements imperméables, les chaussures ou encore les rideaux de douche. C'est un fluide hydraulique et diélectrique qui est utilisé dans la fabrication des condensateurs.

-DINP (Diisononylephtalate)

Il est principalement utilisé comme plastifiant pour le PVC. Dans les usages restants (environ 5 %), il est incorporé dans les encres et les pigments, les adhésifs, les peintures, les lubrifiants et les produits d'étanchéité.

-DIDP(Diisodécylephtalate)

Tout comme les autres phtalates, il est utilisé comme plastifiant, mais aussi comme agent assouplissant dans les encres de l'industrie textile ainsi que dans l'industrie des peintures et vernis (DARGNAT, 2004).

II-6-Le PVC et l'environnement

La consommation au cours des dernières décennies a connu un fort développement. Le confort et le bien être qu'elle a apportés ont aussi eu pour conséquence une augmentation du volume de déchets après usage. La prise de conscience de cette situation, au début des années 90, a conduit les autorités publiques à prendre des mesures visant à favoriser la réutilisation des déchets et leurs valorisations.

Comme pour toutes les autres matières, l'impact réel du PVC sur l'environnement dans une application et un contexte donnés, peut être évalué par une analyse du cycle de vie complet afin de développer les mesures nécessaires pour assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement (HRUSKA et *al.*, 2007).

II-7- Aspect toxicologiques des polymères, des monomères et des additifs

Les polymères purs ou après transformation sont inertes, non volatiles, peu solubles et ne sont pas toxiques. Par contre certains monomères et additifs sont toxiques. Le passage dans l'organisme peut se faire par voie digestive, pulmonaire ou cutanée. Les effets de toxicité peuvent être observés à plus ou moins longue échéance lorsque les expositions sont répétées.

L'état de Californie (état à la pointe de la défense de la santé aux Etats-Unis) a établi une liste de produits qui causent des cancers, parmi ces produits on y trouve le chlorure de vinyle (présent dans le PVC). En effet, pour le PVC, ce n'est pas le produit lui-même qui est cancérigène, mais son monomère de départ, le chlorure de vinyle (CVM) (ANONYME B, 2004).

II-7-1-La toxicité de monomères

- Le chlorure de vinyle

Le chlorure de vinyle est narcotique. L'exposition à des concentrations élevées peut entraîner l'évanouissement. Une exposition très élevée à de fortes concentrations cause aussi chez l'être humain une dépression du système nerveux central accompagnée de symptômes tels que des étourdissements, des vertiges, des nausées, des maux de tête, de l'irritabilité, de trouble de mémoire et une perte de poids, l'irritation des voies respiratoires et une bronchite chronique (BONNARDE et *al.*, 2007).

II-7-2- la toxicité des additifs

a) Les stabilisants

Les stabilisants du PVC sont très nombreux. Leur teneur dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application (ANONYME, 2000).

Les composés de plomb et de cadmium étant aujourd'hui respectivement classés en catégorie 2A et 1 par le centre international de recherche sur le cancer et l'agence de l'OMS (PEZERAT, 2008).

Plomb : Dans le corps humain, ce métal se trouve principalement sous forme de composés inorganiques : d'un côté dans le système respiratoire, sous forme d'aérosols contenant du plomb (absorption par les poumons) d'un autre coté par la nourriture et la boisson (absorption par l'intestin et par l'estomac) (BLIEFERT et PERRAUD, 2004).C'est un toxique cumulatif susceptible de provoquer des troubles neurologiques et hématologiques connus sous le nom saturnisme. Le risque d'intoxication saturnique est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans, l'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte, a exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 % (VILAGINES, 2010).

-Zinc : L'inhalation chronique de zinc peut mener à une diminution de l'absorption du cuivre diététique. Une inhalation aigue d'oxyde de zinc peut occasionner les symptômes associés à une fièvre des métaux : douleurs thoraciques, fièvre et nausées .Le potentiel cancérogène du zinc n'a pas été démontré jusqu'à ce jour, par ailleurs, une carence peut s'avère néfaste chez l'être humaine (ROBERT-NADEAU, 2012).

-Cadmium : est un métal non essentiel à la vie. Une fois absorbé, il se disperse dans l'organisme, les concentrations les plus élevés sont principalement retrouvé dans les reins et les pommons.

Le cadmium est une affinité particulière pour le rein, car ce dernière à une Synthèse endogène de metallothionine insuffisante qui va s'accumuler sous forme d'ions Cd^{2+} et peut causer des dommages aux tubules entrainant entre autres, une protéinurie pouvant ultimement mener à une insuffisance rénale. Les premiers manifestations de toxicité rénale surviennent lorsque la concentration urinaire de cadmium atteint $10 \mu\text{g/g}$ de créatinine. Il y a un risque accru de cancer de la prostate, des reins, et de la vessie via une exposition par ingestion ou inhalation du cadmium (ROBERT-NADEAU, 2012).

b) Les phtalates

L'exposition humaine aux phtalates peut s'effectuer de plusieurs façons différentes. Par migration des phtalates dans les produits alimentaires, par résorption épidermique des cosmétiques ou par inhalation d'air contenant des phtalates. De plus, les jeunes enfants peuvent en outre être exposés en portant à leur bouche des jouets en PVC (BERGÉ, 2012).

Un composé comme le DEHP (di éthylhexylphtalate ou phtalate de dioctyle), ajouté au PVC par centaines de milliers de tonnes, à l'échelle de l'Union européenne, pour conférer de la souplesse au matériau final, a été classé en catégorie 2 par l'Union européenne, en tant que toxique pour la reproduction. Même propriété pour le phtalate de diisobutyle. Ce sont des composés cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) (PEZERAT, 2008).

c) Les Charges

Les charges sont incorporées dans la matière plastique, la plupart des charges sont inoffensives et ne migrent pas. Les dangers qu'elles présentent apparaissent au moment de leur incorporation dans la résine, ou lors d'opérations d'usinage : danger découlant soit de l'inhalation des poussières dégagé (amiante, silice, talc), soit de contact direct avec l'épiderme (FARHI et al., 2006).

d) Les Pigments et les colorants

Les composés à base de plomb sont des produits nocifs à effet cumulatif agissant sur les systèmes nerveux, digestif, sanguin et sur les reins. Les chromates sont allergisants et irritants pour la peau, les voies respiratoires et peuvent avoir un rôle dans l'apparition de certains cancers du poumon (FARHI et al., 2006).

III-1- Définition de Vieillissement

Le vieillissement est défini par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme étant une dégradation provoquant un processus irréversible qui entraîne un changement significatif dans la structure du matériau. Le changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes (PAGGA ,1998).

On distingue le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

III-1-1- Vieillissement physique

Le vieillissement physique est un phénomène qui ne touche que la partie amorphe du matériau (DONG ,2013).Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface (MALAJATI, 2009 ; KADDAR, 2014).

III-1-2- Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique c'est un phénomène plus compliqué par rapport au vieillissement physique, le vieillissement chimique provoque le changement des constituants. Généralement, ce type de vieillissement est souvent accompagné par la coupure des chaînes et la diminution de la masse molaire du matériau. On peut cependant observer dans le matériau une réaction de réticulation pendant le vieillissement qui rend le polymère fragile (DONG ,2013).

On distingue différents types de vieillissements chimiques classés en fonction de leur cause externe (température, rayonnement UV, ...) :

a- Le vieillissement thermochimique

Tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

b- Le vieillissement photochimique

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire.

c- Le vieillissement radiochimique

Ensemble des processus résultant directement ou indirectement de l'interaction entre un matériau et des radiations ionisantes (rayons x , γ , α , β ...) (VERDU (a), 2002).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister, on peut citer le vieillissement chimique en milieu réactif, vieillissement biochimique, vieillissement chimique sous contrainte mécanique (VERDU (a), 2002).

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

-Les coupures statistiques des chaînes

Le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (figure 11).

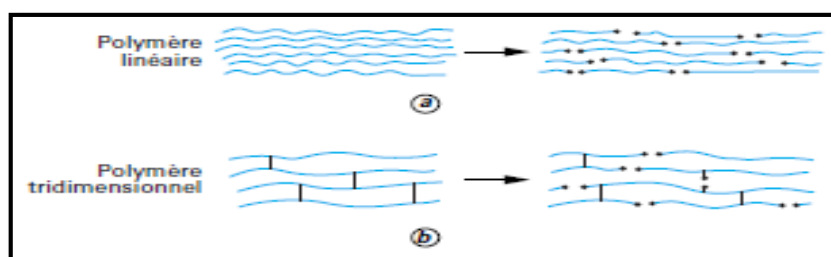


Figure 11 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires (VERDU (b), 2002)

-La réticulation : c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule grande chaîne à partir de deux chaînes polymères (figure 12).

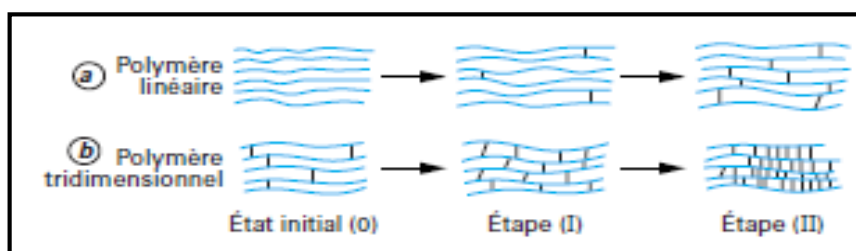


Figure 12 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel (VERDU (b), 2002)

-Les réactions de dépolymérisation

Les réactions de dépolymérisation font intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne), ou résultant d'une coupure statistique (VERDU (b) ,2002).

III-2- Facteurs de dégradation

La durabilité des matériaux polymères revêt une importance primordiale. Ces matériaux se détériorent graduellement au cours de leur utilisation et le mécanisme de la dégradation dépend de la durée des agressions chimiques et physiques lorsque le polymère est exposé séparément ou combiné aux différents facteurs : lumière, chaleur, humidité, oxygène.

Quel que soit l'origine de la dégradation, elle mène toujours à la détérioration des propriétés des matériaux polymères conduisant à la réduction de leur durée de vie (BOUTANDJA, 2006).

-La température

Une élévation de la température, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en œuvre entraine une dégradation thermique des matières plastiques imputable à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires (DJOUDI, 2007). Donc, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein de polymère (DJELOUAH, 2009).

-L'humidité, pluie

Les effets de l'eau, s'ajoutent à ceux de la lumière dans le cas des polymères hydrophiles. Le lavage des surfaces par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction (VERDU (a), 2002).

-L'oxygène de l'air

Lorsque les liaisons se rompent sous une action mécanique, thermique, photochimique, des radicaux libres très réactifs se créent. Par combinaison avec l'oxygène, ces radicaux conduisent à la formation de peroxydes et d'hydro peroxydes. Les hydro peroxydes sont des produits instables se décomposant sous l'effet des UV ou de la chaleur et qui vont ensuite provoquer la scission des chaînes du polymère.

-La lumière

Un rayon lumineux est porteur d'énergie, celle-ci dépendant de la longueur d'onde associée. Si elle est suffisamment élevée, elle peut être à l'origine de la dégradation du polymère. Le rayonnement UV qui possède de faibles longueurs d'onde et donc une énergie élevée est particulièrement néfaste (ZAIDI, 2011).

IV-1-Propriétés mécaniques

➤ Essai de traction

Les essais de traction déterminent la résistance à la traction, la limite élastique et l'allongement à la rupture. Les informations contenues dans ces différentes valeurs sont utilisées pour anticiper le comportement d'un matériau.

Les machines d'essai de traction comprennent essentiellement les éléments suivants :

- Une partie fixe portant un dispositif d'attache.
- Une partie mobile portant le second dispositif d'attache .Ces dispositifs d'attache fixent, autant que possible sans glissement, chaque extrémité d'éprouvette qui se trouve ainsi placée entre la partie fixe et la partie mobile,
- Un mécanisme d'entraînement communiquant, à la partie mobile, à vide, un mouvement uniforme de vitesse contrôlée.
- Un indicateur d'allongement : l'indicateur d'allongement doit permettre de déterminer à tout instant la distance séparant deux points particuliers de l'éprouvette. L'éprouvette est étirée à vitesse constante jusqu'à la rupture (ANONYME A, 1981).

➤ Essai de la dureté

La dureté d'un matériau est la résistance de celui-ci à l'enfoncement d'un pénétrateur de forme et de dimension donnée. On appelle indice de la dureté de pénétration Shore le résultat de la masse effectuée selon un mode opératoire bien déterminée et réalisé à l'aide d'un duromètre Shore A ou d'un duromètre Shore D.

L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le matériau à essayer. Un duromètre Shore comporte essentiellement les parties suivantes :

- Un pied presseur, d'une dimension au moins égale à celle d'un cercle de 6 mm de rayon, percé en son centre d'un trou de 2,5 à 3,5 mm de diamètre.
- Un pénétrateur constitué d'une barre d'acier trempé de forme (figure 13) (ANONYME B, 1981).

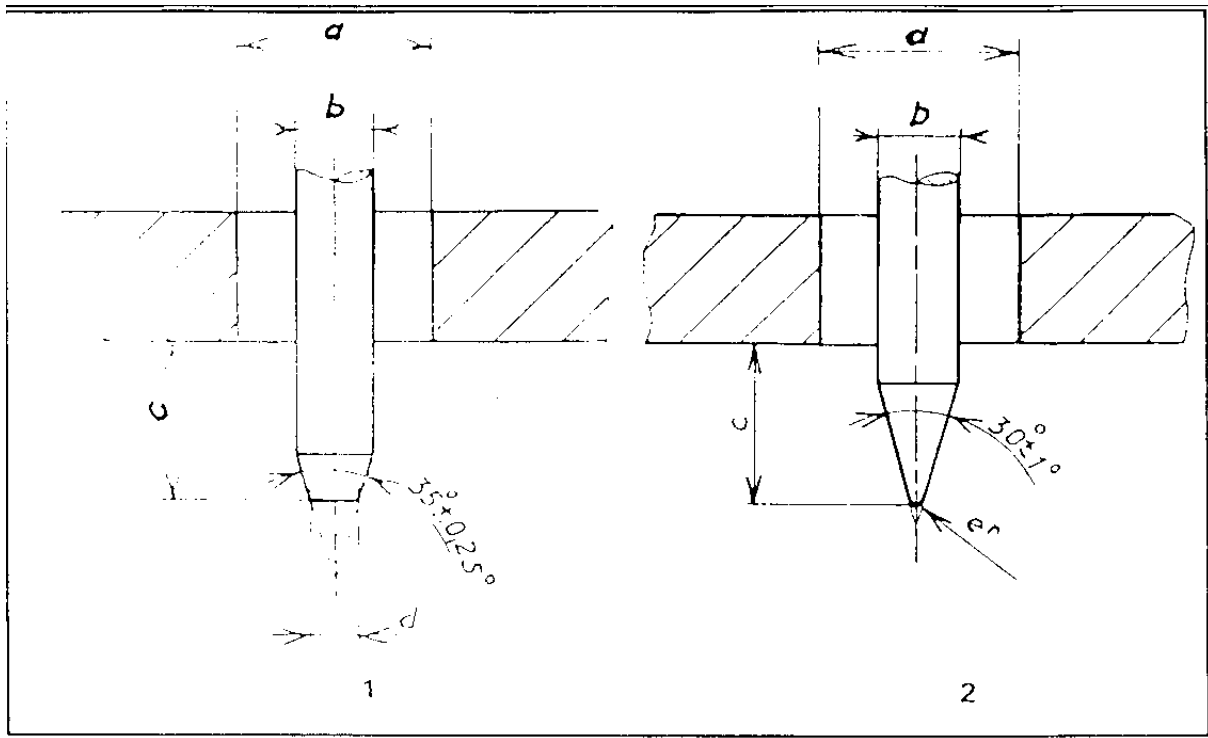


Figure 13 : Pénétreurs pour le duromètre du type A(1) et D(2) (ANONYME B, 1981)

IV-2-Propriétés physico-chimiques

➤ Masse volumique

La masse volumique p est la masse par unité de volume d'une matière à une température donnée T (°C). La masse volumique d'un plastique pris dans un état physicochimique donné est fréquemment utilisée pour suivre les variations de la structure physique de différents lots d'un même plastique, ainsi que pour le calcul de la quantité de matière nécessaire pour obtenir un objet de volume donné.

➤ Microscopie électronique balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy » (SEM) occupe une position privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner sur l'échantillon non seulement des renseignements relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles (PAQUETON et RUSTE, 2006).

Le principe est qu'un faisceau d'électrons balaie la surface d'un échantillon, l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires ou

des électrons rétrodiffusés. Ceux-ci sont captés par un détecteur qui donne un signal. Ces signaux peuvent former des images de l'échantillon détecté (DONG, 2013).

➤ Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge a connu, grâce au développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), un nouvel essor qui lui permet d'occuper une place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères.

La spectroscopie IRTF est une spectroscopie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été "codé" par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interferogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformée de Fourier à partir de l'interferogramme. C'est une méthode rapide, directe et non destructive, qui nécessite de petites quantités d'échantillons (GARDETTE, 1998).

Les possibilités offertes par la spectroscopie infra-rouge permettent d'obtenir des informations détaillées sur :

- La structure chimique des macromolécules et la composition du polymère. Identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, et des impuretés.

- Les interactions intra- ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules.

- l'identification de polymères : Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de références de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier.

- identification d'adjuvants, plastifiants, anti UV : Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infra-rouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. (GARDETTE, 2003).

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basé sur le principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson. Il est constitué de trois éléments essentiels (figure 14).

- Le diviseur de faisceau de lumière « beamsplitter » ;

- Un miroir fixe qui réfléchit le premier faisceau vers le « beamsplitter » ;
- Un miroir mobile qui réfléchit le second faisceau vers le « beamsplitter ».

Les deux miroirs sont disposés de façon à recombinaison les faisceaux au niveau du diviseur (beamsplitter), l'un est ensuite orienté vers la source tandis que l'autre est dirigé vers un détecteur. Le déplacement du miroir mobile crée un déphasage entre les deux rayons (variation du chemin optique) produisant ainsi un interférogramme. Les données de ce dernier sont converties en spectre IR par le processus mathématique de transformation de Fourier (FRANCIS et *al.*, 1998).

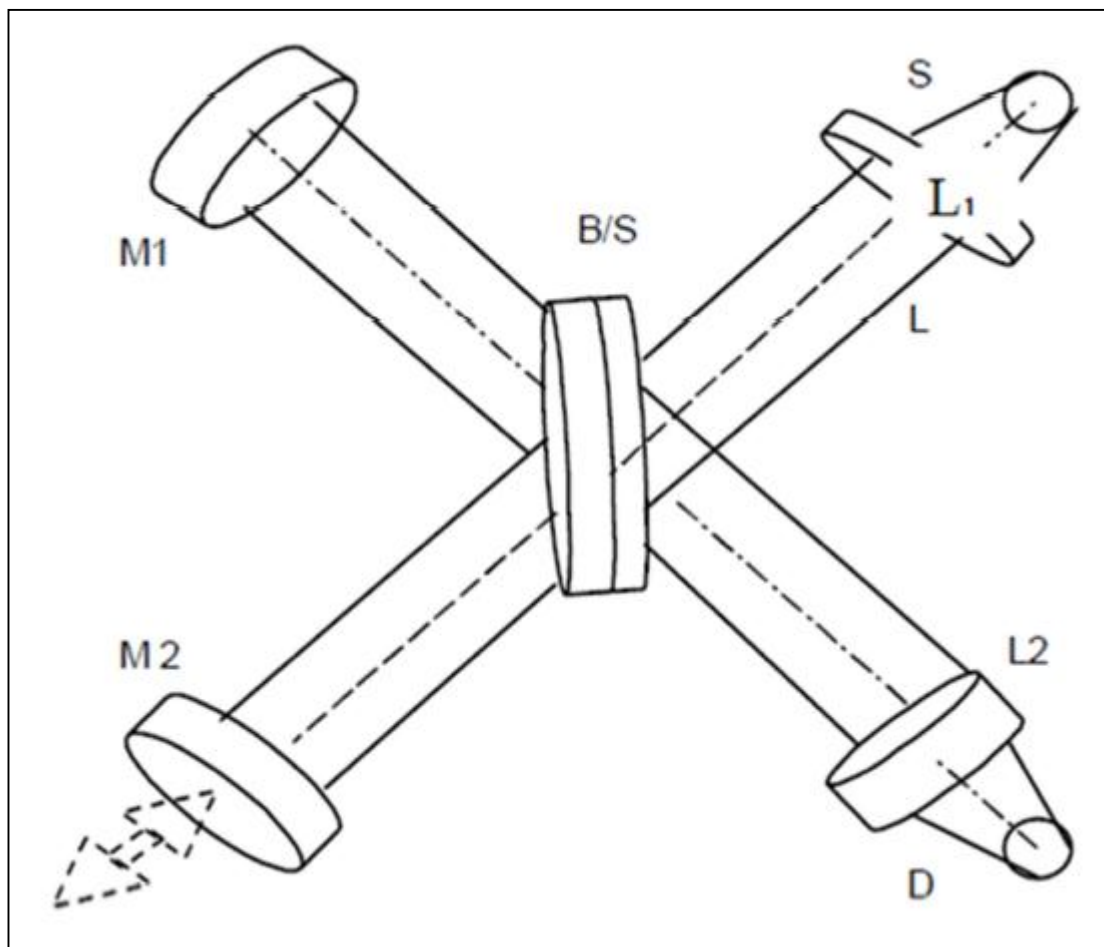


Figure 14 : Interféromètre de Michelson (FRANCIS et *al.*, 1998).

S : Source de lumière
D : Détecteur
B/S : Diviseur de faisceau

M2 : Miroir mobile
M1 : Miroir fixe
L1, L2 : Focaliseurs

V-1- Les produits utilisés

➤ La résine du PVC

Shintech SE 1200 grade 1 est une résine du PVC produite par la société Américaine INC USA, polymérisée en suspension dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau3.

Tableau 3 : Caractéristiques de la résine de PVC(ANONYME, 2002).

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Poudre blanche
Viscosité	ASTMD1243	/	1,01-1,012
Valeur de K-Wert			71,1
Densité	ASTMD1895	g/cm ³	0,509-0,520

➤ Les plastifiants

Les plastifiants utilisés dans la préparation des différentes formulations sont des liquides huileux limpides dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 4 et 5 .Ces plastifiants sont fournis par la société générale des plastifiants (Tunisie).

Tableau 4 : Caractéristiques du plastifiant di-isononyleadipate (DINA) (ANONYME, 2003)

caractéristique	méthode	unité	valeur
Masse molaire	/	g/mol	398,6
Densité à 20 °C	DINA ASTM 51 562 D1298	g/cm ³	0,922-0,924
Acidité	53 402 D1613	g KOH/g	Max 0,07
Viscosité à 20 °C	51 562 D445	MPa.s	19-23
Teneur en eau	51 777 D1364	%	Max 0,1

Tableau5 : Caractéristiques du plastifiant di-octylephtalate (DOP) (ANONYME, 2003).

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Masse molaire	/	g / mol	390,6
Densité à 20 °C	ASTMD1045-86	g / cm ³	0,983–0,987
Acidité	ASTM D1045-86	g KOH / g	< 0,1
Viscosité à 20 °C	ASTMD 445-88	Cst	80 – 85
Point d'inflammabilité	D93- 90	°C	≥ 190
Teneur en eau	ASTME203-90 Karl Fischer	%	< 0,1

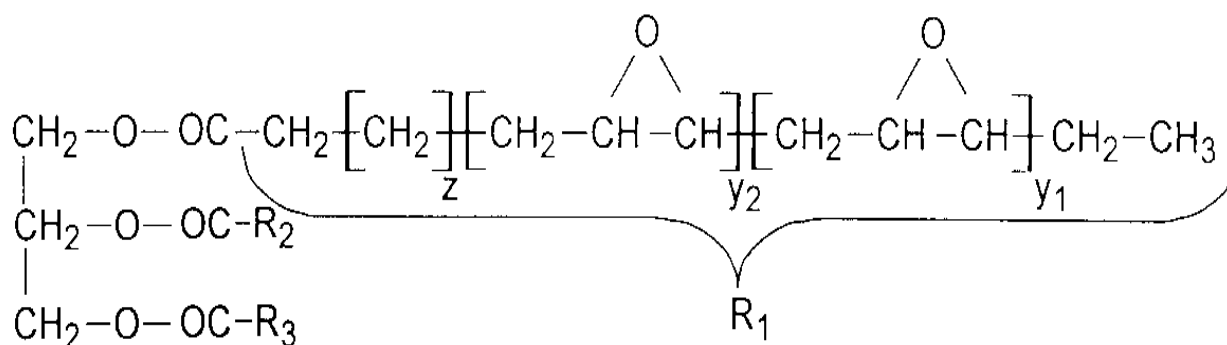
➤ **Les stabilisants thermiques et le lubrifiant**

Les stabilisants thermiques et le lubrifiant utilisés dans la préparation des différentes formulations sont regroupés dans le tableau 6.

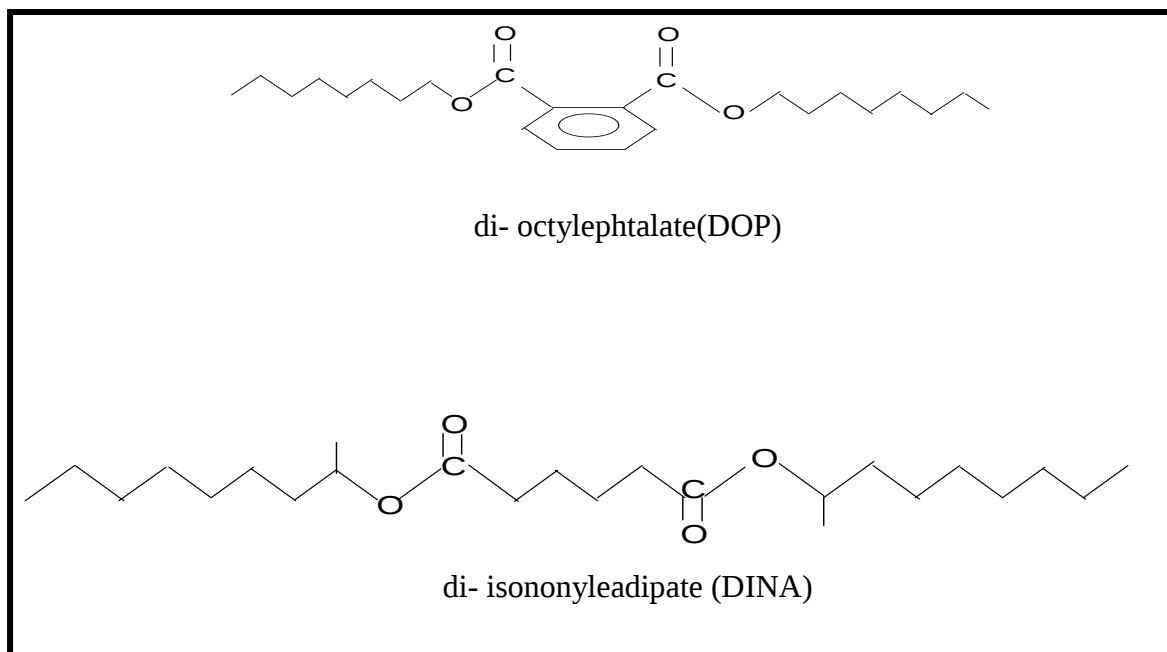
Tableau 6 : Les stabilisants thermiques et lubrifiant utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Stabilisants thermiques	Complexe calcium-zinc	/	Reapak BCV/3037	Italie	Poudre blanche
	Huile de tournesol époxydée	/	/	Préparée à l'école Nationale Polytechnique Algérie	Liquide jaune clair
	Huile de soja époxydée	/	/	AkdinizKimia (Turquie)	Liquide jaune clair
Lubrifiant	Acide stéarique	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Stéarine JOS	SO.G.I.S SPA (Italie)	Ecailles blanches

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6,4 %(BENANIBA et *al.*,2001). La formule chimique de l'HTE est la suivante :



R2 et R3 peuvent être identiques ou différents de R1 du point de vue du nombre de groupements époxydes présents. Le taux d'oxygène oxyrane de l'HSE est de 6 % .



V-2- Formulations réalisées

Pour notre étude nous avons réalisé deux formulations rigides : R(HTE) et R (HSE) et trois formulations plastifiées : P (DINA, HTE), P (DOP, HTE) et P (DOP, HSE).

La résine de PVC et les additifs (plastifiants, stabilisants thermiques et lubrifiant) sont mélangés à froid. Le mélange obtenu est introduit alors dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs (figure 15) chauffés à 140 °C pendant 15 à 20 mn. Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux d'une presse de table de marque FONTIGINE (figure 16) à 170 °C sous une charge de 300 KN pendant 5 mn afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2 mm environ) (figure 17).



Figure 15 : Mélangeur à deux cylindres



Figure 16 : Presse FONTIGINE



Figure 17 : Forme des plaques

V-3- Exposition des plaques de PVC au vieillissement naturel

Les plaques de PVC rigides et plastifiées ont subi un vieillissement naturel durant trois mois selon la norme ASTM D 1435-99 (ANONYME, 1999). Les échantillons ont été exposés à la

face sud avec un angle de 45° par rapport à l'horizontal. Un prélèvement a été effectué après trois mois de vieillissement afin d'être caractérisé.

V-3-1- Présentation de site

Nos échantillons ont été exposés à l'office national de météorologie (ONM). Se trouvant à la ville de Boukhalfa, Daïra de Tizi-Ouzou à une altitude de 153.40 m, sa latitude Nord est $36^\circ 43'$ et la longitude Est $04^\circ 1'$ (Figure 18).

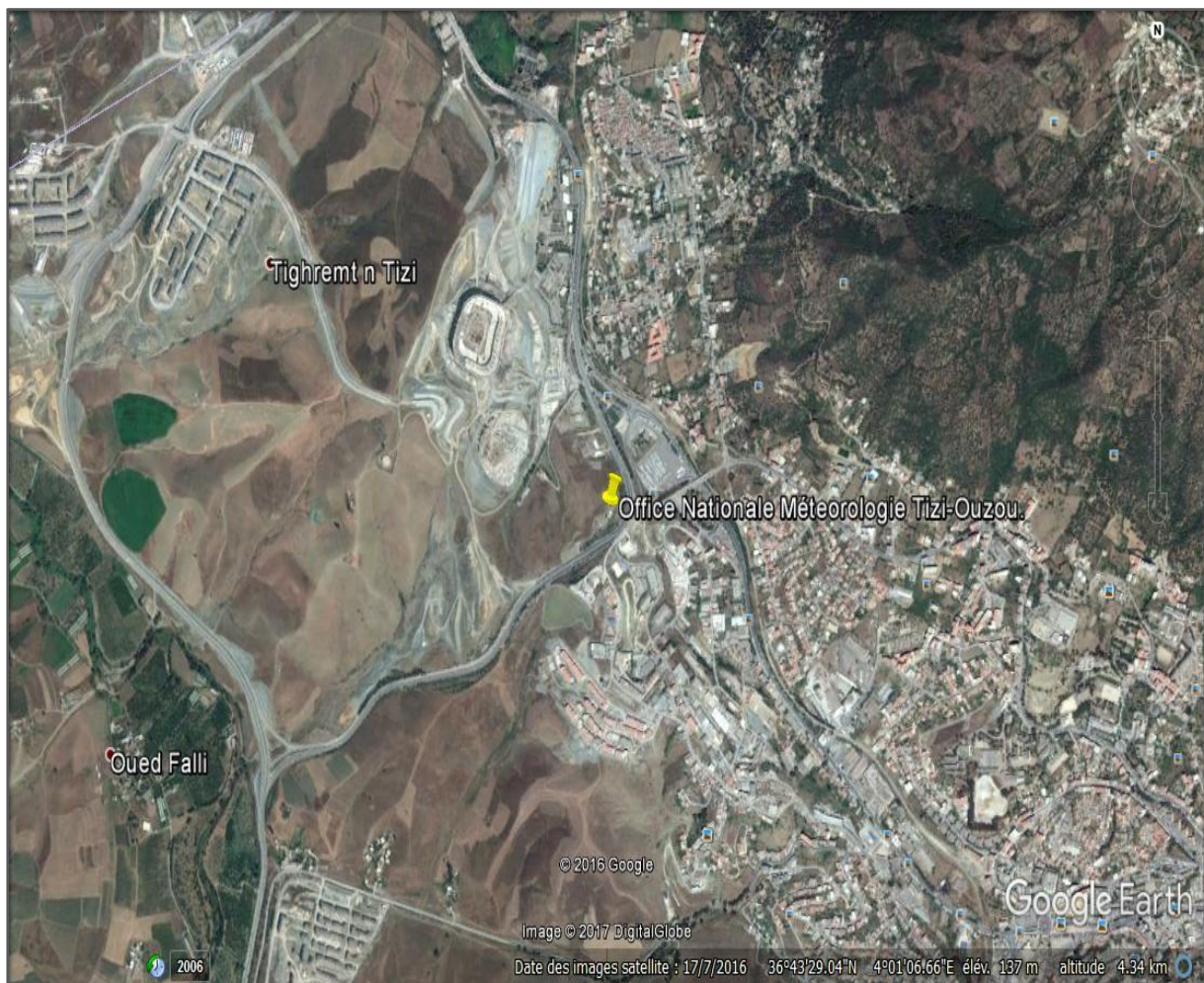


Figure 18 : image satellitaire de site de l'Office Nationale Météorologique.

V-4- Caractérisation des échantillons vieillis

V-4-1- la variation de masse

La perte de masse est basée sur le poids des éprouvettes de PVC rigides et plastifiées qui ont été pesées avant et après trois mois d'exposition au vieillissement naturel à l'aide d'une balance de précision de marque KERN 770 (figure 19).



Figure 19 : Balance de précision

V-4-2- Propriétés mécaniques

Pour caractériser les propriétés mécaniques des échantillons, les essais de traction et de dureté shore D ont été effectués.

➤ Essai de traction

Avant de procéder à l'essai de traction les plaques qui ont été exposé au vieillissement naturel seront découpées en éprouvettes haltère, leurs largeurs et épaisseurs sont mesurées à l'aide d'un micromètre afin de déterminer leur section(figure 20).

Les essais de traction ont été effectués dont le but de déterminer l'allongement et la contrainte à la rupture des matériaux. Ces essais ont été réalisés au niveau de laboratoire de chimie à l'Entreprise de Câblerie Electrique (CABEL, Alger), sur une machine de traction de marque MTS Criterion model 41(figure 21), selon la norme Française T51-034 (ANONYME, 1981). La vitesse de déformation est de 100 mm/s. L'éprouvette d'essai est fixée entre deux mâchoires, la traverse mobile se déplace à une vitesse fixe jusqu'à fin d'essai (la rupture). Les résultats représentent une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes.

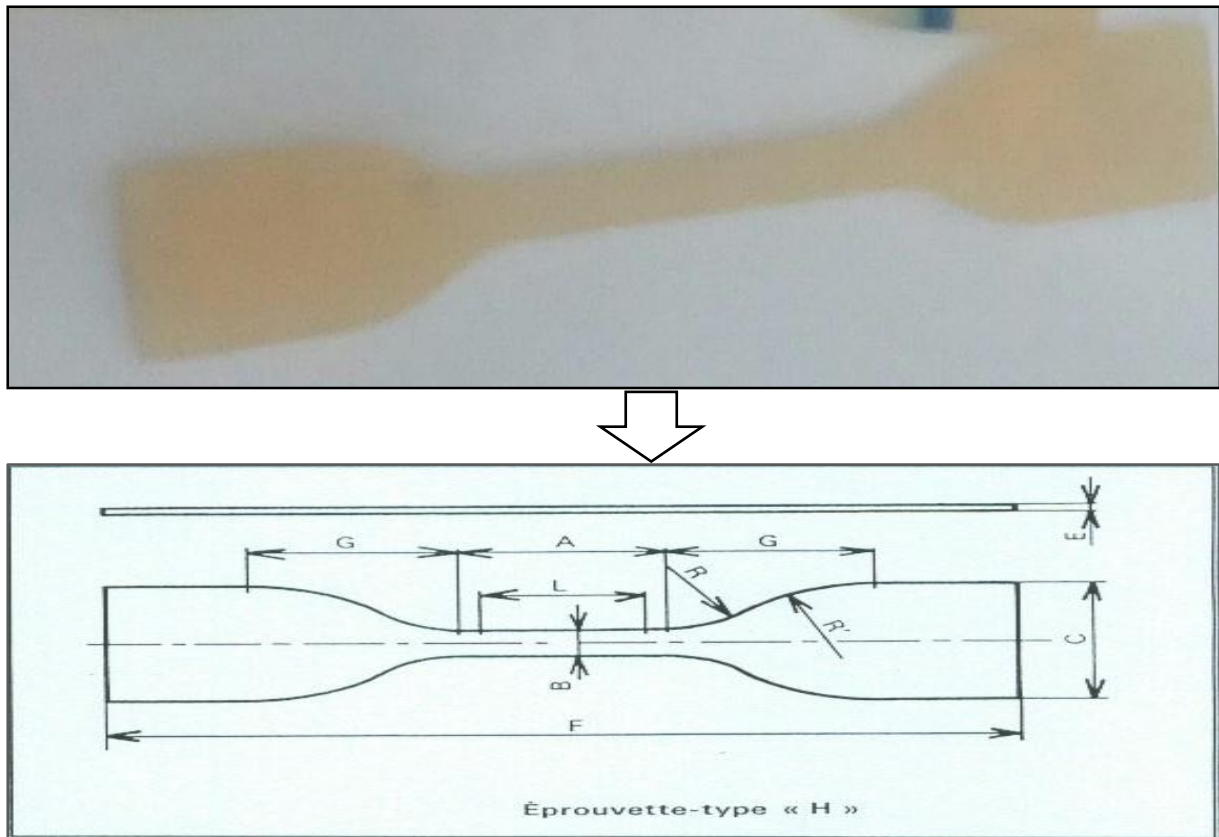


Figure 20 : schéma de l'éprouvette haltère

A : Longueur de la partie calibrée ;

B : Largeur de la partie calibrée ;

C : Largeur des extrémités ;

E : Epaisseur ;

F : Longueur totale minimale ;

G : Distance initial entre mâchoire ;

L : Distance entre les lignes de référence ;

R : Petit rayon ;

R' : Grand rayon.

Tableau 7 : Dimensions (mm) de l'éprouvette haltère utilisé

L	A	B	E	F	C	G	R	R'
20	$25 \pm 0,5$	$4 \pm 0,1$	1,5 à 3	75 ± 1	$12,5 \pm 1$	$12,5 \pm 0,1$	$8 \pm 0,3$	$12,5 \pm 0,3$

**Figure 21 :** la machine de traction.

➤ Dureté Shore D

La valeur de la dureté des échantillons de PVC rigides et plastifiées est relevée directement après 3 secondes sur le duromètre type Shore D de marque Harterpruter DIN 53505 selon la norme NFT 51-109 (ANOMYME, 1981) (figure 22). La valeur de la dureté est la moyenne obtenue en cinq points différents sur une même éprouvette.

**Figure 22 :** Duromètre Shore D.

V-5-3- Propriété physique**➤ Détermination de la densité**

La densité des échantillons a été déterminée au niveau de laboratoire de chimie à l'Entreprise CABEL à l'aide d'un densimètre model DSM LHOMARGY 4162 (Figure 23): qui contient une balance graduée permettant de faire successivement une pesée de l'échantillon dans l'air puis dans l'eau selon le protocole expérimental suivant :

- Amener l'échelle graduée à sa position extrême droit à l'aide du bouton (1) ;
- dégager le bécher en faisant pivoter le plateau ;
- Suspendre l'éprouvette ;
- Amener l'aiguille entre les repères A et B à l'aide du bouton (2) en tenant la tige(3) ;
- Amener le repère A de l'échelle graduée en coïncidence avec l'aiguille ;
- Tremper éventuellement l'éprouvette dans un mouillant ;
- Immerger l'éprouvette dans le bécher au 3/4 plein d'eau distille (20°C), et amener la point repère en contact avec l'eau à l'aide du bouton(4) ;
- Lire la densité.



Figure 23 :Densimètre

V-5-4- Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique des échantillons de PVC rigides et plastifiées a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) .On utilise cette méthode pour observer le changement de surface des échantillons avant et après le vieillissement.

V-5-5-Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les échantillons de PVC ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque JASCO, en mode ATR (attenuated total reflectance).

VI -1- Etude des formulations rigides

VI-1-1- Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse

L'évolution de taux de variation de la masse des éprouvettes en fonction du temps de contact a été suivie en utilisant la formule suivante :

$$\tau(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Où}$$

m_t : représente la masse des échantillons prélevé au temps t ;

m_0 : représente la masse initiale de l'échantillon.

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans le fait que s'il y a :

-Augmentation, on peut parler d'un gain de masse qui laisse supposer qu'il y a eu pénétration de l'eau dans l'éprouvette ;

-La diminution de ce rapport est synonyme de la diminution de la masse initial (m_t) des échantillons prélevés après trois mois de vieillissement, ce qui signifié la migration d'additifs. Le tableau 8 regroupe les variations de masses des éprouvettes de PVC rigide en fonction du temps de vieillissement. Les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau 2 (voir annexe).

Tableau 8 : évolution de taux de variation de masse après trois mois de vieillissement

Temps (mois) Formulations	03 mois
R (HTE)	+ 0.043
R (HSE)	-0.071

➤ Effet de la nature de stabilisant thermique

Selon les résultats de variation de masse (tableau 8), nous constatons que les échantillons rigides stabilisés par l' HTE, présentent une importante augmentation de taux de variation de masse en fonction de temps de vieillissement, ce qui explique l'absorption d'eau. En ce qui concerne les échantillons stabilisés par l'HSE, nous remarquons une diminution de taux de variation de masse durant le vieillissement, cette diminution peut être expliqué par la migration d'une certaines quantités d'additifs. Ces résultats nous montrent que l'HTE est le stabilisant le plus efficace en comparaison avec l'HSE.

VI -1-2- Propriétés mécaniques

➤ Test de la traction

Les figures 24 et 25 représentent respectivement l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture des échantillons de PVC rigides en fonction du temps de vieillissement.

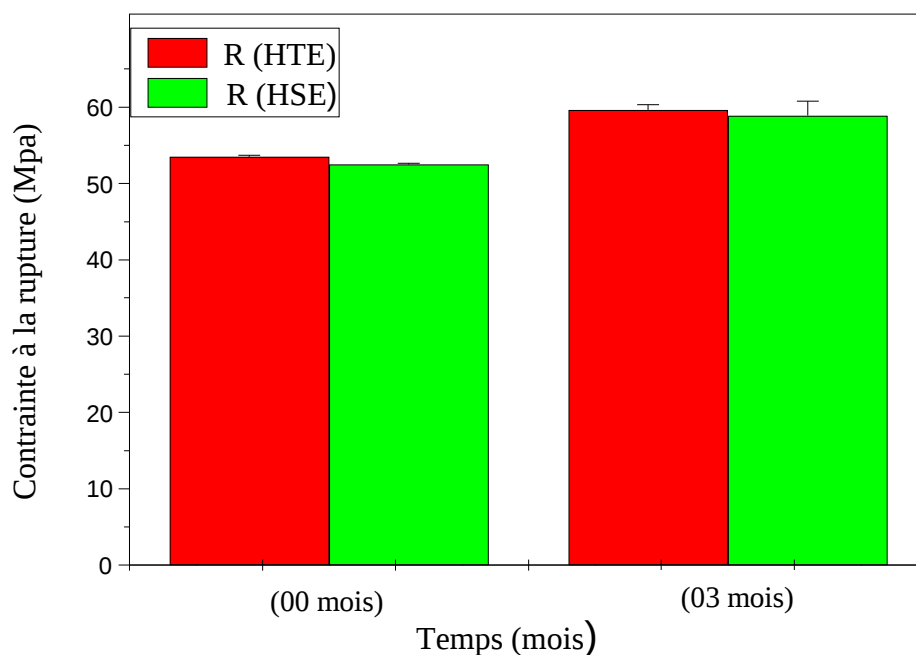


Figure 24 : Variation de la contrainte à la rupture des échantillons rigides en fonction du temps.

La contrainte à la rupture obtenue en fonction de temps de vieillissement des échantillons rigides illustrée sur la figure 21, montre que l'incorporation des stabilisants HTE et HSE a permis l'augmentation de la contrainte à la rupture après vieillissement, qui est due à la perte des additifs par le phénomène de dégradation. TUROTI et al ; HAMZA et ADEL-HAMID (1998), ont attribués ce genre de variations à la quantité des stabilisants thermique qui influe sur le phénomène de dégradation de polymère .

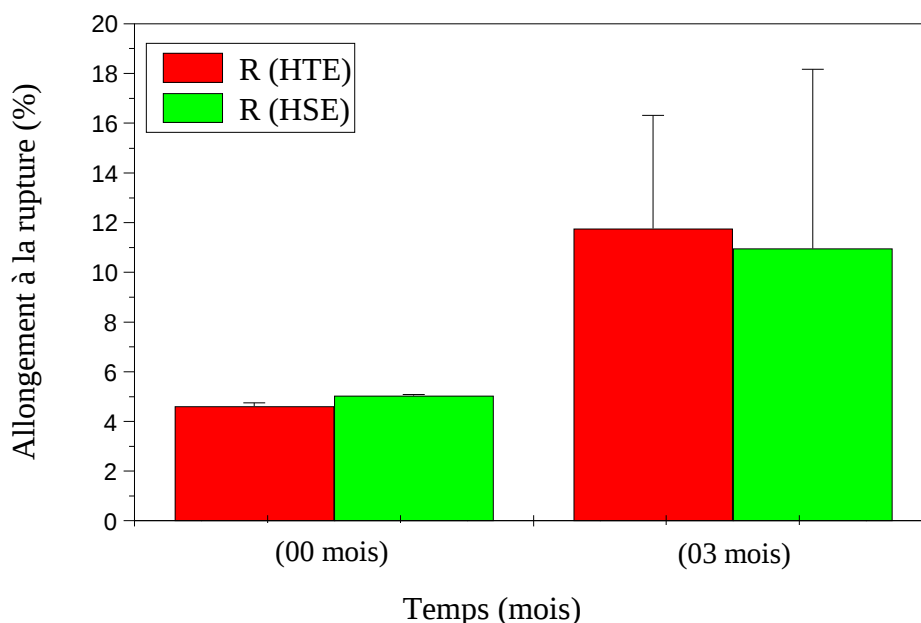


Figure 25 : Variation de l’allongement à la rupture des échantillons rigides en fonction du temps.

En ce qui concerne l’allongement à la rupture, la figure 25 montre que l’allongement à la rupture des échantillons contenant l’HTE est légèrement supérieur à celles des échantillons stabilisé par HSE. Cette augmentation peut être liée à une absorption d’une certaine quantité d’eau, suite aux précipitations importantes enregistrées dans cette période dans la wilaya de Tizi ouzou (voir tableau 1 en annexe) (ANONYME, 2017) qui confère aux échantillons une légère plastification.

Les résultats des essais de traction de PVC rigides sont donnés en annexe (tableaux 3 et 4).

➤ Dureté shore D

La figure 26 montre la variation de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement pour les échantillons de PVC rigides.

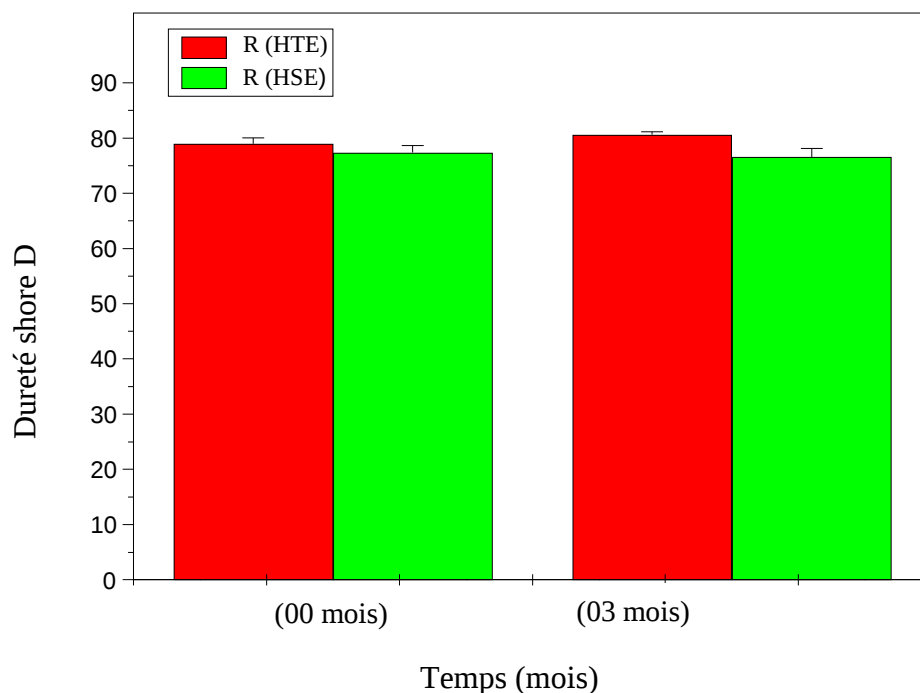


Figure 26 : Variation de la dureté shore D des échantillons rigides en fonction du temps.

Nous remarquons que la dureté des formulations rigides a légèrement augmenté dans le cas des formulations stabilisé par l'HTE. Cette augmentation est due à l'amélioration des interactions interfaciales entre le stabilisant HTE et la matrice de PVC, meilleur dispersion des l'huiles dans la matrice et moins de vides. Mêmes explications ont été rapportées par JOHN *et al* et REZAUR *et al* (2008).

VI- 1-3- Propriété physique

La figure 27 représente les valeurs mesurées de la densité des échantillons de PVC rigides en fonction de temps de vieillissement.

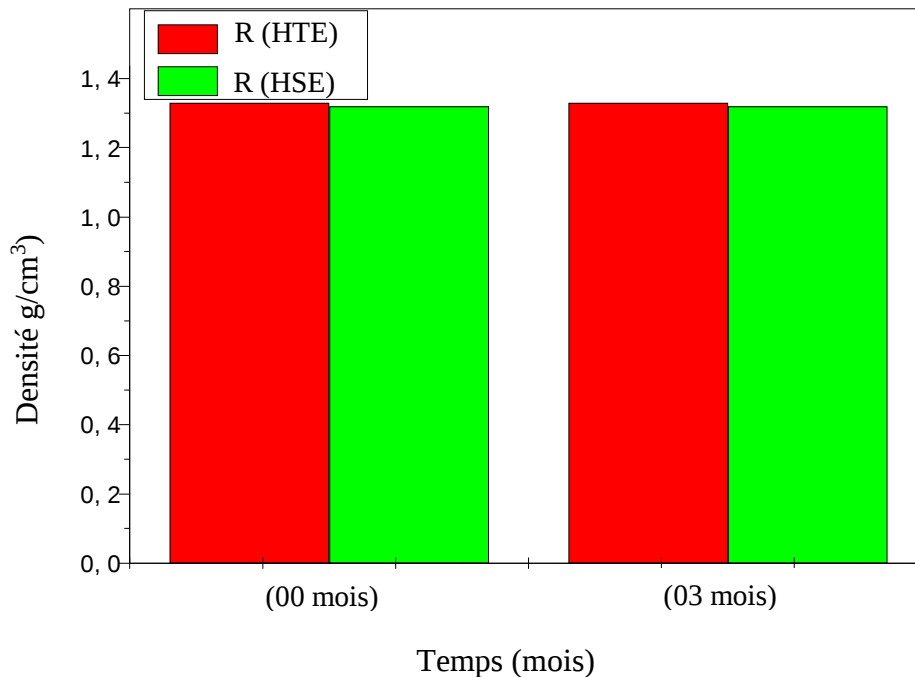
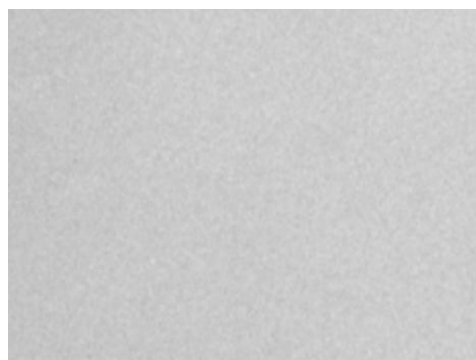


Figure 27 : Variation de la densité des échantillons rigides en fonction du temps.

D'après les résultats de la figure 27, la densité du PVC rigide est restée pratiquement constantes pendant tout le temps de vieillissement, Ceci indique que les éprouvettes vieilles n'ont pas perdu de leurs poids ou de leurs tailles pendant la durée de vieillissement considérée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par GALLOUZE et *al* (2007).

VI- 1-4 - Observation visuelle des échantillons rigides

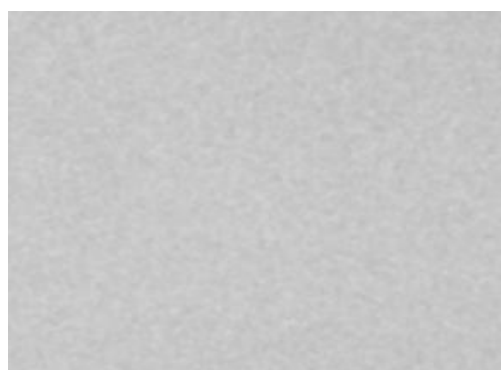
L'observation visuelle des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'huile de tournesol epoxydée et l'huile de soja epoxydée après vieillissement a montré qu'il n'y a pas eu des modifications morphologiques dans le cas des deux formulations considérées (figure 28).



R(HTE) témoin



R(HTE) après 3 mois de vieillissement



R (HSE) témoin

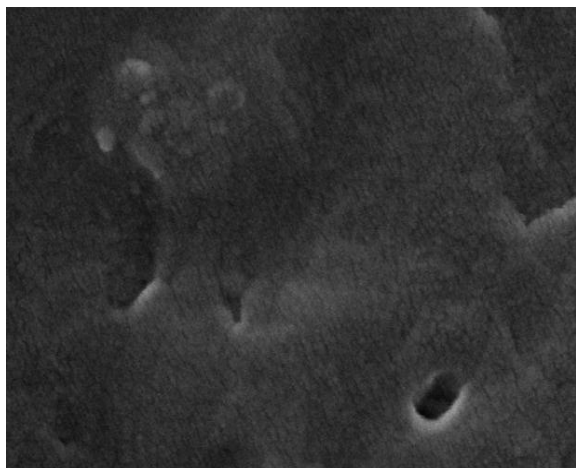


R (HSE) après 3 mois de vieillissement

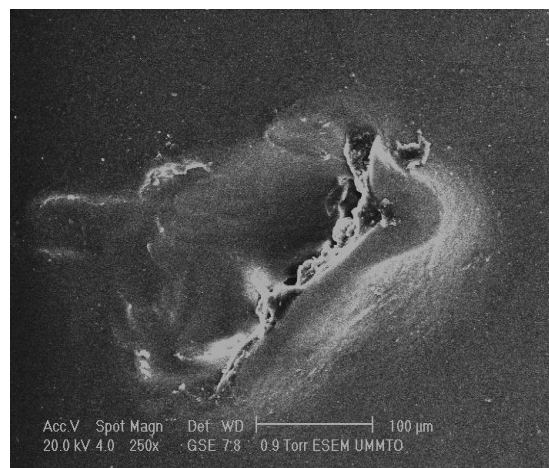
Figure 28 : Aspect morphologique des échantillons de PVC rigide après trois mois de vieillissement naturel.

VI- 1-5- Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)

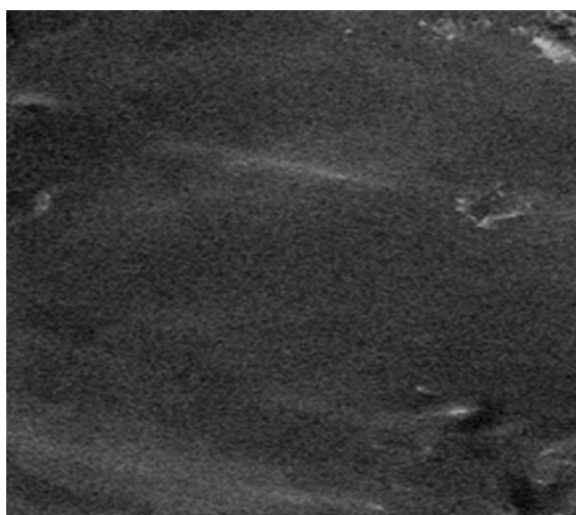
L'analyse des échantillons de PVC rigides stabilisé par l'huile de tournesol époxydée et l'huile de soja époxydée après trois mois du vieillissement naturel (figure 39), montre l'apparition des cavités et des vides qui confirme le processus de photo dégradation qui mène à la rupture des chaînes.



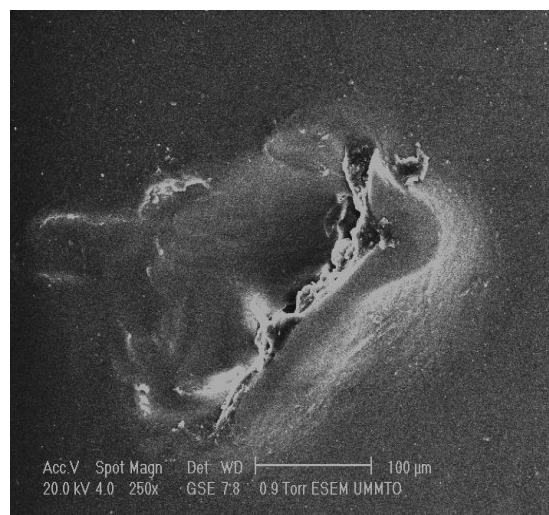
R (HTE) témoin.



R (HTE) après 03 mois de vieillissement.



R (HSE) témoin.



R (HSE) après 03 mois de vieillissement

Figure 29 : Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des formulations rigides

VI-1-6- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin d'expliquer les résultats de vieillissement de PVC rigide, durant une période de trois mois, nous avons procédé à l'analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge. Nous avons d'abord caractérisé les différents additifs contenant dans les différents échantillons de PVC. Les spectres de PVC et les stabilisants thermiques sont donnés dans les figures et les tableaux ci-dessous.

➤ **Le polychlorure de vinyle (PVC)**

La figure 30 représente le spectre infrarouge de PVC et le tableau 9 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature (HESSE et *al*, 1997 ; KRIMM et *al*, 1997).

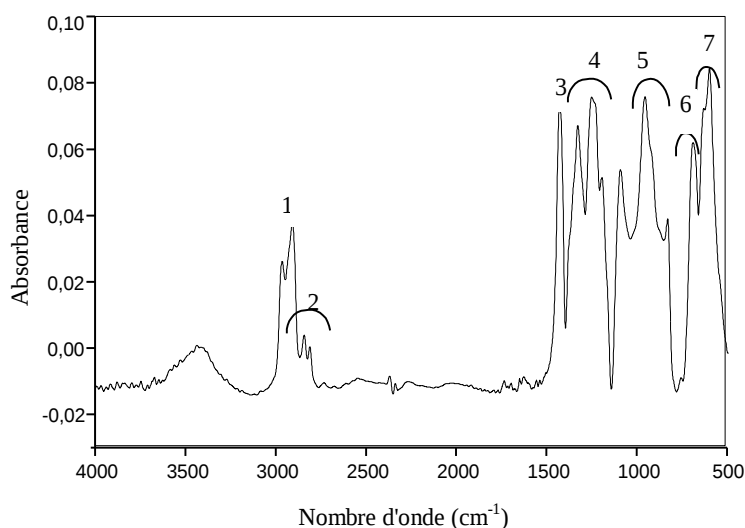


Figure 33 : spectre infrarouge de polychlorure de vinyle (PVC).

Tableau 9 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul (HESSE et *al*, 1997 ; KRIMM et *al*, 1997).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2970	Elongation des – CH –
2	2935 - 2850	Elongation des CH ₂
3	1430	Déformation des CH ₂
4	1350 - 1297	Déformation des CH ₂
5	1260 - 1200	Déformation des C-H
6	970 - 830	Déformation des CH ₂
7	770 - 540	Elongation des C – Cl

➤ **Le stéarate de zinc**

La figure 31 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc incorporé dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau 10.

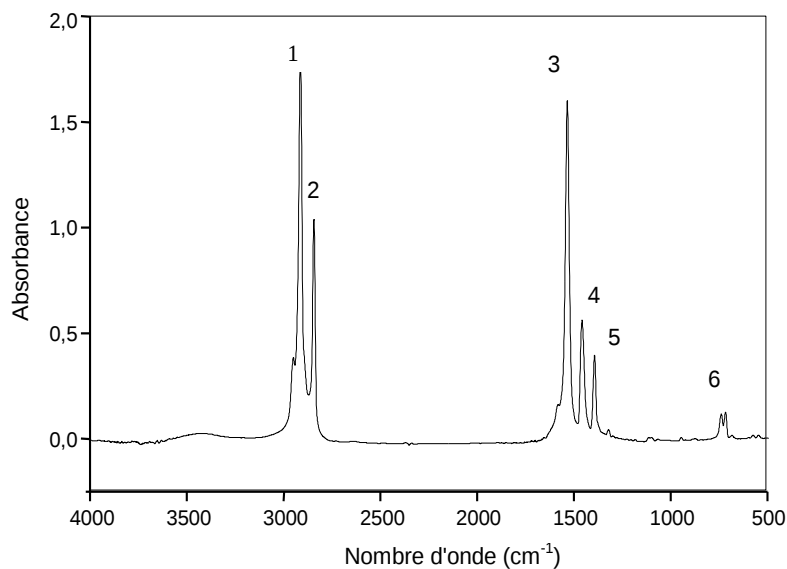


Figure 31 : Spectre infrarouge du stabilisant thermique stéarate de zinc.

Tableau 10 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc (SOCRATES, 2002).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2956	C – H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1540	COO (ester)
4	1463	
5	1326	H – C – H (méthyle, méthylène)
6	722	(CH ₂) _n , n > 3

➤ **Le stéarate de calcium**

Le spectre infrarouge du stéarate de calcium est représenté par la figure 32 et le tableau 11 résume les principaux groupements fonctionnels caractéristiques.

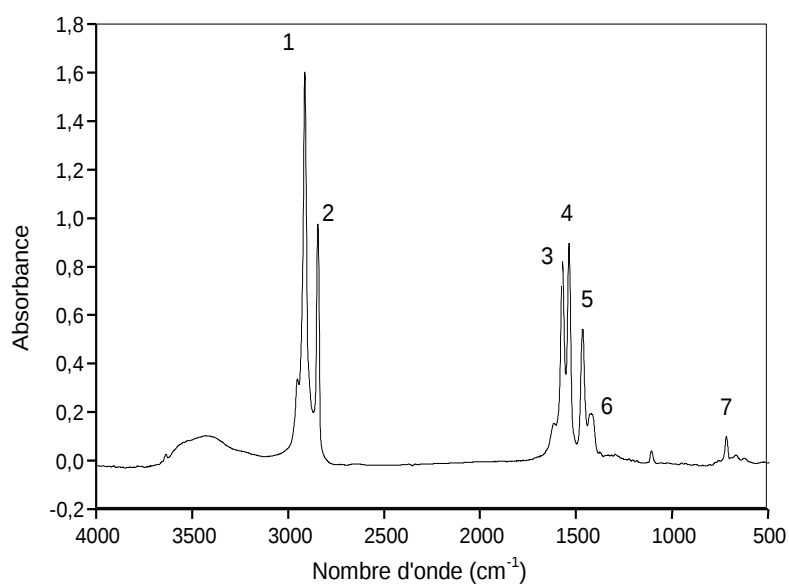
**Figure 33:** Spectre infrarouge du stéarate de calcium.

Tableau 11 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium (SOCRATES, 2002).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupelement caractéristique
1	2918	C – H (méthyle, méthylène)
2	2850	
3	1578	COO (ester)
4	1542	
5	1471	H – C – H (méthyle, méthylène)
6	1430	
7	722	(CH ₂) _n , n > 3

➤ L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure 33 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau 12.

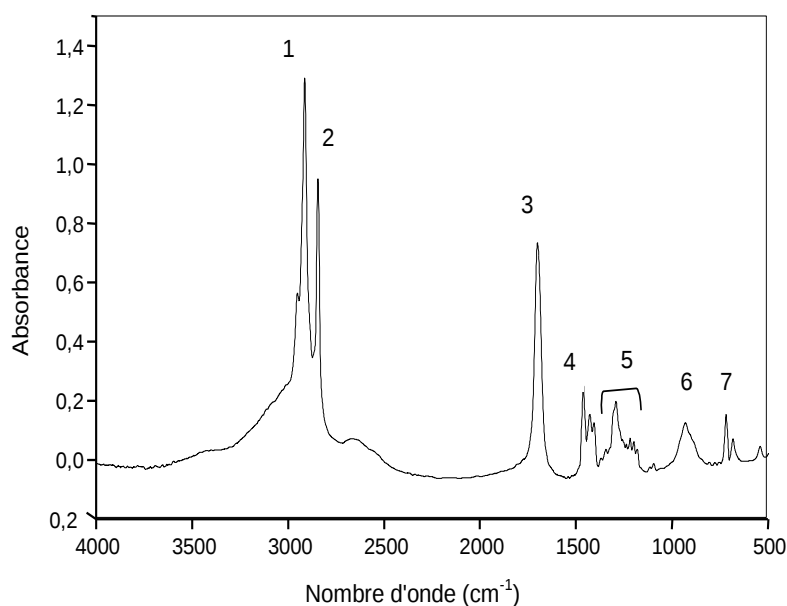
**Figure 33** : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau 12 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique (SOCRATES, 2002).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique
1	2956	OH
2	2919	C – H
3	1706	C = O (acide dimère)
4	1468	C – O , O – H
5	1434	CH ₂ (chaîne aliphatique)
6	936	O – H
7	724	(CH ₂) _n , n > 3

➤ **L'huile de tournesol epoxydée**

Le spectre infrarouge représenté sur la figure 34 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol epoxydée (HTE) utilisée dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau 13.

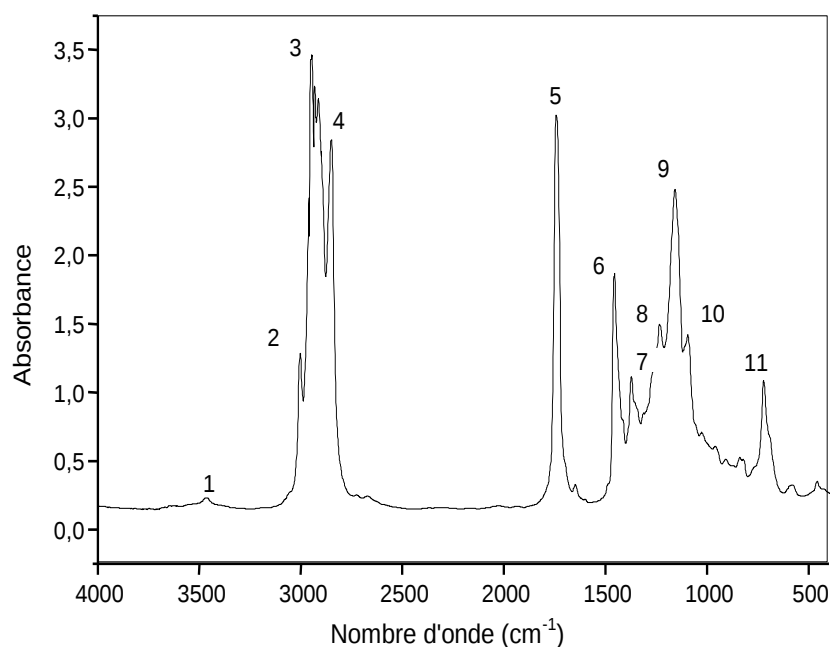
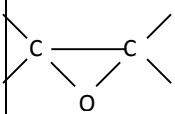
**Figure 34 :** spectre infrarouge de l'HTE.

Tableau 13 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée
(GUILLEN et CABON ,1997)

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	3468	- C = O (ester)
2	3008	- CH époxyde, = C – H (Cis)
3	2919	- CH -
4	2855	- CH -
5	1747	C = O (ester)
6	1460	-CH ₂ - (méthylène)
7	1378	- CH ₃ (méthyle)
8	1238	-C – O (époxyde), - CH ₂ -
9	1163	- C – O (ester), - CH ₂ -
10	1101	- C – O
11	726	 , (CH ₂) _n , - HC = CH – (Cis).

VI-1-7- Identification des additifs à partir des films de PVC stabilisé

Le tableau 14 regroupe les différentes bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC rigides.

Tableau 14 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique	Additifs
1	1793	C=O (ester)	HTE et HSE
2	1465	-CH ₂ (méthyle, méthylène)	HTE, HSE, complexe de stéarate de Zn et Ca
3	1337	CO ₂ (sel d'acide carboxylique)	Complexe de stéarate de Zn et Ca
4	1130	C-O-C	HTE et HSE

Les figures 35 et 36 représentent respectivement les spectres infrarouges des éprouvettes de PVC rigides R(HSE) et R(HTE) en fonction du temps de vieillissement naturel.

Les spectres des figures montrent clairement la présence de toutes les bandes d'absorptions caractéristiques des additifs du PVC dans tous les spectres, qui se situent à 1739, 1465, 1337 et 1130 cm^{-1} (KRIMM et *al*, 1997).

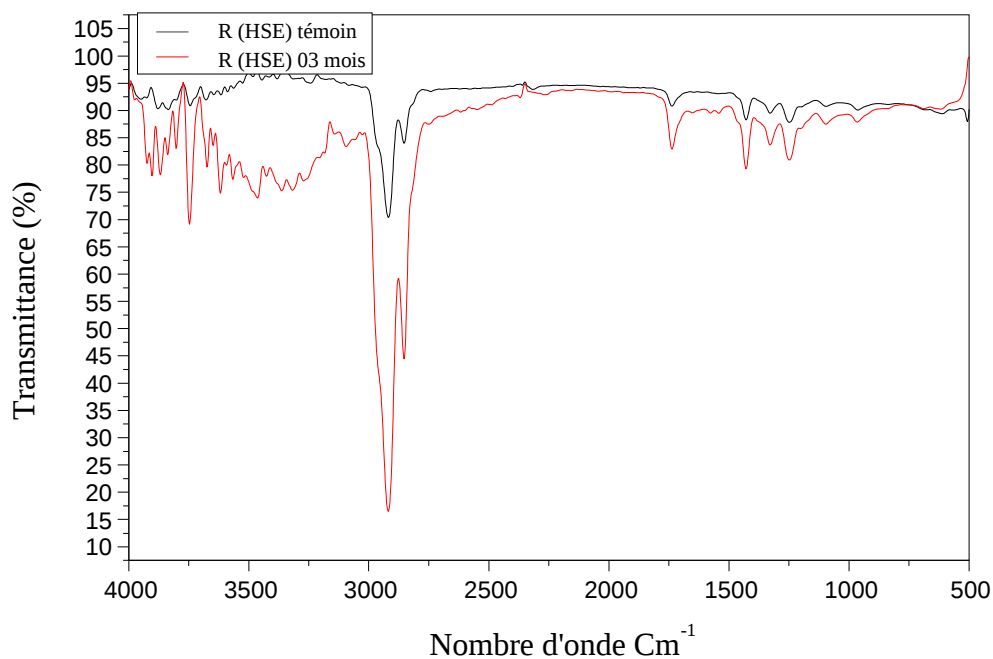


Figure 35 : Spectres infra rouges des formulations rigides contenant l' HSE après trois mois du vieillissement naturel.

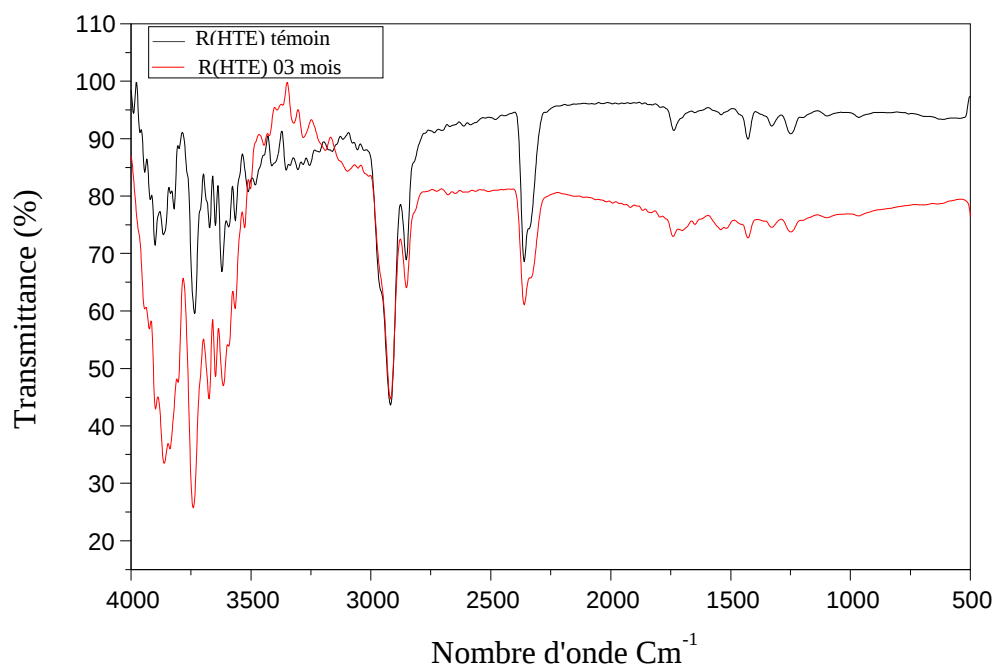


Figure 36 : Spectres infra rouges des formulations rigides contenant l' HTE après trois mois du vieillissement naturel.

Afin d'évaluer le degré de dégradation du polymère nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances des différents additifs. Sachant que la bande à 1436 cm⁻¹ est une bande de vibration des -CH₂- du PVC qui est prise comme référence (KRIMM et *al*, 1997).

Pour les formulations rigides on a calculé les rapports d'absorbances suivants :

$$A_{1739} / A_{1436} ;$$

$$A_{1465} / A_{1436} ;$$

$$A_{1337} / A_{1436} ;$$

$$A_{1130} / A_{1436}.$$

Les rapports d'absorbances des formulations rigides sont représentés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Rapports d'absorbances des formulations rigides après trois mois du vieillissement naturel.

	A1739/A1438		A1465/A1438		A1337/A1438		A1130/A1438	
	t = 00 mois	t = 03 mois	t = 00 mois	t = 03 mois	t = 00 mois	t = 03 mois	t = 00 mois	t = 03 mois
R(HTE)	0,289	0,982	0,179	0,865	0,245	0,909	0,179	0,811
R (HSE)	0,793	0,807	0,647	0,553	0,905	0,703	0,850	0,543

On observant le tableau 15 montre une augmentation importante des valeurs des rapports d'absorbances calculés pour les formulations stabilisées par l'HTE. Par contre une diminution importante pour les formulations stabilisées par l'HSE, expliquer le phénomène de migration.

VI -2- Etude des formulations plastifiées

VI-2-1- Etude préliminaire basé sur le taux de variation de masse

➤ Effet de la nature de stabilisant thermique

Le tableau 16 représente les taux de variations de masses des éprouvettes de PVC plastifiées par le DOP en fonction du temps de vieillissement. Nous remarquons une diminution importante du taux de variation de masse pour les deux formulations stabilisée .Ce qui signifiée la migration des additifs. Il est à noter que la migration est relativement élevée dans l'huile de soja epoxydée, contrairement à l'huile de tournesol epoxydée. Cette différence pourrait être liée à la différence de viscosité.

Tableau 16 : Evolution du taux de variation de masse des échantillons de PVC plastifié après trois mois de vieillissement

Temps (mois) Formulations	03 mois
P (DOP, HTE)	-0.297 %
P (DOP, HSE)	-0.281 %

➤ **Etude de l'influence de la nature de plastifiant**

Le tableau17 illustre les variations de masses des éprouvettes de PVC plastifiée en fonction du temps de vieillissement.

Selon les résultats, nous remarquons une diminution du taux de variation de masse durant les trois mois d'exposition pour les deux échantillons plastifiées par le DOP et le DINA, causé par l'absorption d'eau qui a entraîné par la suite la migration des additifs. Nous remarquons aussi, dans le cas des deux échantillons plastifiées, que la migration est plus importante dans le cas de la formulation plastifiée par le DINA. En effet, ce dernier possède une grande polarité et un faible encombrement stérique par rapport au DOP, ce qui facilite sa migration (GAICHTER et MULLER ,1990).

Tableau17 : Evolution du taux de variation de masse des échantillons de PVC plastifié en fonction du temps.

Temps (mois)	03 mois
Formulations	
P (DOP, HTE)	-0.297%
P (DINA, HTE)	-1.057%

VI -2-2- Propriétés mécaniques

➤ **Test de la traction**

Les figures 37 et 38 représentent respectivement l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture des échantillons de PVC plastifiée en fonction du temps de vieillissement.

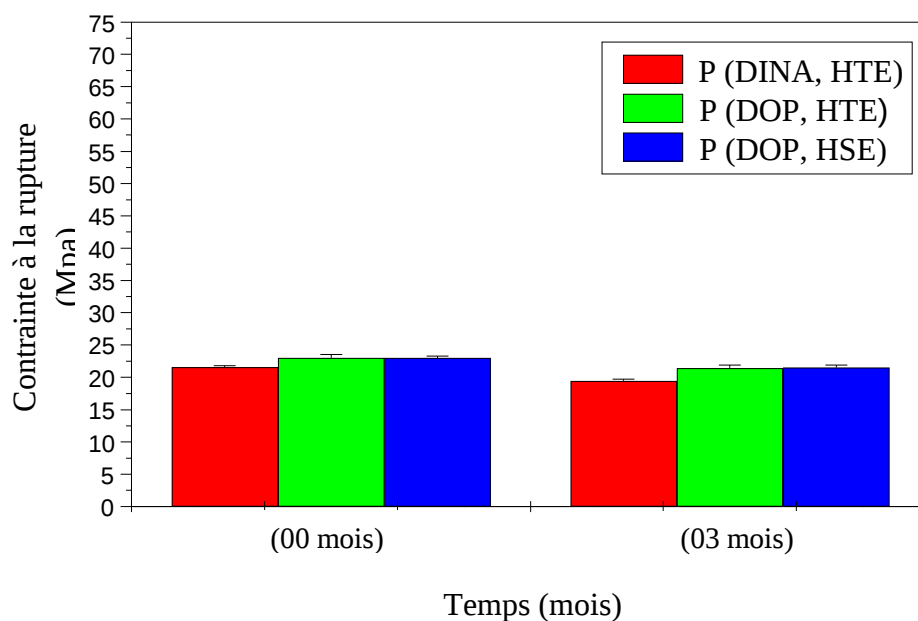


Figure 37 : Variation de la contrainte à la rupture des échantillons plastifiés en fonction du temps.

La figure 38, montre une légère diminution de la contrainte à la rupture des échantillons plastifiés après trois mois de vieillissement, la baisse la plus importante est observé pour les échantillons plastifiés par le DINA. Cette diminution est attribuée à l'absorption d'eau qui a conféré aux échantillons une légère plastification.

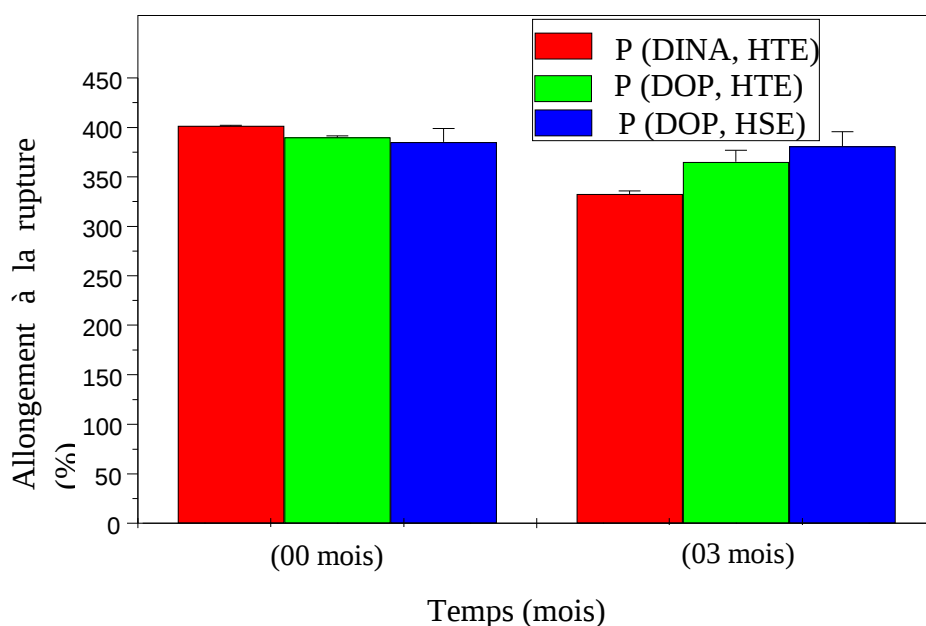


Figure 38 : Variation de l'allongement à la rupture des échantillons plastifiés en fonction du temps.

La figure 38, montre que l'allongement à la rupture des échantillons vieillis a légèrement baissé. Il est à noter que la chute la plus importante a été observée pour les échantillons plastifiés par le DINA en comparaison aux échantillons plastifié par le DOP. Cette différence est liée à la structure chimique des deux plastifiants. En effet le DINA possède une grande polarité et un faible encombrement stérique par rapport au DOP, ce qui facilite sa migration. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par GAICHTER et MULLER (1990) dans une étude menée sur la migration de trois plastifiants DINP, DIDP et DINA.

La modification des propriétés mécaniques est liée aux scissions des chaînes principales dues à la photo-oxydation du polymère (GALOUZE, 2008).

Les résultats des essais de traction des formulations plastifiées sont donnés en annexe (tableau 5 et 6)

➤ Dureté shore D

La figure 39 représente les valeurs mesurées de la dureté shore D en fonction du temps de vieillissement pour les échantillons de PVC plastifiés.

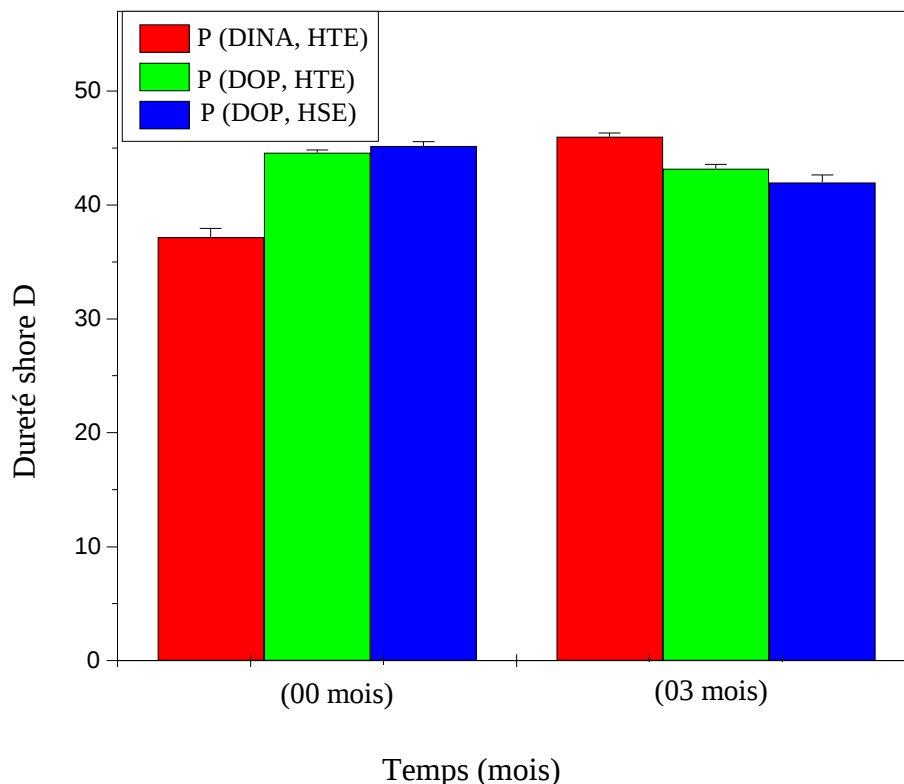


Figure 39 : Variation de la dureté shore D des échantillons plastifiés en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus nous remarquons une augmentation de la dureté après trois mois de vieillissement, qui est due à la perte de plastifiant. Cette augmentation est un peu plus notable dans le cas des échantillons plastifiés par le DINA en comparaison aux échantillons plastifié par le DOP. Cette différence pourrait être liée à la structure chimique des deux plastifiants et à la différence de leur viscosité (LARDJANE et *al*, 2013).

VI- 2- 3-Propriété physique

La figure 40 regroupe les valeurs de la densité des échantillons de PVC plastifié en fonction du temps de vieillissement.

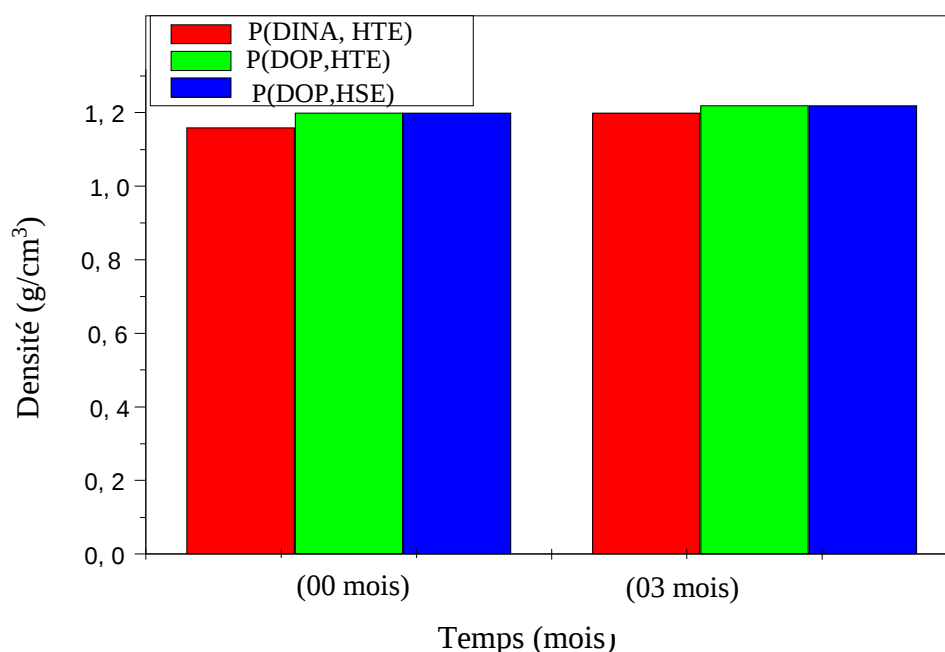


Figure 40 : Variation de la densité des échantillons plastifiés en fonction du temps.

D'après les résultats de la figure 40, la densité du PVC plastifié est restée pratiquement constantes pendant tout le temps de vieillissement. Ceci indique que les éprouvettes vieilles n'ont pas perdu de leurs poids ou de leurs tailles pendant la durée de vieillissement considérée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par GALLOUZE (2007).

VI-2-4- Observation visuelle des échantillons plastifiés

L'examen des photos des échantillons plastifiés après vieillissement permet de faire les observations suivantes :

-L'apparition de quelques taches isolée dans le cas des échantillons contenant le DOP (figure 41).

-Une modification considérable de l'aspect pour les échantillons contenant le DINA et l'HTE accompagnée d'un changement de couleur (figure 42), qui montre la dégradation du polymère par le phénomène de photo oxydation (DECKER ,1984).



P (DOP, HTE)



P (DOP, HTE) après 03 mois



P (DOP, HSE)

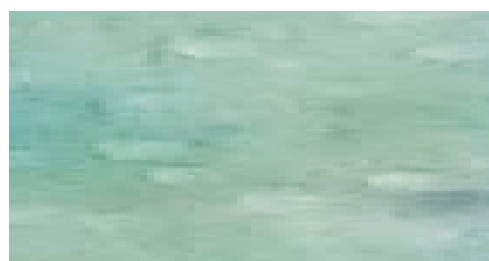


P (DOP, HSE) après 03 mois

Figure 41 : Aspect morphologique des échantillons de PVC plastifiés par le DOP après trois mois de vieillissement naturel.



P (DINA, HTE)

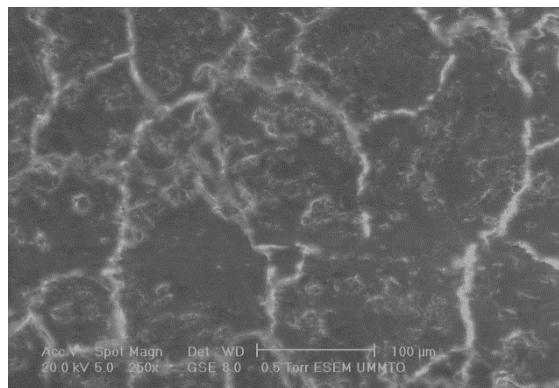


P (DINA, HTE) après 03 mois

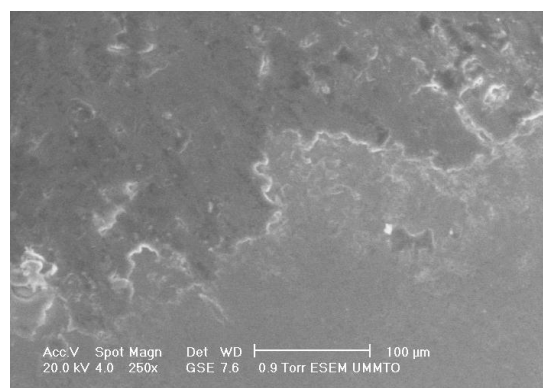
Figure 42 : Aspect morphologique des échantillons de PVC plastifiés par le DINA après trois mois de vieillissement naturel.

VI- 2-5- Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)

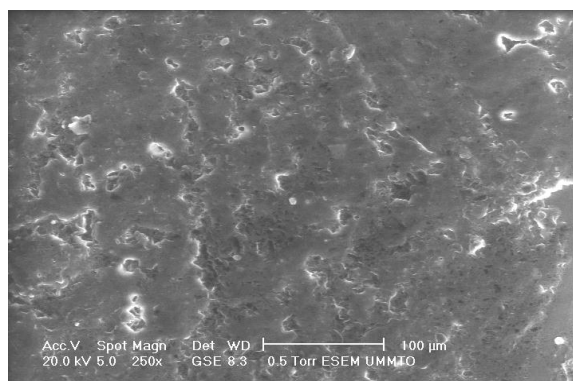
L'analyse des échantillons prélevés après trois mois de vieillissement naturel montre l'apparition des pores (figure 43). Cette modification est plus considérable dans le cas des échantillons contenant le DINA, ce qui est due à la migration des additifs suite au phénomène de dégradation et de migration



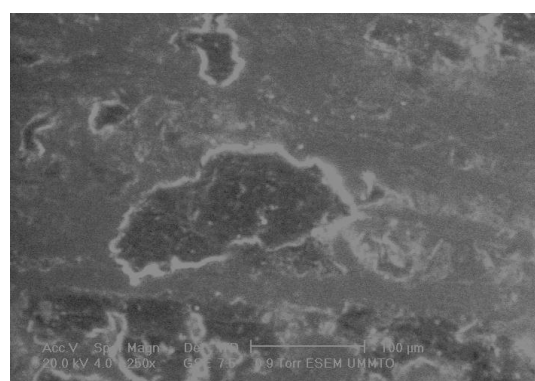
P (DOP, HSE) témoin.



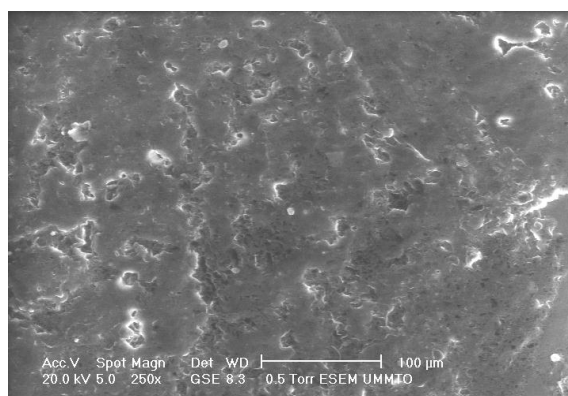
P (DOP, HSE) après 03 mois



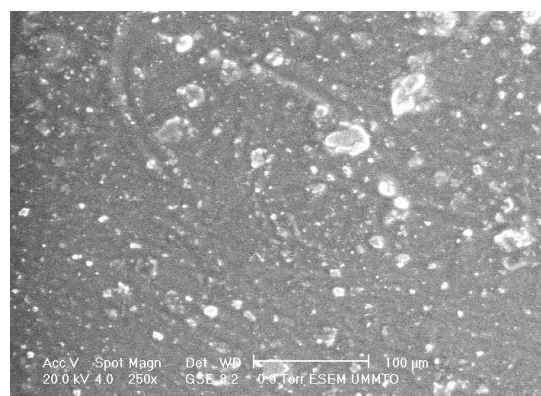
P (DOP, HTE) témoin.



P (DOP, HTE) après 03 mois



P (DINA, HTE) témoin.



P (DINA, HTE) après 03 mois

Figure 43 : Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des formulations plastifiées et rigides

VI-2-5- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin de mettre en évidence la migration des additifs contenant dans les formulations plastifiées nous avons procédé à l'analyse des échantillons prélevés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, les spectres des plastifiants sont donnés dans les figures et les tableaux ci-dessous.

➤ **Les plastifiants**

Les figures 44 et 45 représentent, respectivement, les spectres infrarouges du DOP et du DIN, et les tableaux 18 et 19 regroupent leurs principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature (BERENS, 1997 ; SOCRATES, 2002).

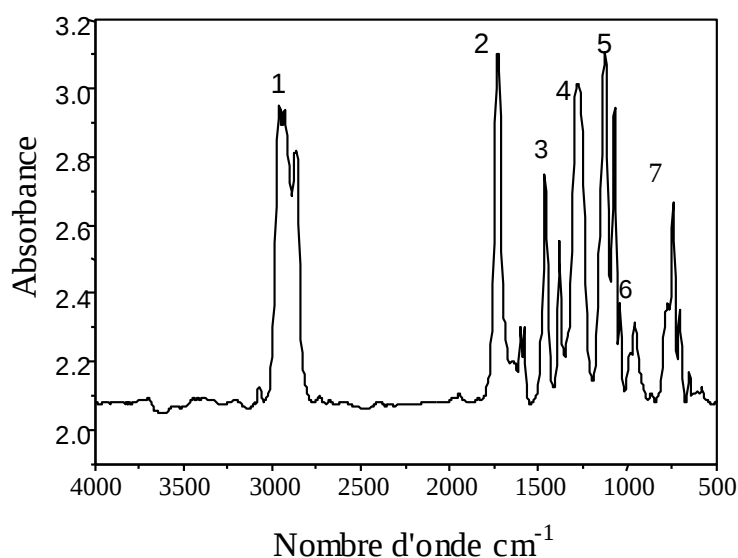


Figure 44 : spectre infrarouge de DOP.

Tableau 18 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octyle phtalate (DOP).

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
1	2937 – 2863	Elongation de C-H
2	1722	COO (ester)
3	1468 – 1384	Déformation –C-H (CH_3 , CH_2)
4	1271	Elongation –C-O
5	1121	Elongation –C-O
6	960	Déformation –CH=CH-
7	742	Déformation $(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$

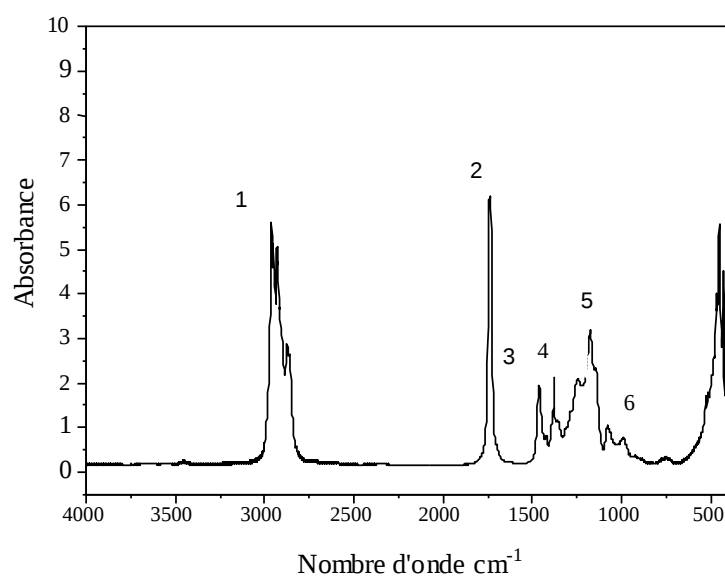
**Figure 45 :** spectre infrarouge de DINA.

Tableau 19 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- iso nonyle adipate (DINA)

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2937-2863	Elongation de C-H
2	1733	COO (ester)
3	1468-1384	Déformation –C-H (CH ₃ ,CH ₂)
4	1379	CH ₃ (methylene)
5	1172	-C-O (ester)- CH ₂
6	989	Deformation des CH ₂

VI-2-6- Identification des additifs à partir des films de PVC plastifiés

Le tableau 20 regroupe les différentes bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC plastifié.

Tableau 20 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Groupe ment caractéristique	Additifs
1	1728	C=O (ester)	DOP et DINA
2	1465	-CH ₂ (méthyle, méthylène)	HTE, HSE, complexe de stéarate de Zn et Ca
3	1337	-CH ₂ (méthyle, méthylène)	Complexe de stéarate de Zn et Ca
4	1130	C-O-C	HTE et HSE

Les figures 46,47 et 48 représentent respectivement les spectres infrarouges des échantillons de PVC plastifiée au bout de trois mois de vieillissement naturel.

Les spectres des figures montrent clairement la présence de toutes les bandes d'absorptions caractéristiques des additifs de PVC dans tous les spectres, qui se situent à 1728, 1465, 1337 et 1130 cm^{-1} . D'après la littérature (KRIMM et *al*, 1997 ; SOCRATES et *al*, 2002) la zone 1800 – 1650 représente la zone d'absorption des carbonyles, c'est une zone qui se situe dans une région à peine sollicitée par les vibrations des autres groupements, ce qui permet d'identifier facilement le groupement carbonyle C=O qui est contenue dans un grand nombre de composés tel que : les aldéhydes, les cétones, les esters et les acides carboxyliques.

La présence de ce groupement carbonyles traduit les coupures de chaines du polymère qui ont eu lieu lors de vieillissement photo-oxydant et permet d'expliquer la chute des propriétés mécaniques en traction qui ont été déjà observées.

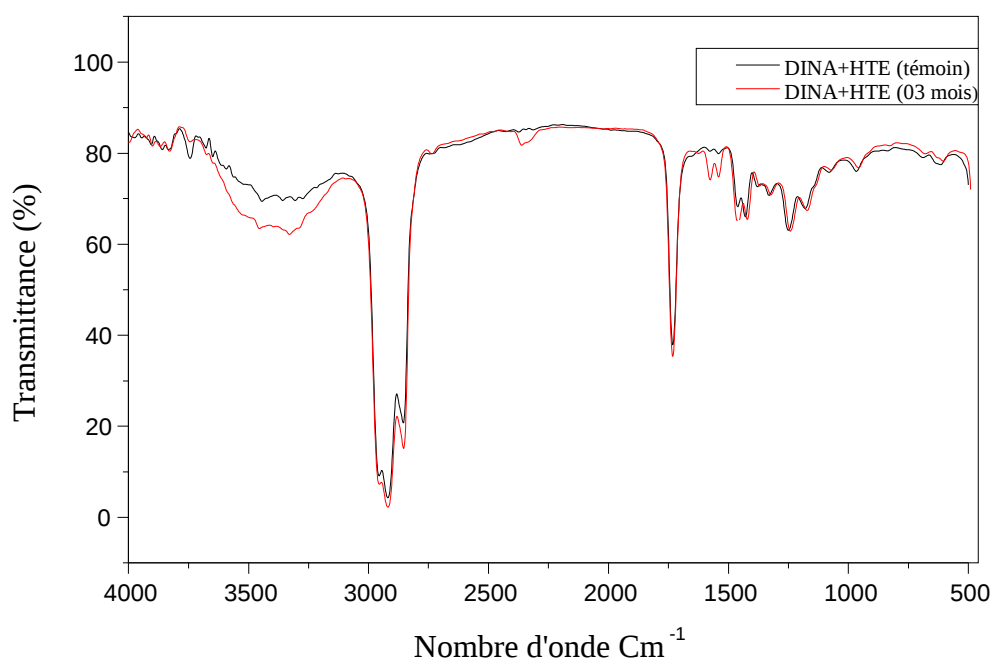


Figure 46 : Spectres infra rouges des formulations contenant le DINA et l' HTE après trois mois du vieillissement naturel.

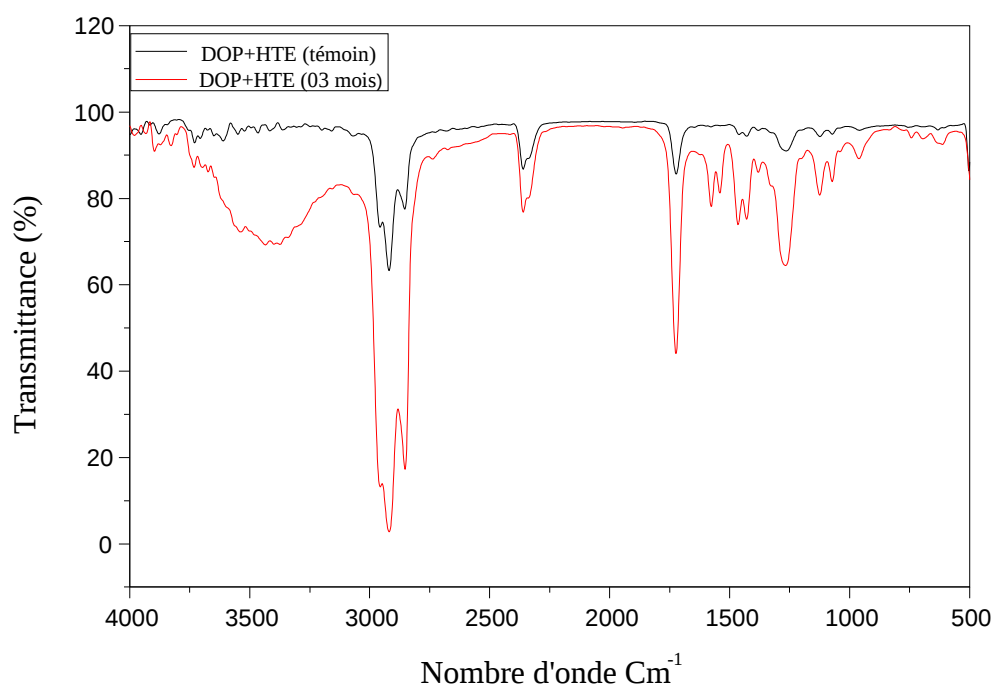


Figure 47 : Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après trois mois du vieillissement naturel.

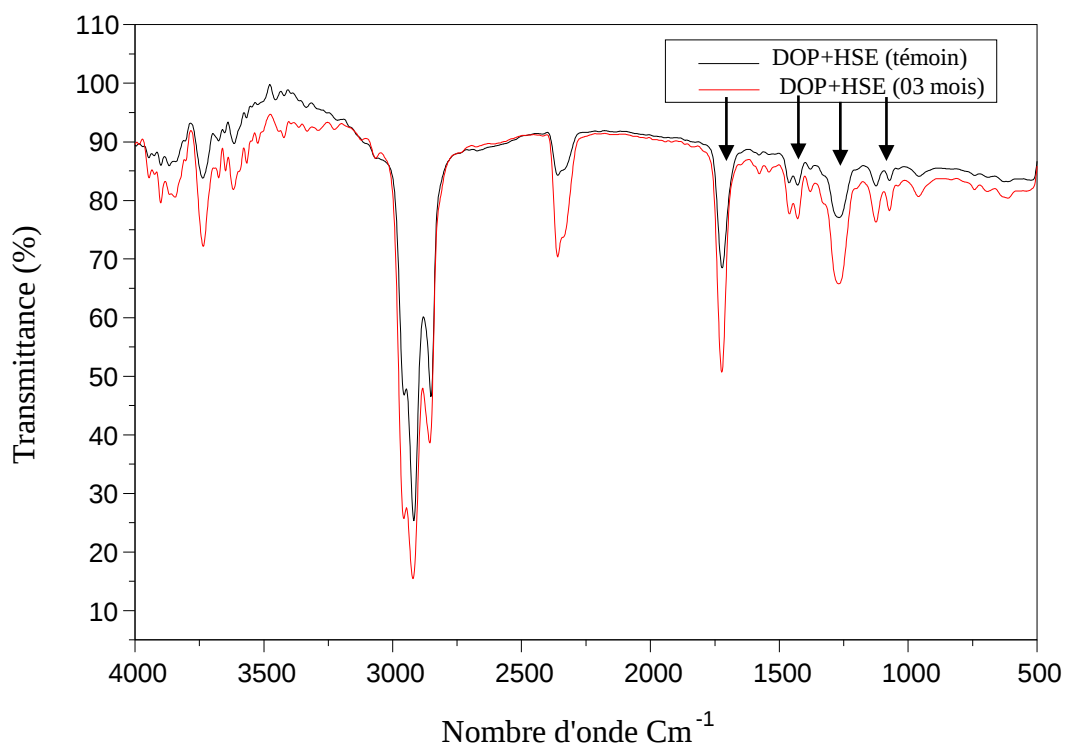


Figure 48 : Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HSE après trois mois du vieillissement naturel.

Afin d'évaluer le degré de dégradation du polymère nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances des différents additifs.

La bande à 1436 cm^{-1} est une bande de vibration des $-\text{CH}_2-$ de PVC, elle est prise comme bande de référence (KRIMM et *al*, 1997).

Pour les formulations plastifiées nous avons calculé les rapports d'absorbances suivants :

A_{1728} / A_{1436} ;

A_{1465} / A_{1436} ;

A_{1337} / A_{1436} ;

A_{1130} / A_{1436} .

Les rapports d'absorbances des formulations plastifiées sont représentés dans le tableau 21.

Tableau 21 : Rapports d'absorbances des formulations plastifiées après trois mois du vieillissement naturel.

	A1728/A1436		A1465/A1436		A1337/A1436		A1130/A1436	
	t = 00 mois	t = 03 mois	t = 00 mois	t = 03 mois	t = 00 mois	t = 03 mois	t = 00 mois	t = 03 mois
P(DINA, HTE)	2,34	2,41	0,842	0,994	0,863	0,863	0,756	0,701
P(DOP, HTE)	2,74	2,93	0,88	1,134	0,804	0,554	0,979	0,811
P(DOP, HSE)	1,963	2,62	0,958	0,967	0,875	0,88	1,090	1,032

Nous remarquons pratiquement dans le cas de toutes les formulations, les rapports d'absorbance ont augmenté puis progressivement diminué. Ces résultats à déjà observé dans un autre travail (BRAZEL et RHMAN, 2004). Il indique une cinétique de production des espèces oxygénées et des polyènes. D'autre part les rapports d'absorbances des formulations plastifiées sont plus élevés par rapport à ceux des formulations rigides. Ceci est conforme à littérature car le PVC plastifié est plus sensible à la lumière solaire (ANONYME ,1979).

Au cours de cette étude du comportement de nouvelle formulation à base de polychlorure de vinyle (PVC), ont été réalisées. Deux plastifiants ont été considérés : le dioctyle phtalate (DOP) et le di-isononyl adipates (DINA).

L'huile de tournesol époxydée a été utilisée comme stabilisant thermique, l'huile de soja époxydée a été utilisée à titre de comparaison.

L'étude du vieillissement naturel des nouvelles formulations a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Une augmentation du taux de variation de masse pour les échantillons rigides et plastifiés stabilisés par l'HTE qui est due à l'absorption d'eau et une diminution de ce taux dans le cas des échantillons rigides et plastifiés stabilisés par l'HSE expliquée par la migration d'une certaine quantité d'additifs.
- La densité du PVC rigide et plastifiés est restée pratiquement constantes pendant tout le temps de vieillissement, ceci indique que les éprouvettes vieillis n'ont pas perdu de leurs poids ou leurs tailles pendant la durée de vieillissement considéré.
- Une augmentation de la dureté des formulations rigides stabilisées par l'HTE après trois mois de vieillissement.
- Une augmentation notable de la dureté des échantillons plastifiés par le DINA par rapport aux DOP après trois mois de vieillissement naturel qui confirme le phénomène de migration.
- L'incorporation des stabilisants HTE et HSE a permis l'augmentation de la contrainte à la rupture des échantillons rigide stabilisés.
- La diminution importante de la contrainte à la rupture des échantillons plastifiés par le DINA après vieillissement expliqué par le phénomène de dégradation et de migration.
- Les essais de traction ont montré une chute de l'allongement à la rupture des échantillons plastifiés par le DINA en comparaison aux échantillons plastifiés par le DOP. Cette différence est liée à la structure chimique des deux plastifiants. En effet le DINA possède une grand polarité et un faible encombrement stérique par rapport au DOP, ce qui facilite sa migration.
- Les rapports d'absorbances des formulations plastifiées sont plus élevés par rapport à ceux des formulations rigides car le PVC plastifiée est plus sensible à la lumière solaire.

- L'observation visuelle des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'HSE et l'HTE après vieillissement naturel a montré qu'il n'y a pas eu des modifications morphologiques. Par contre l'examen des photos des échantillons plastifiés après vieillissement montre une modification considérable de l'aspect pour les échantillons plastifiés par le DINA et l'HTE accompagnée d'un changement de couleur, qui montre la dégradation du polymère par le phénomène de photo-oxydation.
- L'analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage des échantillons du PVC rigides stabilisé par l'HTE et l'HSE après vieillissement montre l'apparition des cavités et des vides qui confirme le processus de photo-oxydation qui mène à la rupture des chaînes. Nous avons noté une modification considérables dans le cas des échantillons plastifiées par le DINA ce qui est due à la migration des additifs suite au phénomène de dégradation.

Cependant, il sera intéressant en vue d'approfondir cette étude, d'utiliser d'autres techniques analytiques telles que la chromatographie sur gel perméable pour suivre l'évolution du poids moléculaire, l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour étudier la dégradation thermique et l'analyse infrarouge des échantillons purifiés.

ANONYME ,1979 : nouveau dictionnaire des matières plastiques .Métalméccanica –plast. S.P.A, milan.

ANONYME A, 1981 : Plastique : détermination des caractéristiques en traction. Norme Française (T51-034).

ANONYME B, 1981 : Plastique : détermination de la dureté Shore A ou D. Norme Française T51-109).

ANONYME, 1999: ASTM D 1435-99, standard practice for outdoor weathering of plastics, ASTM International. West Conshohocken. PA.1-5 pp.

ANONYME, 2000 : Problème environnementaux du PVC. Livre vert. Commission des communautés européennes. Bruxelles. 43p.

ANONYME, 2002 : shintech PVC resine grade SE1200. Fiche technique. USA.

ANONYME a, 2004 : Glossaire des matériaux composites. Centre D’animation Régional en Matériaux Avances. 32p.

ANONYME b, 2004 : livre blanc du chlore. Bruxelles.247p.

ANONYME, 2003 : plastimed DOP. Fiche technique. Tunisie.

ANONYME, 2012 : Le plastique dans notre vie, les plastiques en débat. Collège le Monteil.16p.

ANONYME, 2017 : Relevés météorologiques de l’année 2016/2017, Office Nationale de météorologie (O.N.M), Tizi Ouzou.

AUSSEUR D, 2002 : polychlorure de vinyle. Technique de l’ingénieur.AM 3325.1-14pp.

BAROUTI M. K., IGGOUT N. ET ADAOUI A., 2008 : le PVC dans les bâtiments. Office de la Formation Professionnelle et de la Promotion du Travail. Royaume du Maroc. 56 p.

BAUDET A ,2003 : voyages au cœur de la matière plastique : les microstructures des polymères. Edit CNRS, Paris. 196p.

BENANIBA M T, BELHANECHÉ-BENSEMRA N & GELBARD G, 2001: Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC. Polym Degr & Stab.V: 74, 501-505pp.

BENANIBA M.T, BELHANECHÉ-BENSEMRA N et G.GELBARD, 2003: Stabiilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the présence of zinc and calcium stéarates. Polym Degr & Stab. V : 82, 245-249 pp.

BERGÉ A, 2012 : Identification des sources d'alkyl phénols et de phtalates en milieu urbain. Thèse de doctorat .Université Paris –Est.294p.

BIEIFIERT C et PERRAUD R, 2004 : chimie de l'environnement : air, eau, sol, déchets. Edit De Boeck. 477p.

BONDOUX A, 2003 : Colorants et Pigments .Techniques de l'ingénieur. AM3234. 1-2 pp.

BONNARD N, TBORONDEAU M, JARGOT D, FALCY M, SCHNEIDER O, 2007 : chlorure de vinyle. Fiche toxicologique FT184 pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnels. Institut National De Recherche et de Sécurité (INRS), Paris. 1-8pp.

BOUTANDJA M, 2006 : Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV : le 2-Hydroxy-4-Vinyle Benzophénone. Mémoire de Master. Université Hadj Lakhdar. Annaba. 72p.

BROUILLET S et FUGIT J L, 2009 : Solutions to reduce release behaviour of plasticizer out of PVC made equipments binary blends of plasticizers and thermal treatment .Polymer Bulletin. V: 62, 843-854 pp.

CAAMPS F, 2004 : Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments. Techniques de l'ingénieur. F1300. 1-7 pp.

CARREGA M et COLL, 2007 : matériaux polymères .Edit 2, DUNOD, Paris.641p.

COMBETTE P. et ERNOULT I, 2005 : Physique des polymères : structure, fabrication, emploi. Edit 1, Presses International Polytechnique, Paris.213pp.

DARGNAT C, 2004 : Analyse des sources de contamination du réseau hydrographique par les phtalates. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie. Paris VI. 60p.

DECKER C, 1984: degradation and stabilization of PVC. Elsevier, London. 81-136 pp

DJELOUAH R, 2009 : comportement mécanique résiduel des polymères après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique .Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougara. Boumerdes. 62p.

DJOUDI L, 2007 : Etude de la stabilisation de polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation .Mémoire de Magister. Université Mohamed Khider. Biskra. 94p.

DONG Y, 2013 : vieillissement des cordes d'assurance utilisées dans les équipements de protection contre les chutes de hauteur. Université du Québec. 92 p.

DUVAL C, 2009 : Matière plastique et environnement recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception. Edit 2, DUNOD, Paris. 336p.

ETIENNE S et DAVID L, 2012 : introduction à la physique des polymères. Edit 2, DUNOD, Paris.368p.

FANTANILLE M et GNANOU Y, 2010 : Chimie et physico chimie des polymères. Edit 2, DUNOD, Paris.546p.

FARHI R, MOREL C, CHERON J, 2006 : Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité. Institut National de Recherche et Sécurité (INRS). Centre d'étude des matières plastiques. Edit Paris, 1-226pp.

FENG ZENGA, KUNYAN CUI, XIANGDONG LI, JIAMO FU, ET GUOYING SHENG, 2003: Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescences* FS1.Process biochemistry. V: 39, 1125-1129 pp.

FRANCIS F, SILVERSTEIN R.M, WEBSTER P , 1998: Spectrometric identification of organic compounds . JOHN WILEY et SONS. Edit 6. New York.

GACHTER R et MULLER H, 1990: Taschen buch der Kunstst-off-Additive. Hand book of additive. Handbook of plastics additives, in German. 3rd ed. Carl. Hanser. Verlag. Munich.ISBN. V : 5, 340-446 pp.

GALLOUZE N et BELHANACHE-BENSEMRA N ,2007 : Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique. Journal de la société Algérienne de Chimie. V : 17, 51-64 pp.

GALLOUZE N et BELHANACHE-BENSEMRA N, 2008: influence of polluted atmospheres on the natural aging of poly (vinyl chloride) stabilized with epoxidized sunflower oil. Journal of Applied Polymer Science. V : 110, 1973-1978 pp.

GARDETTE J L ,2003 : Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. Technique de l'ingénieur. P3762. 1-14 pp.

GARDETTE J L ,1998 : Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. Techniques de l'ingénieur. AM2762. 1-10pp.

GHETTAS M, 2013 : INFLUENCE D'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDE COMME CO-PLASTIFIANT SUR LA STABILITE THERMIQUE DU PVC. Mémoire de Master. Université Kasdi Merbah Ouargla. 32p.

GUILLEN M.D, CABO N, 1997: Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. *Jornal Science. Food agric.* 5122 -5142 pp.

HAMZA S.S, AABDEL-HAMID M, 1989: The effect of thermal ageing and type of stabilizer on ceep characteristics of poly (vinyl chloride). *Polym Degr and Stab.* V : 62, 171-174 pp.

HESSE M, MEIER H et ZEEH B, 1997 : Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, Masson, Paris.190Pp

HRUSKA Z, GUESNET P, SALLIN CH, COUCHOUD J.J, 2007 : Polychlorure de Vinyle ou PVC. *Techniques de l'ingénieur.* AM3325 .V: 2, 1-14pp.

JOHN M J, FRANCIS B, VARUGHESE K T et THOMAS S, 2008: Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites », *Composites .Part A.* V: 39, 352–363pp.

KEDDAR S, 2014 : Vieillissement thermique du polyéthylène haut densité : Comportement mécanique et structurale. *Mémoire de Master.* Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen .53p.

KOLLER E, 2004 : Traitement des pollutions industrielles : eau, air, sols, déchets, boues. Edit 2, DUNOD, Paris.569p.

KRIMM S, FLOT V.L, SHIPMAN J J, BERENS A R, 1997: Infrared spectroscopy and assignement for polyvinyl chloride and deuterated analogs. *Jornal of Polymer Science. Part A,* V: 1, 2621-2650pp.

LARDJANE N, BELHANECHÉ-BENSEMRA N, MASSARDIER V, 2013: Soil Burial Degradation of New Bio-Based Additives. Part II Plasticized poly (vinyl chloride) Films. *Journal of Vinyl & Additives Technology,* V: 19, 183-191 pp.

MALAJATI Y, 2009 : Etude des mécanismes de photo vieillissement de revêtements organiques anticorrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal. 264 p.

NIKOO HAGHIGHATNEJAD, YASIN MOUSAVI S, JALAL KHALEGHI, AIREZA TABARSA and SAMAN YOUSEFI, 2016: Properties of recycled PVC aggregate concrete under different curing Conditions. *Construction and Building Materials.* V: 126, 943-950 pp.

PAGGA U, 1998: Biodegradability and compostability of polymeric materials in the context of the European packaging regulation. *Polymer Degradation and Stability .V:* 59, 371-376pp.

PAQUETON H, RUSTE J, 2006 : Microscope électronique à balayage, principe et équipement .Techniques de l'ingénieur. P865 .V: 2, 1-12 pp.

PEZERAT H, 2008 : Risque CMR dans les établissements fabricant des produits finis en PVC : première analyse. Institut National De Recherche Et De Sécurité (CNRS). 1-30pp.

RAUDIN O., 2008 : les déchets plastiques : comment s'y retrouver ? Journée de l'environnement et du développement durable, Paris.20p

REYNE M, 2006 : Transformation, assemblages et traitements des plastiques. Edit Lavoisier, Paris. 297p.

REZAUR RAHMAN MD , MONIMUL MD,NAZRUL MD et MAHBUB H, 2008 : Improvement of physico-mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composites by post-treatment . Composites. Part A. V : 39, 1739–1747pp.

ROBERT-NADEAU F, 2012 : évolution des risques toxicologiques et éco toxicologiques d'un terrain contaminé par des métaux. Grade maitre en environnement. Université de Sherbrooke .Quebec.68p.

SMITHERS R, 2011 : Meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles .REACH for Polymers.203p.

SOCRATES G, 2002: Infrared characteristic group frequencies, John Wiley and Sons. New York.385p.

TUROT M , OLAYMI J.Y et ADENIYI J.B ,1989 : photooxydative degradation of poly(vinyl chloride) :2. The stabilizing action of dibutyltin sebacate and trisnito (1,3-dihydroxyl-2-hydroxymethyl-2-nitropropane) on PVC from ultraviolet light radiation .Polym Degr and Stab. V : 61, 297-302 pp.

VANTHOURENHOUT S, 2002 : les matières plastiques : généralités. Edit Fonds de Formation professionnelle de la Construction, Bruxelles. 27p.

VERDU J (a), 2002 : Différents types de vieillissement chimique des plastiques. Technique d'ingénieur. AM 3152. 1-14 pp.

VERDU J (b), 2002 : Vieillissement chimique : modélisation cinétique. Techniques de l'ingénieur. AM3153. 1-6pp.

VILIGINES R, 2010 : eau, environnement et santé publique : introduction à l'hydrologie. Edit 3, TEC & Doc, Lavoisier .217p.

YOUSSEF E, SALIMO J, SALIH N, JAWAD A, WIN Y, 2012.New stabilizers for PVC based on some diorganotin complexes with benzanidoleucine. Arabian journal of chemistry. 1-8pp.

ZAIDI L, 2011 : Etude de la dégradation thermique de polymères soudables : Cas des réseaux de distribution de gaz naturel. Mémoire de Magister. Université Badji Mokhtar. Annaba. 111p.

Tableau 1 : Données météorologiques pendant les périodes : Décembre, Janvier et Février

	Décembre	Janvier	Février	Tot	Moy
T° moy/mens en C°	12,6	8,9	19,7	41,2	14
T° moy/mens min	9,3	5,2	8,6	23,1	8
T° moy/mens Max	17,6	13,7	18,2	49,5	17
T° Max/Absol	21,5	21,1	27,4		
Date	5	31	13		
RR en mm	1501	250	36	1787	
EE (Max en 24 hers	48 ,5	37,6	23,5		
Date	21	28	7		
Nbr j de grele	0	0	0		
Nbr j de neige	0	0	0		
Nbr j d'orage	1	2	1		
Humidité moy en %	72	82	75	229	76
Humidité moy m en %	49	62	51	162	54
Humidité moy M en %	91	94	92	277	92
Vent moy m/s	1,5	1,5	2,2	5,2	1,7
Vent Max 16 m/s	18	23	32		
Date	20	28	5		
Evaporation	30	29	53	112	
Nbr j Brouil	7	3	2		
Nbr j Braume	2	0	0		
Nbre j Rosée	10	7	10		
Nbre j Gelée	0	0	0		
Durée d'insol	140	133	154	427	142
Pression station	1006,3	1012,8	1013,7	3032,8	1011
Pression mer	1025	1019,9	1024	3068,9	1023

Tableau 2 : résultats de la perte de masse (g) pour les échantillons de PVC rigides.

Temps Formulations	00 mois	03 mois
R (HTE)	27,532	27,544
R (HSE)	15,352	15,341

Tableau 3 : résultats des essais de la traction des échantillons de PVC rigides témoin.

Formulation	Contraint (MPa)	Allongement (%)
R (HTE)	53,5	4 ,614
R (HSE)	52,5	5,038

Tableau 4 : résultats des essais de la traction du PVC rigide vieillis

Formulation	Contraint (MPa)	Allongement (%)
R (HTE)	59,6	14,76
R (HSE)	58,9	10,90

Tableau 5 : résultats des essais de la traction du PVC plastifiée témoin

Formulation	Contraint (MPa)	Allongement (%)
P (DOP, HSE)	23,05	385,161
P (DOP, HTE)	23	389,718
P (DINA, HTE)	21,6	401,681

Tableau 6 : résultats des essais de la traction du PVC plastifie vieillis

Formulation	Contraint	Allongement
P (DOP, HSE)	21,5	380,86
P (DOP, HTE)	22,5	365,27
P (DINA, HTE)	19,5	332,98

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude du comportement de nouvelles formulations à base du polychlorure de vinyle (PVC). Pour cela, des plaques rigides et plastifiées ont été réalisées, deux plastifiants ont été considérés : Le di-octyle phtalate DOP et le di-isononyle adaopate DIN A. L'huile de tournesol epoxydée a été utilisée comme stabilisant thermique, l'huile de soja epoxydée (HSE) a été utilisée à titre de comparaison. Un essai de vieillissement naturel a été réalisé pendant trois mois. L'évolution des propriétés physiques (densité) et mécaniques (Allongement à la rupture, contrainte à la rupture et dureté) a été étudiée en fonction du temps de vieillissement. Une caractérisation par spectroscopie IRTF a été également effectuée. Les modifications morphologiques ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clé : PVC, HTE, HSE, vieillissement naturel.

Abstract

The aim of this work is the behaviour study of new formulations based on poly vinyl chloride (PVC). For that purpose, rigid and plasticized sheets were realised, two plasticizens were considered: di-octyle phthalates (DOP) and di- isononyle adipate (DINA). Epoxidized sunflower oil (ESBO) was used as athermal stabilizer, epoxidized soy bean oil (ESBO) was used as commercial stabilizer for comparaison. The natural ageing of the PVC samples was investigated for three months. The variation of the physical properties (density) and mechanical properties (tensile and shore D hardness) were considered. The structure modifications of the polymer were followed by spectroscopy FTIR . The morphological changes were followed by scanning electro microscopy (SEM).

Keywords: PVC, ESO, ESBO, natural ageing.