

Introduction :

La première découverte de PVC par E. Baumanne date de 1872. Ce polymère est largement utilisé dans le monde industriel, il se classe en deuxième position après le polyéthylène. La large utilisation du PVC dans la fabrication des câbles moyenne tension, comme isolant et matériau de gaine de protection revient, d'une part à son faible coût de revient et d'autre part à ses bonnes qualités d'isolation électrique. La souffrance de ce matériau de la mauvaise stabilité thermique, freine son utilisation comme un isolant dans les câbles HT. [19, 28,29].

II .1 Le Polychlorure de vinyle.

II .1.1 Sigle : PVC

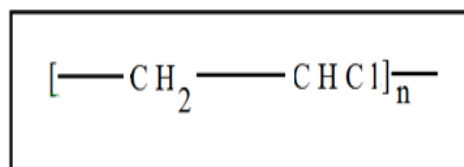
II .1.2 Nomenclature IUPAC : Poly (1- Chloroéthylène)

C'est un polymère de commodité d'importance économique majeure puisque sa production mondiale annuelle atteint 26 millions de tonnes.

Sa consommation par habitant dans les pays industrialisés dépasse 13 Kg/an. Il est utilisé comme polymère thermoplastique, sous deux formes : l'une, rigide, correspond au polymère ne contenant qu'une faible proportion d'additifs, tandis que l'autre, souple, possède une teneur en plastifiant pouvant atteindre 50 %. [04].

II .1.3 Présentation du PVC :

Le polychlorure de vinyle a la forme chimique suivante:



Avec n le degré de polymérisation ; il est de rang de 500 à 3500. [28].

A l'état pur, le PVC est cassant, d'où la nécessité de lui ajouter des produits auxiliaires appelés adjuvants. Le type, la qualité et la concentration de chaque adjuvant sont le grand secret des producteurs des câbles électriques. Ces adjuvants sont de types stabilisants, plastifiants, lubrifiants ou charges. Chaque adjuvant a un rôle bien déterminé. [20].

Les stabilisants sont généralement ajoutés à la résine de PVC dans le but d'éviter le dégagement de l'acide chlorhydrique qui est une cause principale dans la dégradation thermique du PVC. [20].

Quand aux plastifiants, leur rôle est de déplacer la température de transition vitreuse de 74 °C à -10°C. [19].

L'amélioration des propriétés diélectriques est assurée par l'ajout des charges telles que : le carbonate de calcium ; Les lubrifiants facilitent l'écoulement du PVC lors de sa mise en œuvre. [21 ,28].

II .1.4 Préparation du PVC :

Il est important de noter que le poly (chlorure vinyle) est insoluble dans un monomère. Seule la polymérisation radicalaire est utilisée pour polymériser le VCM, au moyen de toutes les principales techniques applicables à la polymérisation en chaîne : masse, solution, suspension, émulsion. [04].

II .1.5 Production :

Le chlorure de polyvinyle (PVC) est constitué de 43% d'éthylène et 57% de chlore, issu du sel ou de l'acide chlorhydrique. C'est le troisième plastique le plus utilisé au monde, après le PE et le PP (12% de la demande des plasturgistes en Europe). C'est également la principale application du chlore industriel, en Europe comme ailleurs. [04].

II .1.6 Caractéristiques et propriétés d'usage du PVC :

II.1.6 .1 Caractéristiques :

Le PVC offre une excellente résistance au vieillissement, aux agressions chimiques, aux rayons ultraviolets, à la corrosion, aux chocs et à l'usure ; il est léger et a de bonnes propriétés d'isolation électrique, thermique et phonique. Grâce à cette résistance, 65% des articles fabriqués en PVC ont des durées de vie supérieures à 15 ans, 24% entre 2 et 15 ans, 12% de moins de 2 ans. [07].

II .1.6.2 Propriétés physico-chimiques :

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15%. [24].

- La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm³ à la température ambiante. [22].
- Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne le dégagement de gaz corrosifs et de fumées. [22].
- Thermiquement, il vieillit bien. Plusieurs chercheurs ont apporté leurs contributions à l'étude de vieillissement thermique du PVC [19, 21,23].

- Il résiste au fluage à température élevée mais il reste aux basses températures. [22].
- Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques, et il est soluble dans les cétones, le cyclohexanone et le dichloroéthylène. [22].
- La température de transition vitreuse du PVC est élevée, elle se situe entre 75 °C et 80°C ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câble par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10 °C et - 5 °C. [22].

A) Propriétés électriques :

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans les matériaux sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence. [24].

- Le facteur de pertes diélectriques à 50Hz et 20 °C est de l'ordre de 15×10^{-3} .
- La constante diélectrique à 50Hz et 20°C est de l'ordre de 3.4.
- La résistivité transversale est de l'ordre de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. [22].

B) Propriétés chimiques :

Le PVC sans plastifiant possède une bonne résistance aux produits chimiques : Acides, bases, huiles, alcools, hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés. Le PVC souple est beaucoup plus sensible aux agents chimiques. [15].

C) Propriétés thermiques :

- Conductivité thermique : elle est d'environ 0,2 W.m.k.
- Capacité thermique massique : elle est d'environ 1046 J.Kg.k
- Pouvoir calorifique : il est de 17 KJ/kg environ, pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.
- Température de ramollissement Vicat : La température de ramollissement Vicat pour les PVC non plastifiés se situe entre 65 et 85 °C. pour des mélanges de PVC et de PVC chlorés, elle peut atteindre des valeurs supérieures à 100°C ;
- Température de fléchissement sous charge : elle ne s'applique qu'aux PVC non plastifiés. Elle varie de 55 à 70 °C :
- selon les formulations et peut atteindre 90°C.
- celles contenant du PVC chloré. [26].

D) Propriétés dimensionnelles :

Le PVC présente une bonne stabilité dimensionnelle et un retrait limité du à sa structure amorphe. [07].

E) Comportement au feu :

- Chlorhydrique gazeux mais il est anti extinguable.
- Le PVC plastifié brule plus facilement. [26].

II .1.7 Techniques de mise en œuvre :

- Sa polymérisation est initiée par des radicaux.
- Le PVC est le plus souvent mis en forme par extrusion.
- C'est ce procédé qu'on utilise notamment pour la fabrication des profilés, des fenêtres et des tubes en PVC.
- L'injection est moins utilisée en raison des risques de dégagement d'acide chlorhydrique, pièces en PVC, les méthodes les plus couramment utilisées sont le collage et les différentes techniques de soudage, notamment le thermo soudage. [27].

II .1.8 Domaines d'utilisation :

Bien que son utilisation soit contestée, comme c'est le cas de toutes les substances halogénées, le poly (chlorure de vinyle) connaît encore un taux d'expansion élevé. Dans sa forme rigide, il est très utilisé pour la fabrication de tuyauteries, aisément assemblées au moyen d'un collodion dans le tétrahydrofurane. Cette application est liée à son faible coût, son inertie chimique et sa très bonne résistance au vieillissement à la température ambiante. Il est aussi très utilisé pour l'emballage alimentaire. [07].

Depuis quelques décennies, le PVC trouve de nombreuses applications dans le bâtiment (huisseries) ou il apporte son caractère ignifuge. Les fibres de PVC ; obtenues par filage à sec à partir de collodions dans le tétrahydrofurane, servent à faire des tissus d'ameublement imputrescibles et auto-ignifuges. [07].

Enfin, le caractère isolant électrique du PVC lui ouvre le marché du petit matériel électrique. Le PVC plastifié connaît un niveau de production comparable à celui du PVC rigide. C'est un matériau totalement différent du précédent ; il est très utilisé pour la fabrication d'objets moulés qui doivent être déformables ou résister aux chocs. [07].

Notions sur le polystyrène :

Les films produits par calandrage présentent l'aspect du cuir et concurrencent celui-ci dans certaines applications bon marché (mobilier, vêtements...). Il est aussi très utilisé dans le bâtiment, en particulier pour les revêtements de sol. [07].

Avec une production annuelle de 6.10^6 tonnes, le polystyrène occupe la quatrième place derrière le polyéthylène, le polychlorure de vinyle et le polypropylène. C'est un polymère dur, cassant, transparent et résistant aux agents chimiques. La première fabrication du polystyrène a été faite par Simon en 1839, mais le mécanisme de formation n'a été découvert jusqu'au vingtième siècle. [30 -31].

II.2 Polystyrène

II. 2.1 Définition du polystyrène :

Le polystyrène est un polymère vinylique, il est constitué d'une longue chaîne d'hydrocarbonés, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone. La (Fig. II.2. 06) donne la représentation du polystyrène selon le modèle de pelote bâtonnet. [21].

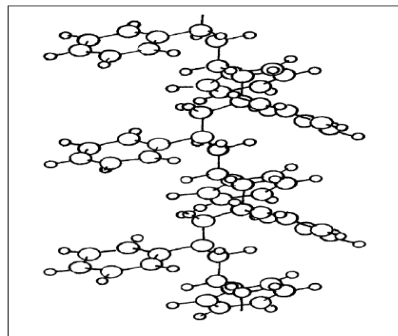
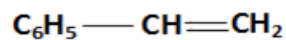


Fig. II. 01 : Modèle pelote bâtonnet de Polystyrène. [21].

II. 2.2 Origine de la formule : Le styrène (ou vinylbenzène) a pour formule :



Il a été préparé en 1865 par BERTHELOT, Mais déjà l'on connaissait en 1845, la nature (résineuse) du styrax, tiré de l'arbre de l'Asie mineure. Par copolymérisation, et par traitement spécial du polymère, on a réussi à en améliorer les qualités, en particulier, résistance aux agents chimiques, à la chaleur et à l'abrasion. [29].

II. 2.3 Production :

Le polystyrène (PS) est relativement proche du polyéthylène dans sa structure. Il représente 8% de la demande des plasturgistes en Europe.

II.2.4 Caractéristiques :

Selon les différents modes de polymérisation et les adjuvants utilisés, on trouve du PS sous de multiples formes, avec des propriétés qui varient.

- Le produit de base (« PS cristal ») est très cassant, n'offre pas une bonne résistance sur le plan chimique se fissure facilement. On le reconnaît à son bruit métallique lorsqu'il tombe sur une surface dure.
- Le (« PS choc ») est plus résistant aux chocs grâce à un additif.
- Le PS expansé (EPS) est un matériau-mousse utilisé dans les emballages pour protéger des chocs ou pour isoler des bâtiments. [08], [18].

II.2.5 Propriétés :

Le polystyrène est l'un des polymères les plus importants aujourd'hui, sa popularité provient du fait qu'il possède beaucoup des bonnes propriétés. Les propriétés physiques du polystyrène dépendent du poids moléculaire et de la présence des additifs. [18], [32].

II. 2.5.1 Propriétés mécaniques et physiques :

- résistance à l'abrasion.
- résistance aux charges extérieures (profondeur, charges roulantes).
- taux de fluage faible.
- excellent comportement au feu.
- tenue à la pression. [08], [32].

II. 2.5.2 Propriétés chimiques :

- résistance à la corrosion et aux divers agents atmosphériques.
- inertie chimique vis-à-vis des principaux fluides transportés.
- excellente résistance chimique. [08], [32].

II. 2.5.3 Qualités économiques :

- Pérennité : durées de vie entre 50 et 100 ans.
- compétitivité : facilité de mise en œuvre, simplicité d'entretien. [08], [32].

II. 2.5.4 Qualités environnementales :

- conformité sanitaire pour les fluides destinés à la consommation humaine.
- le PVC est recyclé. [32].

II.2.6 Inconvénients du polystyrène :

Les principaux inconvénients des plastiques à base de polystyrène sont : La fragilité, basse température de fléchissement et faible résistance aux solvants organiques y compris les produits de nettoyage à sec. En outre, de par leur nature, les résines de polystyrène offrent une faible résistance aux intempéries ; lorsqu'elles sont exposées à l'extérieur, elles jaunissent et se fendillent. [30].

Cependant, plusieurs des défauts mentionnés précédemment peuvent être surmontés par une formulation adéquate, par copolymérisation du styrène avec des monomères de vinyle ou en utilisant un mélange de polystyrène avec d'autres polymères. [30].

II.2.7 Domaines d'utilisation :

Les utilisations principales sont les suivantes :

- Boîtiers de CD (« PS cristal » - transparent, cassant)
- Vaisselle en plastique (couverts en « PS choc », gobelets, flûtes transparentes et verres à pied pour cocktails en « PS cristal »).
- Articles de décoration ou de bureau (règles, rapporteurs, etc.)
- Emballages alimentaires (gobelets de yogourts en « PS choc »).
- Matériel de calage pour objets fragiles (électronique) à l'intérieur des boîtes en carton, isolants pour glacières, flotteurs, casses à poissons, etc., en EPS.
- Isolation thermique des bâtiments (EPS). [47].

II.3 Les mélanges :

II.3.1 Définition :

Le mélange de deux ou de plusieurs polymères représente peut être la manière la plus facile à les modifier (du moins à l'échelle du laboratoire) de manière à obtenir un résultat voulu, en jouant sur la symbiose des propriétés des différents composants. [36].

II.3.2 Les solutions de polymères :

Il faut tout d'abord remarquer que les polymères ne sont pas solubles dans l'eau mais qu'ils présentent des solubilités variées dans de nombreux solvants organiques ; benzène, toluène, cyclohexane, etc. L'étude des caractéristiques physiques des polymères (masse molaires moyennes, longueur de chaîne) se fait sur des solutions diluées de polymères. L'étude thermodynamique des solutions n'étant pas au programme, nous allons limiter à quelques notions qualitatives. [36].

II.3.3 Interactions solvant-polymère :

Contrairement à la mise en solution d'une petite molécule, celle d'une macromolécule dépend très fortement des interactions entre le solvant (polaire ou apolaire) et la macromolécule (présentant ou non des groupes polaires). [36].

II.3.4 Exemples pratiques de mélanges :

La distinction entre mélanges miscibles et immiscibles est d'une importance capitale pour les applications pratiques. Dans le premier cas, les propriétés des mélanges obtenus sont plutôt intermédiaires à celles des polymères composant le mélange. Dans le second, il peut exister des synergies impliquant une amélioration des propriétés d'un des polymères (le composant principal du mélange en général), par l'addition des particules de l'autre. La plastification d'un polymère par un autre appartient souvent à la seconde. [44].

II.3.5 Mélanges à l'état fondu :

Cette technique consiste à mélanger directement les polymères à l'état fondu (Fig. II.3.07). Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques.

La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières. [44].

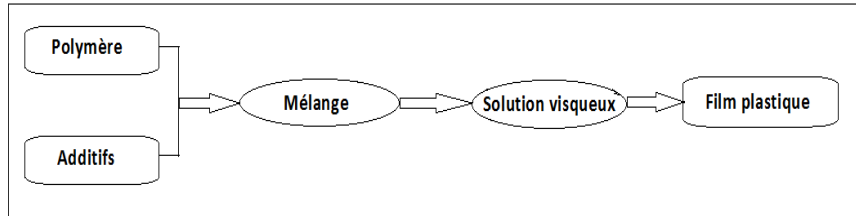


Fig. II.02 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu. [44].

II.3.6 Méthode en solution :

Elle s'effectue en présence d'un solvant à la fois du polymère 1 et du polymère 2, En obtient un meilleur contrôle de la température par une meilleure agitation. Les inconvénients proviennent du coût du solvant, de la limitation des masses moléculaires et des difficultés de séchage du polymère. [45].

II.3.7 Composition et fabrication des films plastiques :

Les films plastiques concernés par cette étude se classent en deux catégories : Les monocouches et les multicouches. En effet, lorsqu'il s'agit simplement d'assurer une protection aux objets (cas des sachets par exemple), les films sont constitués d'une seule couche faite en polymère standard comme le PP, le PE. [48].

Par contre, pour le conditionnement des aliments (produits frais, pain, fromage...), les films sont multicouches : en effet, une couche interne, dite « barrière », composée de polymères comme le nylon est ajoutée aux couches standards. [48].



Fig. II. 03 : film plastique.

L'une des techniques de fabrication de films plastiques les plus communes est l'extrusion à plat. Le principe de cette technique présentée dans la figure est le suivant : le plastique stocké sous forme de granulés (« pellets » en anglais) est introduit à débit constant dans

l'extrudeuse (étape 1 de la figure). Ces granulés sont chauffés à une température suffisante (200 °C pour le PE par exemple) et ramollis sous forme d'une pâte, elle-même malaxée dans une vis d'extrusion et poussée simultanément vers les lèvres de la filière plate afin de la calibrer. [48].

Le film plastique est ensuite mis en forme et refroidi. Il est qualifié de « caste » à ce stade de fabrication. Pour produire du film mono-orienté, le film caste étiré dans l'axe de défilement (étape 2 de la Fig. II.3.09). [48].

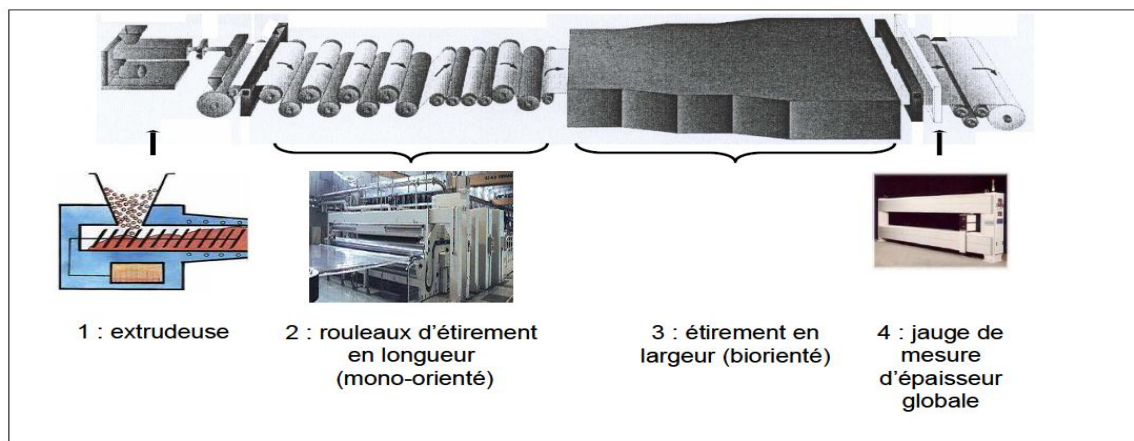


Fig. II.04 : ligne de fabrication par extrusion à plat. [48].

II.3.8 Les adjuvants :

Les adjuvants sont des produits en général organiques, que l'on mélange aux polymères pour modifier leurs propriétés physiques (par exemple plastifiants) ou chimiques (par exemple stabilisants). Quelque soit le type d'adjuvant on est amené à prendre en considération les critères suivantes :

- Performances propres.
- Compatibilité avec la mise en œuvre (en particulier thermostabilité et faible volatilité) ;
- Compatibilité avec les adjuvants et avec l'usage (par exemple non toxicité),
- Tenue à long terme (résistance à la migration),
- Rapport performance / prix. [33].

II.3.8.1 Les additifs :

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. [45].

Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques. [34].

II.3.8.2 Les plastifiants :

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple, flexible. [34].

II.3.8.3 Les lubrifiants :

Les lubrifiants facilitent la transformation du polymère, ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes. Il s'agit de cires organiques d'alcools gras, d'acides gras, d'esters et de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé. [35].

II.3.8.4 Les charges :

Des charges sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient des mélanges, d'en accroître la résistance au feu ou de renforcer certaines autres propriétés physiques. Les charges les plus répandues sont la craie, le talc. Le PVC contient jusqu'à 50 % de charges. Celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement. [35].

II.3.8.5 Les pigments :

Les pigments sont additionnés aux matières plastiques à des concentrations de 0,1 à 4 %. On peut ainsi obtenir des produits de toutes les couleurs, ils peuvent être :

- Des colorants organiques (azoïques, anthraquinoniques).
- Des pigments minéraux (oxydes métalliques, de titane, de fer, de chrome, etc.).
- Des composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre, etc.).
- Des noirs de carbone. [35].

II.3.8.6 Les stabilisants :

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la macromolécule. Les actions des stabilisants sont celles des fonctions chimiques (phénoliques, amines, ...) présentes dans leurs molécules, mais la structure moléculaire plus ou moins complexe qui les porte influe sur leur efficacité en jouant sur la fusibilité, la compatibilité, la diffusibilité et l'extractibilité du stabilisant. [35].

II.4 Vieillessement :

II.4.1 Définition :

Le terme de vieillissement définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau. Pour des conditions extérieures comme (température, agents chimiques, radiations UV ...).Le polymère subit ces contraintes, au cours de la mise en forme et à l'usage [36].

II.4.2 Vieillessement thermique des polymères :

II.4.2.1 Définition :

Le vieillissement est défini 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). [36].

II.4.2.2 Vieillessement physique :

Un vieillissement physique est la modification de la morphologie du matériau. Il peut s'effectuer par transfert de masse. [36].

II.4.2.3 Vieillessement thermique :

La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein du polymère. [36].

II.4.2.4 Vieillessement mécanique :

Un apport d'énergie d'origine mécanique peut affecter le système, plus exactement ; une destruction chimique apparaît sous une contrainte mécanique. Il est très difficile de cerner cette dégradation car des contraintes existent toujours comme lors de l'extrusion du polymère ou ce sont des causes mal définies L'analyse est d'autant plus difficile lorsqu'elle se déroule sur un temps plus long. [38].

II.4.2.5 Vieillessement chimique :

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau (polymère ou ses adjuvants) sous l'influence de l'environnement. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrents. [39].