

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : **Génie des Procédés**

Option : Génie Chimique

Titre :

*Etude de l'influence de la concentration du stabilisant Ca/Zn sur
les propriétés du PVC*

Présentée par :

DOUBAKH Farouk Abid Eddine

Devant le jury composé de :

Président : M^r. NEDJAR Zoheir

Encadreur : M^r. BENJAOUHDOU Chaouki

Examineur : M^{elle}. DIAFI Malika

CO-Encadreur : M^{me}. LOUCIF Amina

Promotion Juin 2016

لا إله إلا الله محمد رسول الله

Résumé

Résumé:

Dans ce travail on à étudié les effets de l'ajout d'un stabilisant thermique à base de Cu/Zn à différentes concentrations sur les propriétés mécanique et thermique du PVC (polychlorure de vinyle). Les résultats obtenus montrent que le mélange à 9 % en stabilisant présente les meilleures propriétés mécaniques et thermiques.

Mots clés : mélange, stabilisant, propriétés mécaniques, propriétés thermiques, PVC.

Abstract:

In this work we have studied the effects of adding à Cu/Zn based thermal stabilizer at different concentrations on the mechanical and thermal properties of PVC. The obtained results showed that the blend containing 9 wt % of stabilizer presents best mechanical and thermal properties.

Key words: Blend thermal stabilizer, mechanical properties, thermal properties, PVC.

ملخص:

في هذا العمل درسنا تأثيرات مختلف تراكيز مرسخ حراري مكون من Cu/Zn على الخواص الميكانيكية و الحرارية لخليط مكون من البولي كلوريد فنيل. النتائج المتحصل عليها تشير أن الخليط الذي يحتوي على 9% من المستقر الحراري يملك أحسن خصائص ميكانيكية و حرارية.

الكلمات المفتاحية : خليط، مرسخ حراري ، خواص ميكانيكية، خواص حرارية، البولي كلوريد فنيل.

Remerciements

Je remercie Dieu en premier lieu, qui m'a donné le courage, la santé, et aidé à élaborer ce travail. Je remercie mes parents pour leur soutien permanent.

Ce travail a été réalisé au niveau de l'Entreprise National d'Industrie du Câble de Biskra (ENICAB), et proposé par mon encadreur le :

Dr. BENJAOUHDOU Chaouki, que je tiens à remercier pour la proposition du sujet, ses conseils, et pour ses perpétuels encouragements, qu'il soit assuré de ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier les membres du jury :

Dr. Z. NEDJAR et Dr. M. DIAFI, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire.

Je remercie M^{me}. LOUCIF Amina, Chef de Service Laboratoires de l'ENICAB pour l'acceptation de la réalisation de ce travail au niveau de leurs laboratoires et pour tous ses conseils et son aide, Je remercie aussi les cadres techniques de contrôle de qualité de laboratoire: S. DAHAH et N.GRINE pour leurs contributions.

Enfin, Je remercie l'ensemble des enseignants et les techniciens des laboratoires pédagogiques du département de chimie industrielle surtout A.DACI, et tous mes amis qui, de près ou de loin m'ont aidé à réaliser ce travail.

Abréviations

CVM, MVC	Chlorure de vinyle monomère.
DINP	Di-iso-nonyle phthalate
DIDP	Di-iso-decyl phtalate.
DEHP	Di-éthylhéxyl phtalate.
DOP	Diocty-phthalate.
DHC	Déshydrochloruration.
ESO	Huile de soja Époxyde.
PVC	Polychlorure de vinyle.
PVCC	Polychlorure de vinyle chloré
Tg	Température de transition vitreuse.
UV	Les rayons ultraviolets.

Abréviations et symboles

Symboles		
Symbole	Définition	L'unité
T	Température	(°C)
S	surface de l'éprouvette	(cm ²)
L	longueur	Cm
E	Epaisseur de l'éprouvette	mm
M	la masse	(g)
P	la pression	bars
Pm	perte de masse	(mg/ cm ²)
t	Le temps	(min)
R	La résistance	(N/mm ²)
V	la vitesse	(tour /min)
L	largeur de l'éprouvette	(mm)
E	épaisseur de l'éprouvette	(mm)
F	la force appliquée à la l'éprouvette	(N)
ϵ_B	Allongement à la rupture	%
δ_M	contrainte appliquée à l'éprouvette	(N/mm ²)

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	La formule générale de PVC.	1
I.2	Polymérisation du PVC	4
I.3	Principe de la polymérisation en suspension.	6
I.4	polymérisation en émulsion	7
I.5	Procédé de calandrage	13
I.6	Segmentation des applications du PVC	15
II.1	Structure chimique de l' α D-glucopyranose	24
II.2	Schéma de principe de la lubrification externe d'un polymère.	27
II.3	Schéma de principe de la lubrification interne du PVC.	28
III.1	Organigramme de la partie expérimentale.	35
III.2	Mélangeur à hélices pour poudres sèches (dry blender).	37
III.3	Photographie de l'extrudeuse utilisée.	38
III.4	Photographie de la presse utilisée.	39
III.5	Photographie de la découpeuse utilisée.	40

Liste des figures

III.6	Schéma d'une éprouvette pour essai de traction.	41
III.7	Photographie d'étuve utilisée.	42
III.8	Photographie de la machine de traction utilisée.	43
III.9	Photographie de l'appareil servant à mesurer la dureté shore A (d'uromètre).	45
III.10	Photographie de la Thermostat utilisé.	46
III.11	Procédure d'essai de stabilité thermique.	47
III.12	Balance électronique utilisée.	47
IV.1	Contrainte à la rupture en fonction de la fraction massique de stabilisant.	50
IV.2	Allongement à la rupture en fonction de la fraction massique de stabilisant.	51
IV.3	Variation de la dureté shore A moyenne en fonction de la fraction massique du stabilisant.	52
IV.4	Variation de la perte de masse en fonction de la fraction massique du stabilisant.	54
IV.5	Variation de du temps de dégradation en fonction de la fraction massique du stabilisant.	55

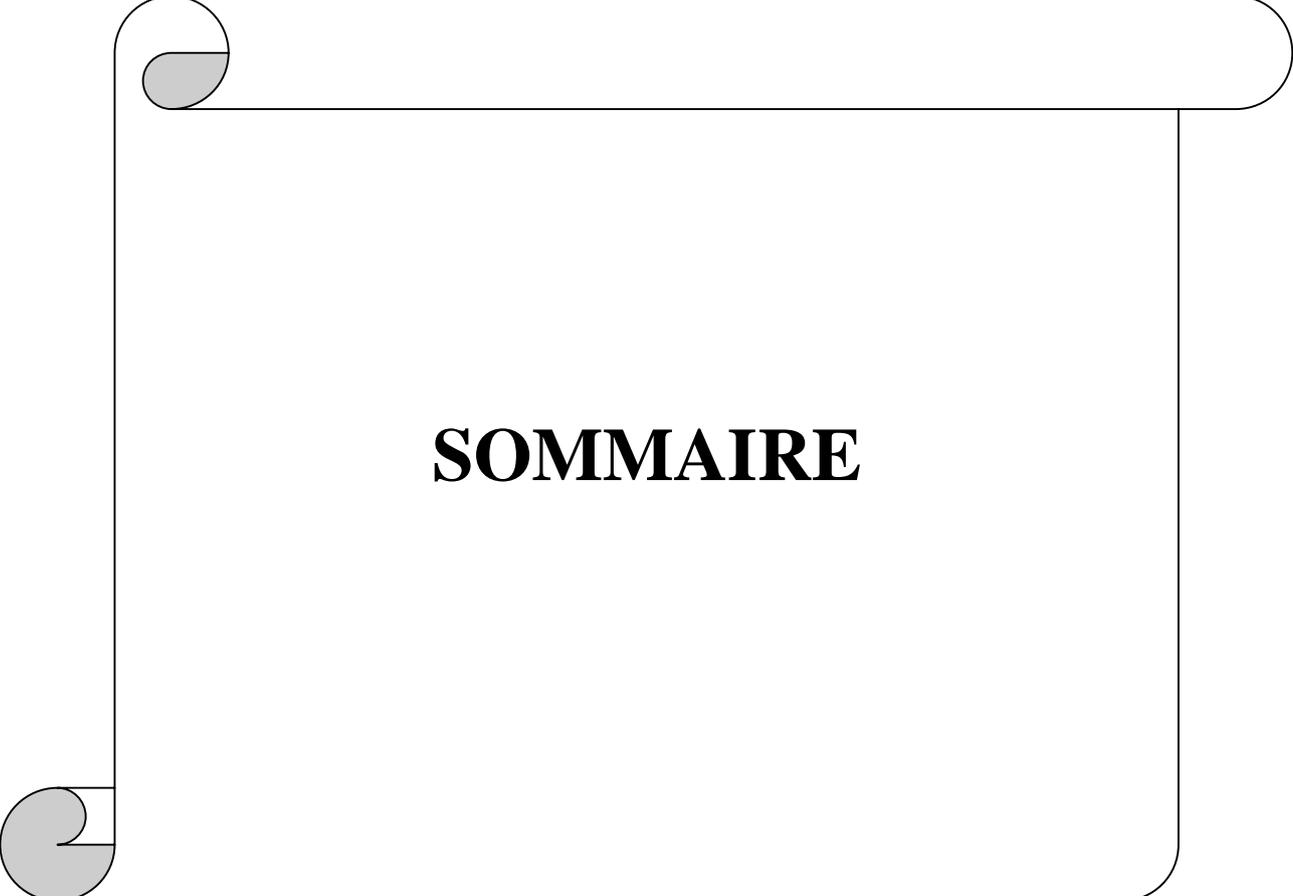
Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Principales propriétés des différents types de PVC.	3
I.2	Avantages et inconvénients de techniques de polymérisation.	8
I.3	Propriétés thermiques du PVC.	11
I.4	Propriétés mécaniques du PVC.	12
I.5	Les propriétés électriques du PVC.	12
II.1	Caractéristiques mécaniques des fibres naturelles.	24
II.2	Propriétés physico-chimiques des deux formes cristallines de CaCO ₃ .	25
II.3	Comparaison entre les propriétés techniques des pigments et des colorants.	29
II.4	Quelques exemples de colorants et/ou pigments.	29
III.1	Caractéristiques de la résine PVC utilisé (PVC.S.70)	31
III.2	Composition de CaCO ₃ traité.	32
III.3	Caractéristiques de CaCO ₃ traité.	33
III.4	Les caractéristiques de DIDP.	34
III.5	Composition des formulations étudiées.	36
IV.1	Contrainte δ_M à la rupture pour les différentes formulations étudiées.	49

Liste des tableaux

IV.2	Allongement ϵ_B à la rupture pour les différentes formulations étudiées.	50
IV.3	Dureté shore A pour les différentes formulations étudiées.	52
IV.4	Perte de masse pour les différentes formulations étudiées.	53
IV.5	Temps de dégradation en fonction de la teneur en stabilisant pour les différentes formulations.	54





SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	01
<i>Chapitre I : polychlorure de vinyle (PVC)</i>	
I.1. Introduction.....	02
I.2. Définition	02
I.2.1. Formule chimique du Polychlorure de vinyle	02
I.2.2. Différents types de PVC	03
I.3. Préparation du PVC	03
I.3.1. Synthèse chimique du monomère CVM	04
I.3.2. Polymérisation.....	05
I.3.2.1. Principe	05
I.3.2.2. Polymérisation en suspension	06
I.3.2.3. Polymérisation en émulsion	06
I.3.2.4. Polymérisation en micro suspension	07
I.3.2.5. Polymérisation en masse	08
I.3.3. La copolymérisation du PVC	09
I.3.4. La chloration	09
I.4. Propriétés du PVC.....	09
I.4.1. PVC Résines	09
I.4.2. PVC transformés	10
I.4.2.1. Propriétés chimiques	10
I.4.2.1.1. Résistance aux agents chimiques	10
I.4.2.1.2. Tenue à la lumière (Résistance photochimique)	10

Sommaire

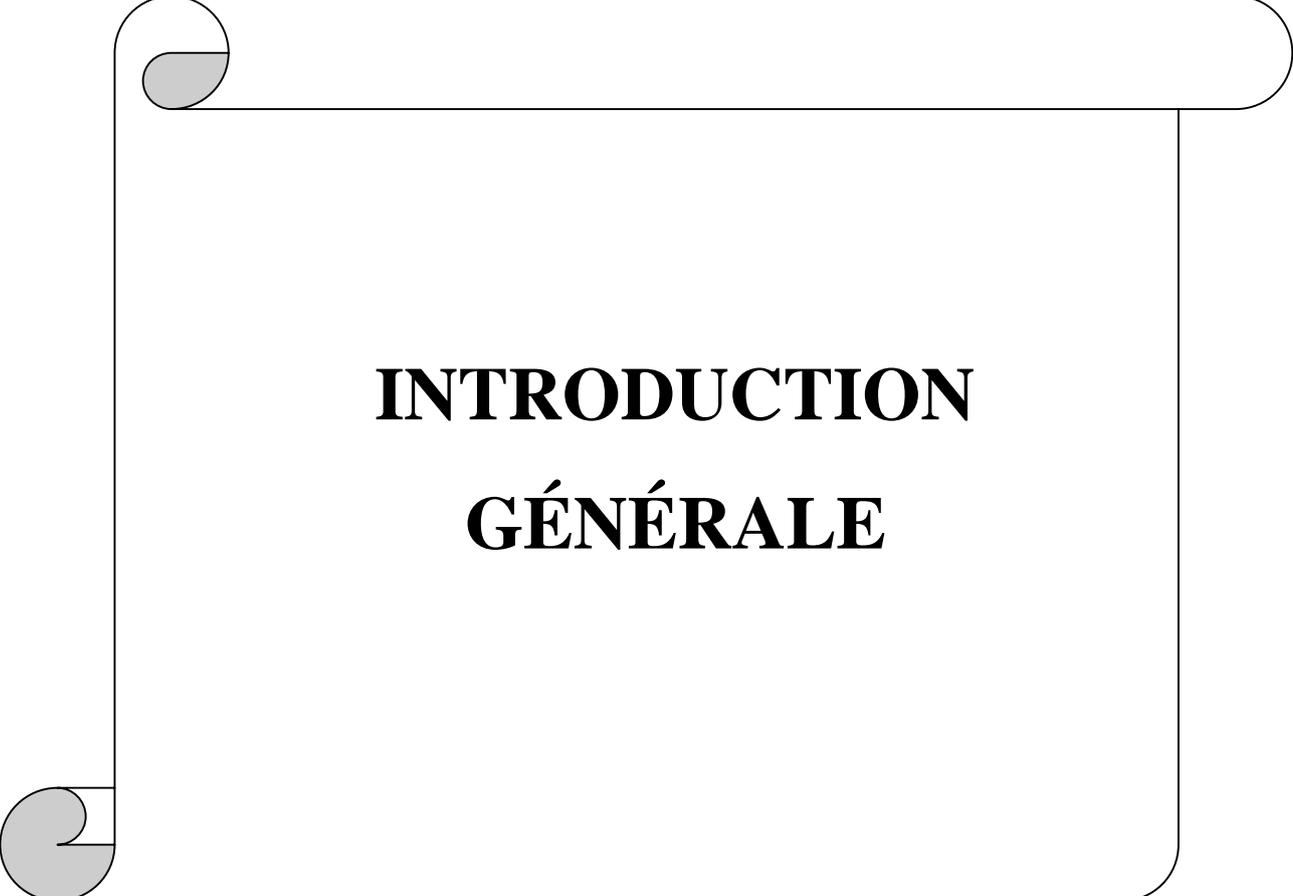
I.4.2.2. Propriétés physiques	10
I.4.2.3. Propriétés thermiques	10
I.4.2.4. Propriétés mécaniques	11
I.4.2.5. Propriétés électriques	12
I.5. Technique de mise en œuvre (transformation du PVC en produit fini).....	13
I.5.1. Calandrage	13
I.5.2. Extrusion	13
I.5.3. Extrusion soufflage	14
I.5.4. L'injection	14
I.5.5. Thermoformage (PVC rigide)	14
I.5.6. Enduction	14
I.5.7. Roto-moulage	14
I.6. Applications du PVC	15
I.7. Les avantages et inconvénient du PVC	16
I.8. Polychlorure de vinyle et l'environnement (Toxicité).....	17
 <i>Chapitre II : Les additifs du PVC</i> 	
II.1. Introduction	18
II.2. Définition	18
II.3. Propriétés d'un additif	18
II.4.1. Stabilisants	19
II.4.1.1. Rôle des stabilisants	19
II.4.1.2. Classification des stabilisants	19
II.4.1.2.1. Antioxydants ou anti-oxygènes	19
II.4.1.2.2. Stabilisants lumière	20
II.4.1.2.3. Stabilisants thermiques.....	20

Sommaire

II.4.1.2.3.1. Stabilisants métalliques du PVC (primaires).....	20
II.4.1.2.3.2. Stabilisants organiques du PVC (secondaires).....	21
II.4.2. Plastifiants.....	22
II.4.2.1. Rôle du plastifiât	22
II.4.2.2. Plastifiants primaires	22
II.4.2.3. Plastifiants secondaires.....	22
II.4.2.4. La plastification	22
II.4.3. Charges	23
II.4.3.1. Classification des charges	23
II.4.3.1.1. Organiques.....	23
II.4.3.1.2. Charges minérale.....	25
II.4.4. Lubrifiants	27
II.4.4.1. Rôle d'utilisation	27
II.4.5. Colorants et Pigments	28
II.5. Autre additifs	30
II.6. Problèmes de pollution et de toxicité	30
 <i>Chapitre III : Méthode d'élaboration et de caractérisations</i> 	
III.1. But du travail.....	31
III.2. Matériaux utilisés.....	31
a) Le polychlorure de vinyle (PVC).....	31
b) Additifs utilisés.....	32
III.3. Méthodologie.....	35
III.4. Préparation des mélanges.....	36
a. Mélangeage.....	36
b. Extrusion.....	38

Sommaire

c. Le moulage par pression.....	39
d. Préparation des éprouvettes.....	40
III.5. Les tests de caractérisation.....	42
III.5.1. Etude de vieillissement.....	42
III.5.2. Etude mécanique.....	42
III.5.2.1. Test de traction.....	42
III.5.2.2. Essai de la Dureté shore.....	44
III.5.3. Etude thermique.....	45
III.5.3.1. Stabilité thermique (test de Beilstein).....	45
III.5.3.2. Perte de masse.....	48
 <i>Chapitre IV : Résultats et Discussion</i> 	
IV.1. Propriétés mécaniques	49
IV.1.1. Test de traction	49
IV.1.2. Dureté shore A.....	52
IV.2. Propriétés thermiques.....	53
IV.2.1. Perte de masse.....	53
IV.2.2. Stabilité thermique.....	54
Conclusion générale.....	56
Référence bibliographique.....	
Annexe.....	



**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

Introduction générale

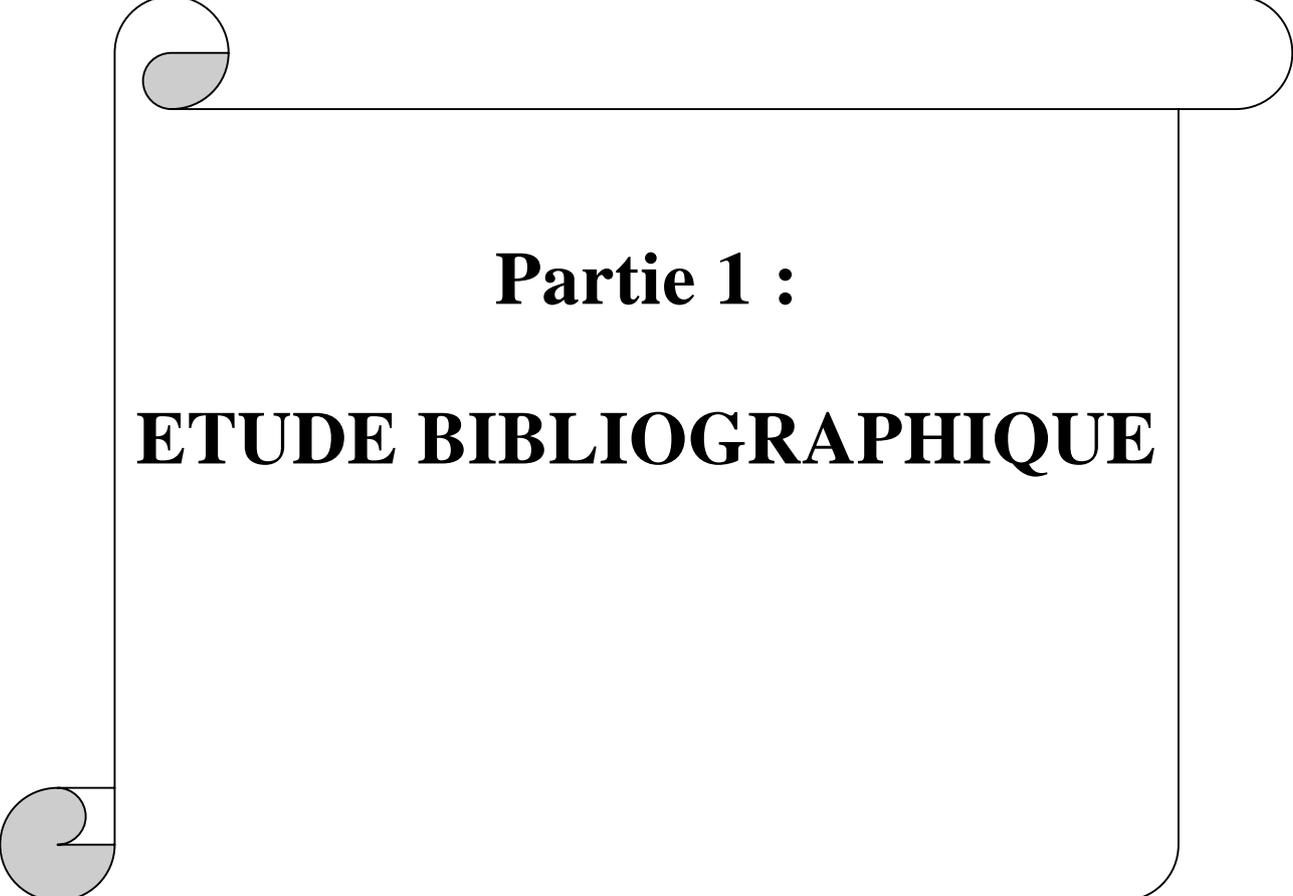
Le Polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère de grande diffusion qui trouve de très nombreuses applications sous forme rigide (profilés, plaques, corps creux...), mais également sous forme plastifiée, en particulier dans le domaine des feuilles, films, tissus, enduits, revêtements de sols et mastics.

Les principaux additifs utilisés dans la transformation du polychlorure de vinyle sont des stabilisants, des plastifiants, des pigments, des charges, des lubrifiants et des retardateurs de feu. Ces additifs sont responsables de la grande variété qui existe entre les différents produits en PVC au niveau de leurs propriétés.

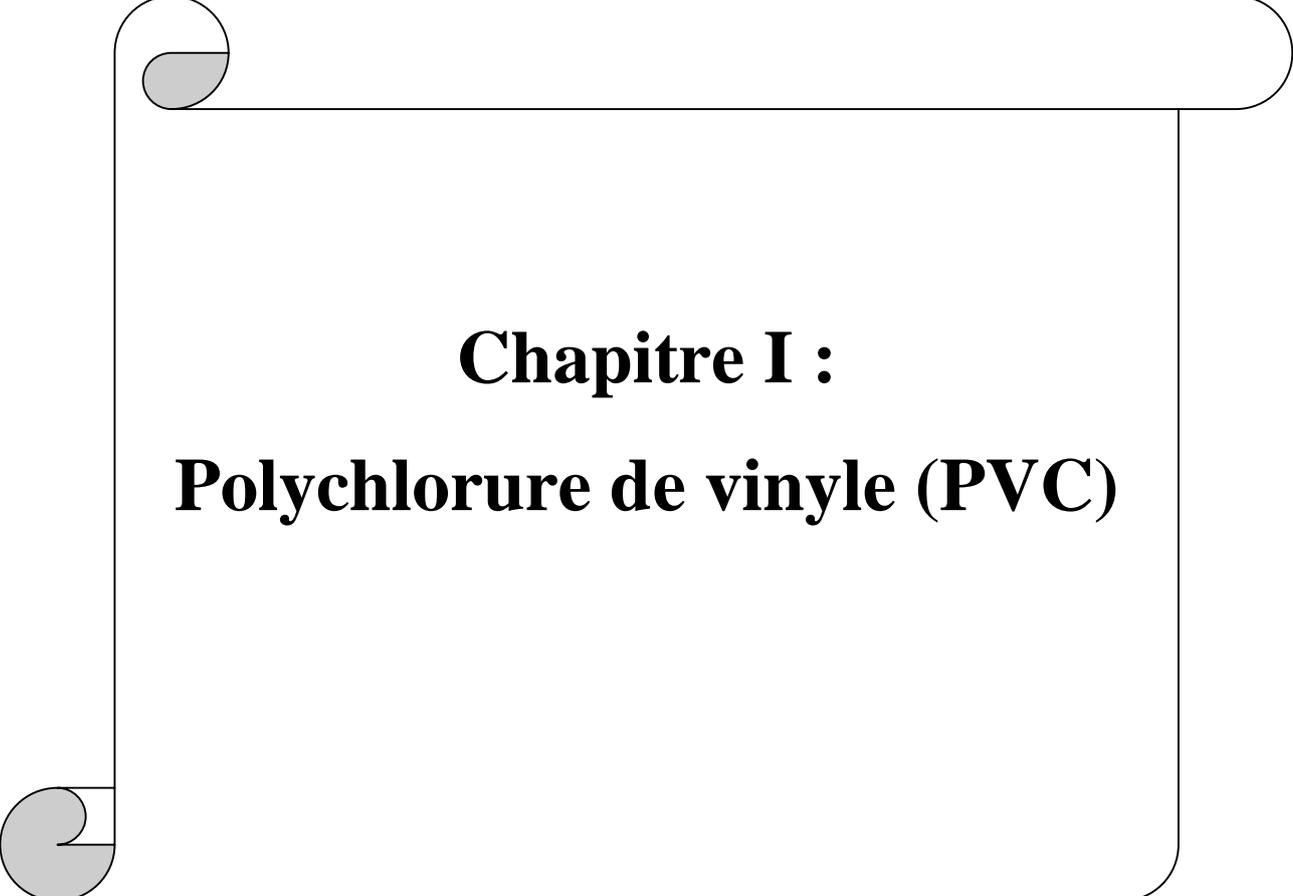
Le Polychlorure de vinyle est par nature un matériau organique et donc sensible à la chaleur. L'ajout de stabilisant thermique permet de le rendre plus résistant à la chaleur lors de sa mise en forme.

Les stabilisants thermiques les plus couramment utilisés sont ceux à base de Ca et Zn... Les quantités de stabilisants ajoutées au polymère PVC se situent autour de 7 % pour la plupart des applications industrielles. L'objectif de notre travail est la détermination du rapport massique optimal PVC / stabilisant thermique pour une formulation industrielle.

Ce mémoire a été structuré comme suit : le premier et deuxième chapitre ont été consacrés à une recherche bibliographique sur le polychlorure de vinyle (PVC) et les additifs du PVC. Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble de nos investigations expérimentales. Il décrit les matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre. Le quatrième chapitre a été consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Enfin, les principaux résultats trouvés sont présentés dans la conclusion générale.



Partie 1 :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Chapitre I :
Polychlorure de vinyle (PVC)

Polychlorure de vinyle (PVC)

I.1. Introduction

Les polymères vinyliques sont faits de monomères vinylique, c'est-à-dire de petites molécules contenant des doubles liaisons carbone-carbone. C'est la plus grande famille de polymères. La découverte de la réaction de polymérisation donnant le PVC a été l'œuvre du chimiste français Regnault en 1835. Le PVC est la deuxième matière plastique employée dans le monde après le polyéthylène [01].

I.2. Définition

Le poly (chlorure de vinyle) dont le symbole international PVC d'écoule l'appellation Anglaise (PVC), est une poudre blanche. Thermoplastiques, in odeur, insoluble et inflammable. Composé de carbone d'hydrogène et de chlore, le carbone et l'hydrogène proviennent de pétrole (43%), tandis que le chlore est originaire de sel (57%).

Le PVC est utile car il résiste à deux choses que les autres polymères détestent : l'eau et le feu. Du fait de sa résistance à l'eau, il est utilisé pour faire des imperméables et des rideaux de douche, et bien sûr des tuyaux d'eau. Il résiste au feu parce qu'il contient des atomes de chlore, quand on essaye de brûler le PVC, les atomes de chlore sont relâchés et ils inhibent la combustion [02].

I.2.1. Formule chimique du Polychlorure de vinyle

Le PVC est une chaîne hydrocarbonée avec un atome de chlore lié alternativement à un atome de carbone sur deux. Le PVC n'est pas totalement amorphe, vu qu'il présente des zones microcristallines basées sur la configuration syndiotactique, dont le taux dépend de la température de polymérisation qui peut atteindre jusqu'à 20% de l'ensemble structural [03].

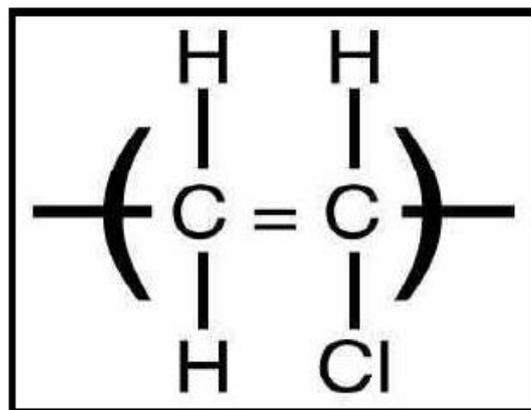


Figure I.1: La formule générale de PVC.

I.2.2. Différents types de PVC

On distingue, habituellement le PVC non plastifié, qu'on appelle « PVC rigide », du PVC plastifié qui contient une grande quantité de plastifiant et qu'on appelle « PVC souple » [04]. Ces deux matériaux présentent des propriétés physiques et mécaniques différentes, (voir Tableau(I.1)).

➤ Le PVC rigide : Il est très solide à température ordinaire, mais se fragilise à froid et perd de sa rigidité au dessus de 70°C. Grâce à sa forte teneur en chlore, il brûle difficilement et a une résistance chimique remarquable. Il se met en œuvre par extrusion ou calandrage et aussi par injection avec des formulations spécifiques.

➤ Le PVC souple : Il est plus ou moins souple selon la proportion de plastifiant. Il est souvent transparent et se met en œuvre facilement par tous les procédés de transformation et se soude aisément.

Tableau I.1 : Principales propriétés des différents types de PVC [04].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g.cm^{-3}	1.4	1.2 à 1.3
Cristallinité	%	7 à 15	<7
Température de fusion	C°	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse	C°	75 à 105	-40
Contrainte à la rupture	MPa	50	10 à 20
Allongement à la rupture	%	10 à 50	200 à 500

➤ Les films de PVC plastifié (commercialisé en bobines) Utilisé sous forme de film adhésif (comme lumination) ou pour le marquage publicitaire, ou sous forme de film étirable (comme emballage) [05].

I.3. Préparation du PVC

Le PVC est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) ou monochloréthylène. La synthèse est réalisée par voie radicalaire au moyen d'initiateurs appropriés.

Le chlore est obtenu par électrolyse du sel(chlorure de sodium: Na Cl). Par suite de réactions entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) qui, par polymérisation, donne le PVC. La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur [02]. Le schéma est le suivant :

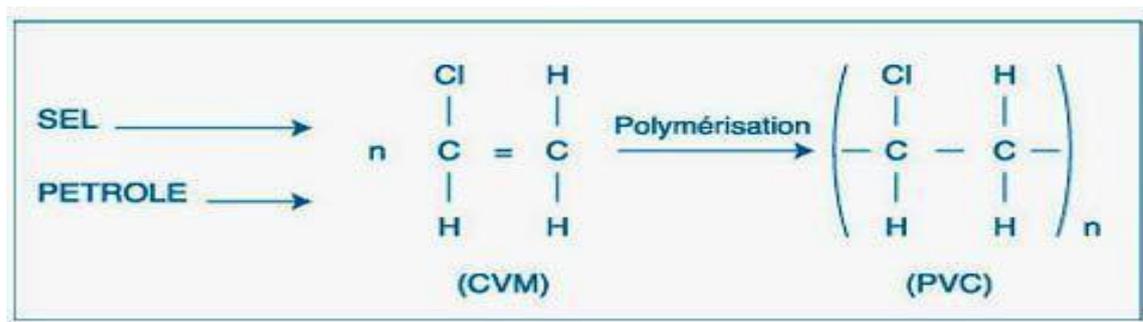


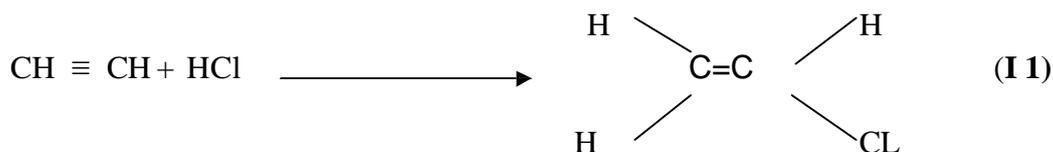
Figure I.2 : Polymérisation du PVC [02].

I.3.1. Synthèse chimique du monomère CVM

Depuis 1970, le chlorure de vinyle monomère de formule semi développée: $(\text{CH}_2=\text{CHCl})$ est essentiellement produit à partir d'éthylène dans des unités de grande capacité pouvant dépasser 500 00 tonnes/ans [01]. Le chlorure de vinyle $(\text{CH}_2=\text{CHCl})$ est un gaz à $T = -14\text{ }^\circ\text{C}$, qui peut être produit par addition de (HCl) sur l'acétylène. On l'obtient par les procédés classiques suivants :

- **A partir de l'acétylène**

La réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène se fait par voie sèche soit par voie humide, avec l'acide en solution, dans les deux cas en présence de catalyseurs appropriés (sels de Hg, d'étain, Cu, AlCl_3 ...) comme le montre la réaction suivante.



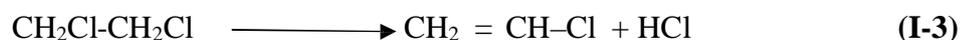
- **A partir de l'éthylène**

Il y a deux réactions :

a-Chloruration de l'éthylène en dichloréthane :



Suivie d'une pyrolyse du 1,2 – dichloroéthane.



La production d'acide chlorhydrique peut être utilisée pour réagir avec de l'acétylène dans un procédé mixte acétylène-éthylène [03].

b-Oxychloruration de l'éthylène : catalysée par CuCl_2 .



I.3.2. Polymérisation

I.3.2.1. Principe

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes déterminées dont la répartition présente une allure gaussienne asymétrique. C'est une réaction fortement exothermique. Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du chlorure de vinyle monomère [06] :

- en suspension.
- en masse.
- en émulsion.
- en micro-suspension.

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes déterminées dont la répartition présente une allure gaussienne. C'est une réaction fortement exothermique. Le polymère de base du PVC est une poudre blanche inerte.

I.3.2.2. Polymérisation en suspension

Dans un grand récipient (autoclave), on mélange fermement le MVC avec une certaine quantité d'eau. La polymérisation commence après ajout d'un initiateur.

Lorsque 90 % du MVC est polymérisé, la réaction est stoppée. Le MVC qui n'a pas été transformé est récupéré et réutilisé. Après séchage et tamisage, le PVC est stocké et emballé sous forme de poudre blanche inerte (Fig.(I.3)).

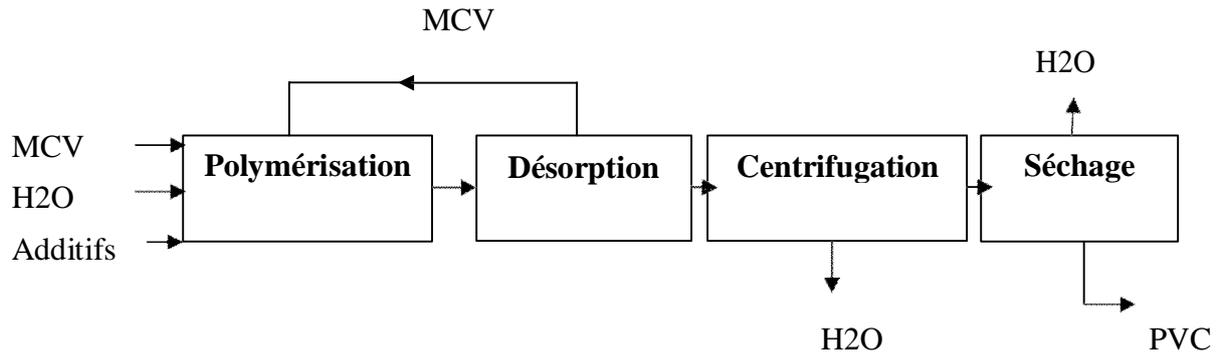


Figure I.3: Principe de la polymérisation en suspension.

I.3.2.3. Polymérisation en émulsion

le processus de production comprend cinq étapes: Ce procédé se fait également dans un autoclave. Le MVC est placé en émulsion dans de l'eau. Ce type de polymérisation selon les étapes suivantes (Fig. (I.4)) :

1. Extraction du pétrole et du sel.
2. Production de chlore et d'éthylène.
3. Synthèse du chlorure de vinyle monomère (MVC) à partir du chlore et de L'éthylène.
4. Polymérisation (constitution d'une chaîne moléculaire) du chlorure de vinyle en chlorure de polyvinyle (PVC).
5. Compound, mélanger du PVC avec toutes sortes d'additifs en vue d'obtenir des variantes aux propriétés diverses [02].

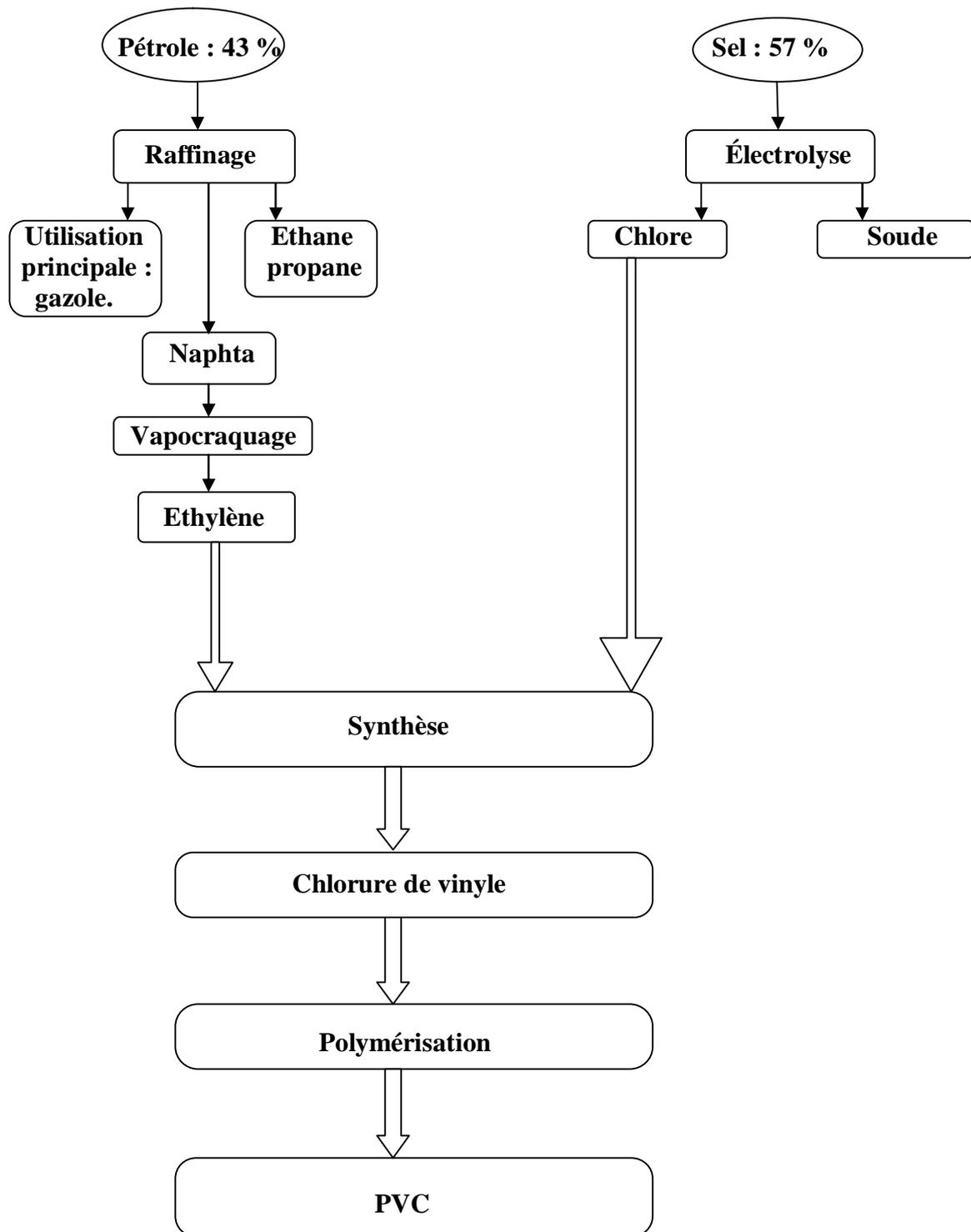


Figure I.4: polymérisation en émulsion [07].

I.3.2.4. Polymérisation en micro suspension

Elle se fait selon le même principe de polymérisation en suspension, on peut réaliser des micros suspensions par addition des tensioactifs en proportion élevée.

I.3.2.5. Polymérisation en masse

Cette méthode permet d'éviter l'eau et les dispersants. Elle consiste à utiliser deux réacteurs successifs sous pression, l'un pour une polymérisation de VCM jusqu'à 10% de conversion, qui donne lieu à un début de précipitation, dans le second réacteur, la polymérisation est poursuivie dans des conditions différentes de façon à favoriser la précipitation de particules de grande porosité et atteindre 25-30% de conversion. Le polymère est récupéré par tamisage et le monomère résiduel recyclé [08].

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de techniques de polymérisation [09].

Techniques	Avantages	Inconvénients
En masse	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité. • Le polymère obtenu est pur. 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficulté d'évacuation des calories produites par la réaction.
En suspension	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne maîtrise de la température de réaction. • Généralement la réaction a lieu en milieu aqueux, ce qui évite l'emploi d'un solvant organique coûteux. • Le polymère est produit sous forme de granulés faciles à isoler. 	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction assez lente. • Méthode peu adaptée à l'obtention de masses moléculaires élevées. • Le polymère obtenu contient des traces d'agent émulsifiant Et du diluant (eau) dont il est difficile de la débarrasser.
En émulsion	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction rapide. • Masses moléculaires élevées. • Bonne maîtrise de la température de réaction. 	<ul style="list-style-type: none"> • Le polymère est difficile à séparer du savon.

I.3.3. La copolymérisation du PVC

Le PVC peut être un copolymère avec de nombreux comonomères ou polymérisé sur d'autres polymères, mais seuls quelques produits existent sur le marché et en faible quantité par rapport au PVC homopolymère, il y a [10] :

- ✓ VCM/ acétate de vinyle : amélioration de la fluidité.
- ✓ VCM/ éthylène vinyle acétate : amélioration de la résistance au choc et de la facilité de transformation.

Exemple d'application : profilés extrudés.

✓ VCM/ acrylate de butyle : amélioration de la résistance au choc. Exemple d'application : profilés pour fenêtre.

I.3.4. La chloration

La chloration (par voie sèche ou humide) du PVC constitue plutôt un traitement chimique du poly (chlorure de vinyle). Elle conduit à un type particulier de résines homopolymères à haute teneur en chlore, jusqu'à 69 % [11].

L'intérêt du poly (chlorure de vinyle) chloré ou CPVC réside dans l'amélioration de sa résistance thermique. Cette propriété est mise à profit pour la fabrication de :

- ✚ Tuyaux et raccords pour le transport de fluides chauds et chauffage central.
- ✚ Fibres textiles (chlorofibres).

I.4. Propriétés du PVC

Pour la clarté du texte, il est nécessaire de distinguer les propriétés des résines (PVC sans adjuvants) et celles des produits transformés (matériaux et objets) [06].

I.4.1. PVC Résines

La résine "brute" de PVC qui se présente sous la forme d'une poudre blanche généralement inodores et insipides. Suivant leur distribution granulométrique, elles font penser soit à de la farine, soit à du sable très fin.

Le PVC est très polyvalent. A l'état brut, le PVC est sensible à l'action du rayonnement ultra violet (Vieillessement accéléré). Les fabricants ajoutent au mélange des photostabilisants très efficaces. Le PVC a une excellente rigidité diélectrique, une bonne résistance aux acides et bases et une bonne résistance aux hydrocarbures aliphatiques.

Il présente toutefois une mauvaise résistance aux hydrocarbures aromatiques et chlorés ainsi qu'aux cétones et esters. Le PVC pur est instable à la chaleur et à la lumière. Sa température de transition vitreuse T est élevée entre 75 et 80, ce qui le rend impropre à de nombreuses applications. Placé dans une flamme, le PVC brûle mais ne propage pas lui-même la flamme [05].

I.4.2. PVC transformés

I.4.2.1. Propriétés chimiques

I.4.2.1.1. Résistance aux agents chimiques

Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques, une gamme étendue d'application où cette qualité revêt une importance primordiale. Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés).

I.4.2.1.2. Tenue à la lumière (Résistance photochimique)

Compte tenu des précautions spéciales présent au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présente une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [02].

I.4.2.2. Propriétés physiques

Le PVC est un polymère amorphe présentant 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).

I.4.2.3. Propriétés thermiques

La molécule de PVC est sensible à l'action de la chaleur, à partir d'un certain niveau. Cette action combinée à celle de l'oxydation et de la lumière peut conduire à un dégagement d'acide chlorhydrique puis à l'apparition d'une teinte jaunâtre, brunâtre. Ce comportement dépend entre autre de la masse moléculaire de la résine et constitue une caractéristique de cette dernière.

Le PVC présente sa température de transition vitreuse entre 75 et 80°C, à température ambiante, il est donc rigide mais devient caoutchouteux au-delà de 90 °C. L'addition de

plastifiant diminue la température de transition vitreuse et permet de proposer un PVC souple à température ambiante.

Tableau I.3 : propriétés thermiques du PVC.

Propriétés	unités	PVC rigide	PVC souple
Température de fusion	°C	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse	°C	75 à 105	-40
Température de la fragilisation	°C	-	-30
Température Fraction sous Charge TFC (1.85 Mpa)	°C	60 à 70	-
Température de résistance en continue	°C	10 à 70	35 à 70
Conductivité thermique	W/ m. K	0,2	0,2
Capacité thermique massique	J / kg. K	1 046	1 046
Coefficient de dilatation linéique	K	5×10^{-5}	8×10^{-5}

I.4.2.4. Propriétés mécaniques

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse, il offre une excellente résistance à l'abrasion, mais il est relativement fragile au choc à basse température (-10 °C) [12].

Tableau I.4 : Propriétés mécaniques du PVC.

propriétés	Unité	PVC rigide	PVC souple	PVCC
Contrainte à la rupture	MPa	50	10-20	60
Allongement à la rupture	%	10-50	200-500	4.5
Résistance à la flexion	MPa	70-80	-	-
Module de traction	MPa	2400	-	2800
Module de flexion	MPa	2000	-	2800
Dureté shore D	-	70-80	20-40	-

I.4.2.5. Propriétés électriques

Le PVC présente de bonnes qualités d'isolement électrique. Les pertes diélectriques restent néanmoins suffisantes pour permettre le soudage par haute fréquence. Tableau(I.5) résume les propriétés électriques du PVC [01].

Tableau I.5: Les propriétés électriques du PVC.

Propriétés	unités	PVC rigide	PVC souple	PVCC
Résistivité transversale	$\Omega.cm$	10^{16}	10^{11}	10^{14}
Permittivité relative (de 50 Hz à 10^5 Hz)	-	3.4	3 à 5	3.5 à 6
Facteur pertes Diélectriques (de 50Hz à 10^4 Hz)	-	70.10^{-4}	0.1 à 0.15	2.10^{-2}

I.5. Technique de mise en œuvre (transformation du PVC en produit fini)

Toute mise œuvre du PVC nécessite, au préalable, un mélange du polymère avec les adjuvants nécessaires : stabilisants, lubrifiants, plastifiants et charges. L'homogénéisation des mélanges est réalisée par des traitements mécaniques (mélangeages), ou thermomécaniques (mélangeage+chauffage). Cette dernière opération est appelée pré gélification et permet d'obtenir des mélanges prêts à l'emploi sous des formes divers, telle que :

- ✚ pré mélanges (remix, dryblends) : poudres sèches.
- ✚ pâtes (plastisols) plus ou moins visqueuses.
- ✚ poudres destinées aux revêtements par projection.

Le PVC ainsi préparé se présente sous la forme de mélanges à sac, agglomérés ou granulés qui peuvent être mis en œuvre selon les techniques habituelles de transformation [13].

I.5.1. Calandrage

Ce procédé de transformation concerne à la fois les PVC plastifiés et non plastifiés. Il est destiné à la fabrication de films et de feuilles. Le PVC est chauffé et laminé entre deux ou plusieurs cylindres jusqu'à former une feuille continue. Ce procédé est surtout utilisé pour la fabrication de feuilles et de tissus enduits [14].

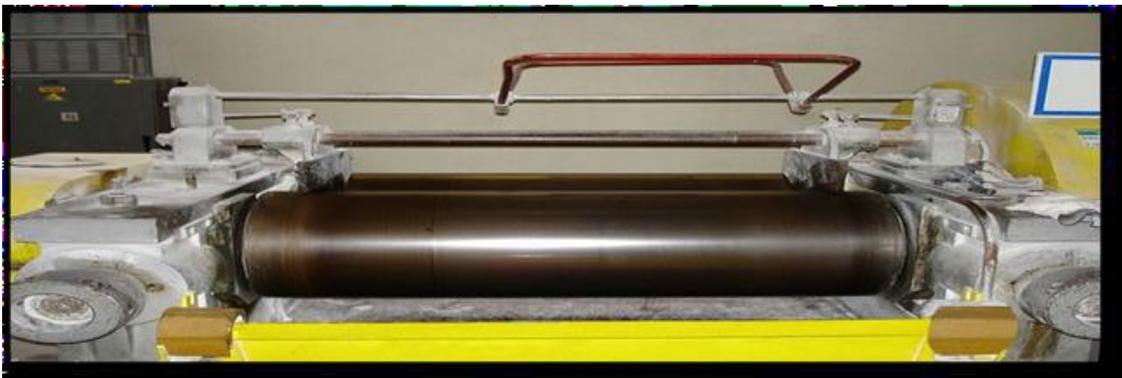


Figure I.6: Procédé de calandrage [02].

I.5.2. Extrusion

C'est la technique la plus répandue. Elle permet l'obtention des tubes, des feuilles et des plaques. Les machines peuvent être alimentées par des poudres sèches, plastifiées ou non, ou par des granulés. Les machines à double vis sont préférées pour l'extrusion de poudres sèches non plastifiées.

I.5.3. Extrusion soufflage

Cette activité a été fortement développée au cours des trente dernières années, en France surtout, avec la forte demande d'eau minérale en bouteille [06]. Cette technique s'applique à la transformation du PVC rigide en bouteilles et récipients pour l'eau, ainsi que pour des produits d'entretien.

Pour augmenter les qualités techniques des corps creux destinés au conditionnement des liquides, on procède parfois à une bi_ orientation du matériau plastique qui augmente très sensiblement la résistance au choc ainsi que la résistance au fluage.

I.5.4. L'injection

La masse chauffée et ramollie dans le cylindre est poussée dans un moule. Une fois le moule rempli, la pièce est éjectée [07]. Cette technique est surtout utilisée pour le PVC rigide dans le but de réaliser des vannes, raccords, coudes, embouts, et toutes pièces de robinetterie.

Les pressions d'injection sont élevées : 1500 Kg / cm². Dans le domaine électrique, ses qualités de tenue au feu en font un matériau très utilisé pour les interrupteurs, les raccords de baguettes électriques, les coffrets électriques, notamment dans la bureautique.

I.5.5. Thermoformage (PVC rigide)

C'est la technique de fabrication de pièces, plus ou moins complexes, à partir de feuilles ou de films en PVC non plastifié. Elle consiste à chauffer la matière thermoplastique entre 130 et 150 °C, puis à effectuer sa mise en forme dans une empreinte par l'action du vide, d'une surpression, ou par combinaison des deux, en y adjoignant une action mécanique dans certains cas. Les pièces les plus complexes peuvent être fabriquées selon cette technique : panneaux et portes de mobilier de cuisine, des gobelets, des feuilles emballages, plateaux divers, jouets, etc.... [06].

I.5.6. Enduction

Ce procédé consiste à recouvrir de PVC plastifié (plastisols) des supports divers tels que papiers et carton ou tissus. Cette technique de mise en œuvre est très répandue et constitue le débouché le plus important des plastisols [12].

I.5.7. Roto-moulage

La pâte de PVC est introduite dans un moule cylindrique qui par rotation va la transformer en application sphérique. Cette technique est utilisée pour fabriquer des pièces creuses : jouets, ballons,... [14]

I.6. Applications du PVC

Les plastiques font parties de notre environnement quotidien. Après leur synthèse, en grande partie réalisée à partir du pétrole, ces composés doivent être conditionnés sous forme de poudre, de granules de différents calibres (les compounds), de films, et peuvent être colorés avant d'être mis en forme par moulage.

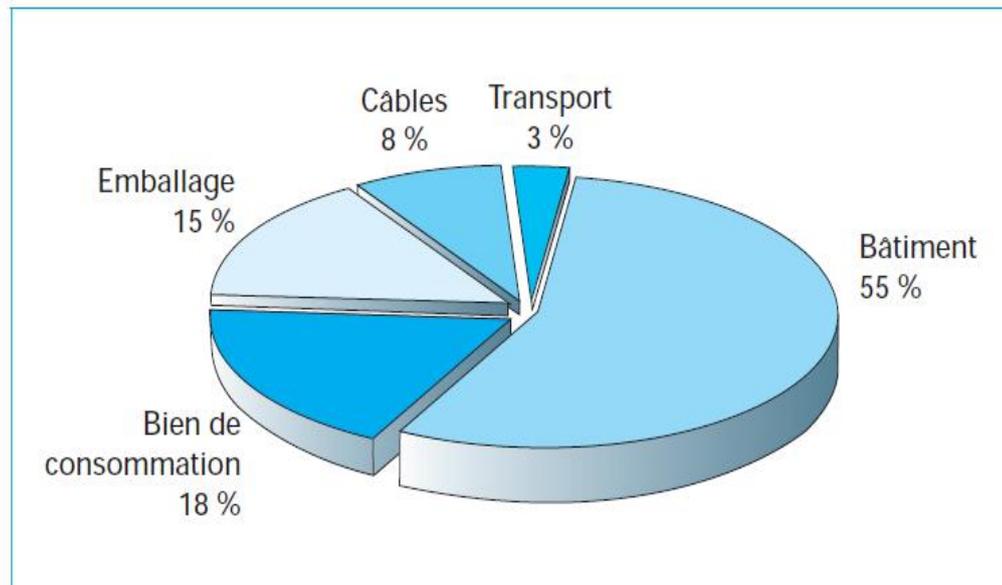


Figure I.7 : Segmentation des applications du PVC [06].

Le PVC peut se comporter de différentes façons. Si on lui rajoute du solvant, soit-il reste dur soit-il ramollit, il a donc la capacité d'être soluble dans certains solvants. Le PVC est thermoplastique, c'est-à-dire, qu'il peut toujours être remodelé sous l'action de la chaleur. On peut donc le mouler aisément [12]. Le PVC est destiné à la fabrication principalement de biens durables. On le trouve dans de nombreux secteurs tels que :

- **Dans la construction (Bâtiment) :** tubes et raccords, châssis de fenêtre, portes, gouttières, revêtements de sols ou de murs, piscines, canalisation, toitures, dalles de sol,...
- **Dans Transports :** La consommation du PVC dans ce secteur représente environ 3% de sa consommation totale, Dans le secteur automobile, le PVC souple est principalement utilisé pour les pièces suivantes : protections de soubassements, carrosseries, tableaux de bord, airbag, ... [06].
- **Dans l'emballage :** C'est le troisième débouché pour ce polymère. 17 % des matières plastiques utilisées dans l'emballage sont en PVC. En pratique, le PVC non plastifié se retrouve dans : des flacons pour produits d'entretien et cosmétiques, films, feuilles, bouteilles, récipients pour l'industrie alimentaire en sac,...

Et le PVC plastifié, plutôt dans :

- des poches pour conservation du sang, des solutés (comptabilisé dans l'application santé).
 - des films étirables pour produits alimentaires (protection et conservation).
 - des films rétractables pour palettes de transports.
 - des films de protection d'articles de quincaillerie, de jouets [15].
- **Dans le secteur de la Santé :** Elles en font le premier des matériaux plastiques utilisés dans le secteur médical, principalement pour la fabrication de :
 - ❖ Poche pour la conservation du sang, des solutés.
 - ❖ Cathéters.
 - ❖ gants chirurgicaux.
 - ❖ champs opératoires.
 - ❖ Alèses.
 - ❖ Matelas.
 - ❖ Sols hospitaliers.
 - ❖ Blisters.
 - ❖ Revêtement externe de flacons nébulisateurs en verre.
 - **Équipements électriques et électroniques :** le PVC est utilisé pour le gainage et isolant de câble d'énergie électrique jusqu'à 10 KV environ et des câbles de télécommunications basse fréquence, les séparateurs de batterie, les accessoires de bureautique et micro-informatique divers matériaux d'électroménager et de bricolage, tables et chaises de jardins, jouets,... [06].

I.7. Les avantages et inconvénient du PVC

🚧 Les avantages du PVC :

- Rigidité à la température ambiante.
- Excellente résistance à la l'abrasion.
- Bonne qualité d'isolation électrique.
- Bonne résistance chimique aux acides, huiles et alcools.
- Stabilité dimensionnelle.

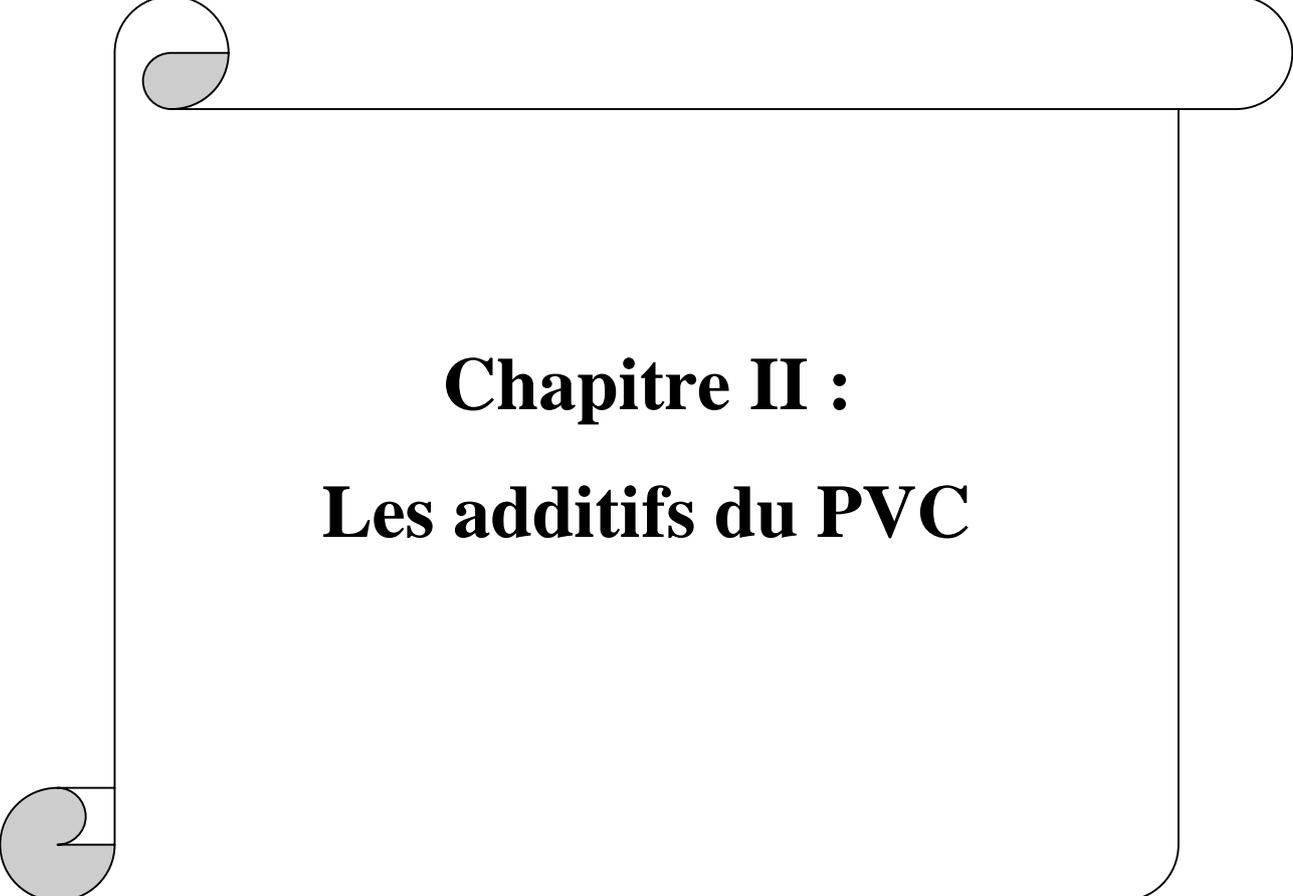
🚧 Les inconvénients du PVC :

- Sensibilité au froid.
- Comportement en continu aux hautes températures limité [12].

I.8. Polychlorure de vinyle et l'environnement (Toxicité)

Le PVC sous l'action de la chaleur, se décompose avec dégagement de gaz chlorhydrique (HCl), de vapeur d'eau, de gaz carbonique (CO₂) et d'oxyde de carbone (CO).

Certains auteurs citent cependant la production, sous forme de traces d'hydrocarbures divers. La composition des mélanges gazeux est d'ailleurs variable suivant la teneur en oxygène au niveau du foyer. La toxicité réelle des gaz de combustion fait l'objet actuellement, dans le monde, d'études scientifiques effectuées sur des animaux (aspect physiologique) ou dans des laboratoires de chimie (aspect analytique). Notons cependant que, contrairement à celle de l'oxyde de carbone, la présence de gaz chlorhydrique est facilement détectable, même à faible dose, par son odeur piquante [16].



Chapitre II :
Les additifs du PVC

Les additifs du PVC

II.1. Introduction

L'utilisation variée du PVC est rendue possible grâce aux propriétés intéressantes du polymère combinées aux procédés de transformation et à l'ajout d'additifs (ou adjuvants). Il existe ainsi une grande variété de types de PVC aux propriétés diverses. Les propriétés mécaniques du PVC peuvent varier d'une extrême rigidité à une très grande souplesse par l'addition contrôlée de plastifiants. L'ajout de toutes sortes de pigments permet de colorer le PVC. Les principaux additifs utilisés dans la transformation du PVC sont des stabilisants, des plastifiants, des pigments, des charges, et les lubrifiants [17].

Les adjuvants spécifiques sont sélectionnés en fonction de :

- Des propriétés recherchées pour l'objet fini (cas des plastifiants, des charges, des pigments ...) et de leurs permanences.
- Du procédé de mise en œuvre et des contraintes thermiques qui en résultent, et leurs utilisations à long terme (cas des stabilisants, des lubrifiants, etc. ...) [18].

II.2. Définition

Les adjuvants sont des composés organiques, organométalliques, souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, utilisés en faible concentration. On réserve le nom de charges à des produits (généralement minéraux) utilisés en forte concentration qui ont pour effet principal de modifier les propriétés physiques du produit fini [19].

Les additifs sont des produits en général organiques, dispersées physiquement dans une matrice polymère et destinées à modifier certaines propriétés sans affecter la structure moléculaires du polymère de base [20].

II.3. Propriétés d'un additif

Les principales propriétés d'un additif sont :

- performances propres.
- compatibilité avec la mise en œuvre (en particule thermostabilité et faible volatilité).
- compatibilité avec les autres adjuvants additionnés.
- compatibilité avec l'usage (par exemple, non toxicité).
- tenue à long terme (résistance à la migration).
- rapport performance/prix compétitif.

II.4.1. Stabilisants

Ce sont des produits destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables de la dégradation. On peut définir le stabilisant comme une substance utilisée pour améliorer la stabilité chimique du PVC aux températures de transformation. Le stabilisant idéal devrait être à la fois capteur d'HCl, anti-oxygène et filtre des rayons UV. Le but de la stabilisation du PVC est l'amélioration du comportement thermique du polymère de telle sorte que l'on puisse le transformer aux températures supérieures à son point de décomposition.

Les stabilisants doivent donc non seulement fixer l'acide chlorhydrique, mais aussi agir de telle sorte qu'ils soient capables d'éliminer les séquences polyéniques ou leur caractère chromophorique et ainsi diminuer le brunissement du polymère qui se dégrade, éventuellement, et aussi éliminer l'action de tout catalyseur de la déshydrochloruration [21].

II.4.1.1. Rôle des stabilisants

Les stabilisants sont généralement utilisés en petite quantité pour faire face individuellement à des agressions particulières, mais il existe une classe de stabilisants qui concerne le polychlorure de vinyle et les polymères chlorés [22]. On peut résumer le rôle des stabilisants dans les points suivants :

- Retarder la dégradation des polymères pendant la courte période de mise en forme à température élevée de 160 à 200°C.
- Protéger la pièce finie contre le vieillissement.
- Éliminer l'acide chlorhydrique libéré (protection des outils de transformation de l'effet corrosif et toxique du HCl).
- Ralentir la propagation de la déshydrochloration en chaîne [23].

II.4.1.2. Classification des stabilisants

II.4.1.2.1. Antioxydants ou anti-oxygènes

Leur but est de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation. Ils sont généralement utilisés en concentration en poids inférieure à 1%.

- Les phénols sont les plus répandus avec le noir de carbone.
- Les aminés sont très efficaces mais se colorent en brun au cours de l'oxydation [21].

II.4.1.2.2. Stabilisants lumière

Les principaux stabilisants «lumière» appartiennent à quatre familles :

- Les pigments (et en particulier le noir de carbone).
- Les absorbeurs UV (qui empêchent la pénétration des rayons UV au sein du matériau).
- Les extincteurs (« Qu'enchère ») qui désactivent les états excités créés par absorption de photons, et sont particulièrement intéressants dans les objets de faible épaisseur ($e < 100$ nm) pour lesquels les absorbeurs UV sont inopérants.
- Les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes.

Les concentrations utilisées sont inférieures à 1 % pour les stabilisants «lumière» organiques [24].

II.4.1.2.3. Stabilisants thermiques

Les stabilisants thermiques sont spécifiques des polymères chlorés, ces stabilisants retardent le dégagement de HCl et la formation des structures conjuguées très colorées. On les emploie en concentrations en poids de 3 % environ. Les systèmes binaires et ternaires sont très fréquents. Les stabilisants thermiques du PVC peuvent être divisés en deux groupes de base : stabilisants métalliques et organiques.

II.4.1.2.3.1. Stabilisants métalliques du PVC (primaires)

Ces stabilisants sont formés par les sels de métaux organiques, inorganiques, acides et basiques. L'efficacité de ces stabilisants dépend de leur nature chimique et de leur mode d'action. Selon leur nature chimique, les principaux stabilisants sont à base de plomb et d'Étain :

a. Stabilisants à base de plomb

Ce sont de très bons stabilisants thermique, mais ils ont l'inconvénient d'opacifier le PVC, ils sont en général de bons stabilisants à la lumière. Ils conviennent bien pour les usages électriques et pour la fabrication des tuyaux.

b. Stabilisant à base d'Étain

Ce sont pour la plupart des composés organo – métalliques à base d'Étain tétravalent. Ils sont utilisés pour la production d'emballages et d'objets, ils ont les propriétés suivantes :

- Bonne transparence.
- Excellente stabilité à la chaleur et à la lumière.
- Une faible tendance au vieillissement.

c. Stabilisants à base de baryum / Cadmium

Leur emploi est limité, ils présentent une très bonne résistance chimique aux températures élevées et confèrent au PVC une excellente stabilité.

d. Stabilisant à base de calcium / zinc

Les stéarates de calcium / zinc sont autorisés dans presque tous les pays pour la fabrication (avec ou sans addition de plastifiant) d'emballages pour denrées alimentaires. La première étape de stabilisation par les carboxylates de calcium est semblable à celle des stéarates de plomb [01].

II.4.1.2.3.2. Stabilisants organiques du PVC (secondaires)

Ils sont connus comme stabilisants secondaires. La coloration acceptable et la stabilisation à long terme ne peuvent être obtenues qu'à l'aide de ces co-stabilisants organiques, dont des exemples sont décrits ci après:

a. Polyols

Ils sont utilisés avec les systèmes calcium / zinc car ils complexent le chlorure de zinc, en particulier, dans le cas du PVC.

b. Phosphites organiques

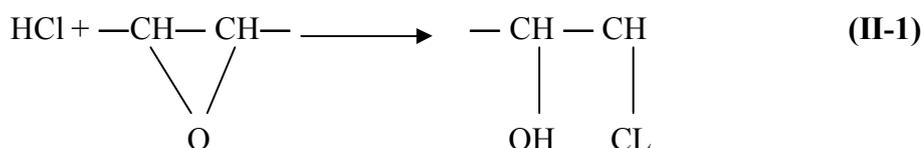
Ils ont les rôles suivants :

- Antioxydants, ils agissent sur des sites initiateurs de dégradation (hydro-péroxydes), ce qui peut expliquer leur efficacité sur la coloration et la tenue à la lumière du PVC.
- Complexer le chlorure de zinc (effet sur la stabilité à long terme).
- Accepteurs d'acide chlorhydrique.

c. Composés époxydes

Des substances solides, telles que pigments, activateurs, peuvent être mieux dispersées dans des plastifiants époxydes que dans d'autres plastifiants parce que le caractère polaire du groupement époxyde diminue la tension inter-faciale entre plastifiants primaires et substances solides [21].

Les époxydes sont des agents très réactifs transportant l'HCl de la source de formation à l'accepteur jusqu'à consommation du stabilisant (réaction II-1):



II.4.2. Plastifiants

Un plastifiant est un solvant lourd incorporé aux polymères, l'introduire fait détruire les interactions entre les chaînes responsables de la cohésion mécanique, en vue de faciliter la mise en forme et de réduire la fragilité du produit fini. Ce sont des produits organiques à haut point d'ébullition, et généralement de faible poids moléculaire, les plus courants sont à base d'ester organique [25].

II.4.2.1. Rôle du plastifiant

Le rôle des plastifiants est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires des polymères. Cela permet d'abaisser la température de transition vitreuse du PVC (78 °C pour le PVC pur) et obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc à température ambiante.

II.4.2.2. Plastifiants primaires

Ils ont un fort effet plastifiant qui permet de les utiliser seuls, on trouve des esters phtaliques (di-octyle, di-butyle), Phosphoriques, de diacides linéaires dérivés de l'acide dicarboxylique, ils ont en général un bon pouvoir gélifiant.

On trouve aussi d'autres esters :

- des mono esters (oléates, palmitates, pélargonates) ;
- des tris ou polyesters (trimellitates et pyromellitates pour les hautes températures, Citrates, pentaérythrates...) [12].

II.4.2.3. Plastifiants secondaires

Ce sont des produits qui employés seuls, conduisent à des polymères plastifiés ayant des performances médiocres. Leur principal inconvénient est une compatibilité très limitée qui se traduit par de l'exsudation. Cela peut être, en partie, pallié par l'addition d'un plastifiant primaire qui augmente la compatibilité du plastifiant secondaire [26].

II.4.2.4. La plastification

La plastification peut être réalisée soit par addition d'un composant (plastifiant), qui agit physiquement selon un processus de plastification externe, soit par greffage chimique de segments moléculaires, il s'agit dans ce dernier cas d'une plastification interne, un plastifiant a pour rôle principal d'augmenter la flexibilité des macromolécules, d'abaisser la température de ramollissement du matériau et de faciliter ainsi sa mise en forme [12].

II.4.3. Charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou organique 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 [27].

Les charges sont généralement des poudres minérales qui jouent un rôle sur les caractéristiques mécaniques du film, sur l'augmentation du pouvoir couvrant, sur l'imperméabilité, Les principales charges rencontrées sont la baryte (sulfate de baryum), le talc (silicate de magnésium), la craie (carbonate de chaux), le kaolin (silicate d'aluminium) [28].

II.4.3.1. Classification des charges

Selon leur origine, les charges peuvent être classées en deux catégories:

II.4.3.1.1. Organiques :

Les charges organiques représentent une alternative efficace aux adjuvants des matières plastiques. Dans de nombreux secteurs tels que l'emballage, les produits domestiques, l'automobile ou l'agroalimentaire. Parmi les charges organiques les plus utilisées, on peut citer les farines de bois et les fibres végétales [01].

a. Farines de bois :

Elles sont obtenues par broyage de bois tendre (pin de Scandinavie, sapin, peuplier). La farine, broyée et séchée, est passée à travers différents tamis pour séparer les particules suivant leurs dimensions (comprises entre 50 et 200 μm de longueur pour quelques dizaines de micromètres de diamètre). Les farines obtenues à partir de l'écorce de chêne-liège donnent une bonne souplesse aux pièces moulées. On les utilise comme charge dans les joints, les mastics, les compositions pour pavage (revêtements de sol).

b. Fibre végétales :

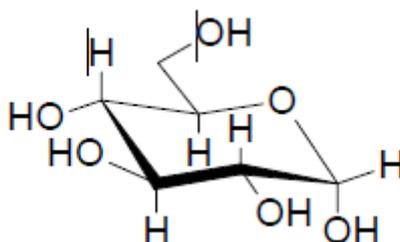
Elles sont constituées de cellulose, en totalité pour la fibre de coton, en partie pour la fibre de bois ainsi que de sisal. Leur densité est faible et elles sont très sensibles à l'humidité. Leurs caractéristiques mécaniques sont peu élevées (Tableau II.1) en revanche, elles ont une bonne résistance à l'usure et confèrent l'isolation thermique et électrique [27].

Tableau II.1 : Caractéristiques mécaniques des fibres naturelles.

Charges	Résistance en traction (MPa)	Module d'élasticité (GPa)
Fibres de coton	400 à 700	supérieur à 15
Fibres de bois	500 à 1 000	6 à 11

c. Amidons :

L'amidon est un polysaccharide ayant pour formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$. Il se trouve dans les organes de réserve de nombreuses plantes, et en particulier dans les graines de céréales (maïs, blé, riz, orge). Son monomère est l' α -D-glucopyranose (ou α -D-glucose ou encore anhydroglucose) et est représenté sur la Fig (II.1).

**Figure II.1** : Structure chimique de l' α D-glucopyranose [29].

L'amidon est constitué à près de 99 % de deux homopolymères du glucose : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose, est un polymère linéaire, formé de 600 à 1000 molécules de glucose.

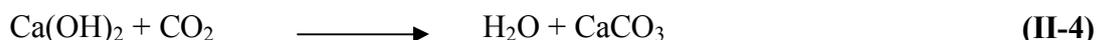
L'amylopectine est constituée d'une chaîne linéaire ramifiée. La chaîne peut contenir au total entre 105 et 109 unités selon l'origine botanique de l'amidon.

L'amidon se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. La taille des particules diffère selon leur origine : de 3 à 7 μm pour l'amidon de riz, de 20 à 30 μm pour l'amidon de blé, de 12 à 20 μm pour l'amidon de maïs [29].

II.4.3.1.2. Charges minérale

a. Carbonate de calcium CaCO₃

C'est un mélange pratiquement pur à 99,00 % de calcite et d'aragonite, obtenu sous forme de particules très fines (0,05 à 16 µm). Il est souvent traité par des acides gras, pour ses applications dans les plastiques. Il est préparé par voie chimique suivant les différentes réactions ci-après :



a.1. Différents types de CaCO₃

Les carbonates de calcium CaCO₃ existent sous deux formes cristallines : calcite et aragonite, Le Tableau (II.2) présente la différence entre les deux [27].

 **Aragonite** : De forme orthorhombique qui existe sous trois formes : aciculaire, pyramidale tabulaire et pseudo-hexagonal. L'aragonite possède une couleur qui varie du blanc à jaune pale.

 **Calcite** : La calcite est un des minerais les plus répandus dans le monde. Il existe plus de 300 formes de calcite présentes dans deux catégories : Rhomboédrique et Scalenohedral. La couleur de la calcite est généralement blanche et peut varier en fonction des impuretés qui peuvent exister dans la structure (jaune, rouge, vert...).

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des deux formes cristallines de CaCO₃.

	Aragonite	Calcite
Réseau cristallin	orthorhombique	rhomboédrique
Densité	2,93	2,71
Dureté Mohs	3,5	3,0
Forme	transformée en calcite par chauffage	stable

a.2. Utilisation du carbonate de calcium dans les polymères

Le carbonate de calcium représente la charge la plus employée dans le secteur des plastiques. Le polychlorure de vinyle se place comme le plus grand débouché pour ce type de charge. Dans le polychlorure de vinyle plastifié, la quantité de carbonate de calcium incorporée dans les formulations dépend du domaine d'application du matériau transformé.

La présence de carbonate de calcium permet d'améliorer notablement la rigidité des pièces fabriquées, mais au prix d'une certaine perte de la résistance au choc. Toutefois, il faut souligner que le carbonate de calcium affecte plus ou moins cette propriété que d'autres charges minérales. Inversement, la résistance et l'allongement à la rupture diminuent [01].

b. Talcs : Les talcs ou stéatites sont généralement des silicates hydratés de magnésium : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, et quelquefois d'aluminium : $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. Parmi leurs caractéristiques, nous citerons :

- faible dureté Mohs : 1,01.
- bonne inertie aux agents chimiques.
- coloration facile.
- bonne stabilité thermique jusqu'à 300 °C.
- faible conductivité thermique.
- bonne résistance aux chocs thermiques.
- atoxicité (adjuvant conforme à la réglementation des matériaux au contact avec les aliments).
- facilité de répartition dans la matrice.

Les talcs sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau, et faciliter l'opération de moulage. Le talc est la charge la plus utilisée dans les thermoplastiques. Il leur confère une meilleure résistance au fluage ainsi qu'une plus grande rigidité [27].

c. Argiles : Ce sont des roches composées principalement de silicates en feuillets (phyllo- silicates) d'Aluminium, plus ou moins hydratés. Les argiles sont les plus abondants des roches sédimentation (50 % des sédiments) et elles sont les constituants principaux des sols. Formées de particules fines, de l'ordre du nanomètre; elles font l'objet de techniques d'étude et de caractérisation délicates [01]. Ces substances minérales sont en grande partie constituées par de la silice (42 à 70 %) et de l'alumine (14 à 45 %).

c.1. Kaolin : C'est une charge d'emploi fréquent. Malgré sa mauvaise dispersion dans les résines, il est utilisé pour les bonnes propriétés électriques et d'écoulement à l'état fondu des compositions qui en contiennent.

II.4.4. Lubrifiants

Lubrifiants facilitent la transformation du PVC et contribuent à ce que ce dernier n'adhère pas aux surfaces de contact métalliques des machines. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters ou de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé et n'interviennent qu'à très faibles concentrations dans le PVC [07].

II.4.4.1. Rôle et utilisation

Éviter ou atténuer les conséquences du contact des polymères avec les outils métalliques chauds. Pour éviter le contact direct conduisant au collage superficiel, à la stagnation, à la décomposition, on emploie des lubrifiants externes. Tous les thermoplastiques sont concernés.

Faciliter l'écoulement des polymères en abaissant leur viscosité ou aider le PVC à gélifier, par addition de lubrifiants internes [30]. Le rôle des lubrifiants est donc de maîtriser les forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation.

Il existe 2 grandes familles de 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.

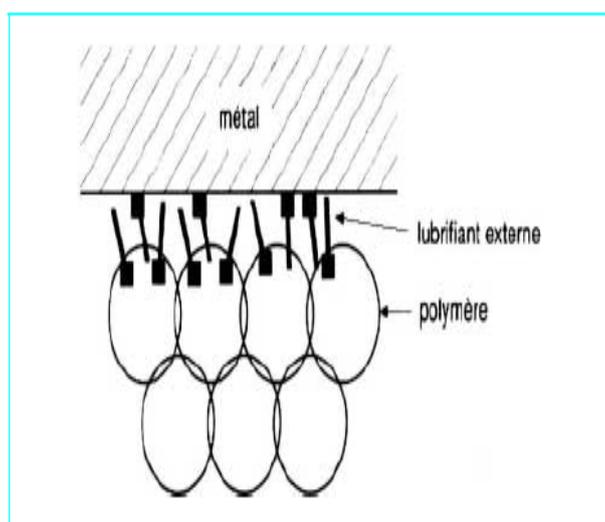


Figure II.2 : Schéma de principe de la lubrification externe d'un polymère [30].

➤ **Internes** : leur action consiste à réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent réchauffement 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 [05].

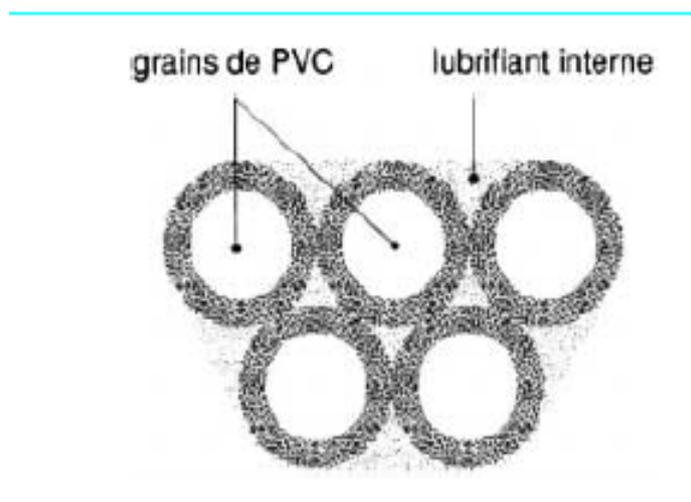


Figure II.3 : Schéma de principe lubrification interne du PVC [30].

II.4.5. Colorants et Pigments

a. Les pigments : Ce sont des substances généralement sous forme de fines particules, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension, utilisées en raison de certaines de leurs propriétés optiques, protectrices ou décoratives.

Ils se classent en plusieurs catégories :

- ❖ pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de manganèse, et de cobalt).
- ❖ composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre, quinacridone, perinone ...).
- ❖ noirs de carbone.
- ❖ pigments métallisés [05].

b. Les colorants : Ce sont des substances naturelles ou synthétiques, qui confèrent la couleur recherchée au produit de peinture dans lequel elles sont dissoutes. La solubilité est donc la propriété qui distingue les colorants des pigments. Ce sont toujours des substances organiques, souvent moins stables à la lumière et à la chaleur que les pigments. De ce fait, elles sont plutôt utilisées en intérieur. Le Tableau (II.3) compare quelques propriétés techniques des pigments et des colorants [28].

Tableau II.3 : Comparaison entre les propriétés techniques des pigments et des colorants.

Propriétés	Colorant	Pigment
Facilité de mise en œuvre	+	-
Transparence (opacité)	+ (-)	(+) -
Eclat	+	-
Force colorante	+	-
Stabilité à la lumière	-	+
Résistance aux intempéries	-	+

Les colorants inorganiques, auxquels on réserve parfois le nom pigment, opacifient les matrices polymériques dans lesquelles ils sont dispersés et souvent insolubles. Les colorants organiques sont généralement miscibles aux polymères dans lesquels ou avec lesquels, ils forment des agrégats dont la taille peut laisser au matériau une certaine transparence ou translucidité.

Tableau II.4 : Quelques exemples de colorants et/ou pigments [31].

Inorganiques		Organiques	
Oxyde de titane TiO ₂	blanc	Phtalocyanines	bleues ou vertes
Sulfate de baryum BaSO ₄	blanc	Ultramarine	bleu
Oxyde zinc ZnO	blanc	Quinaxidone	rouge
Chrome	vert	Noir de carbone	noir
Cadmium	rouge et jaune	Azoïques	jaune et rouge
Oxydes de fer et de chrome	jaune	Anthraquinoniques	selon les substituants
Molybdate	orange		
Aluminium	argenté		

II.5. Autre additifs

II.5.1. Agents antichocs

Ils sont destinés à améliorer la résistance aux chocs du PVC en particulier à basse température. Ce sont généralement des polymères et des copolymères de types :

- a) Polyéthylènes chlorés.
- b) Polyacrylates.
- c) Copolymères MBS ou ABS.

II.5.2. Retardateurs de feu

Le PVC rigide est retardateur de feu par nature. Des retardateurs de flamme sont souvent ajoutés au PVC souple étant donné que l'ajout de plastifiants augmente son inflammabilité. Bien que la résistance au feu du PVC soit en général plus élevée que celle d'autres matières plastiques, l'ajout de certains retardateurs comme les oxydes de métal peut encore augmenter cette résistance [05].

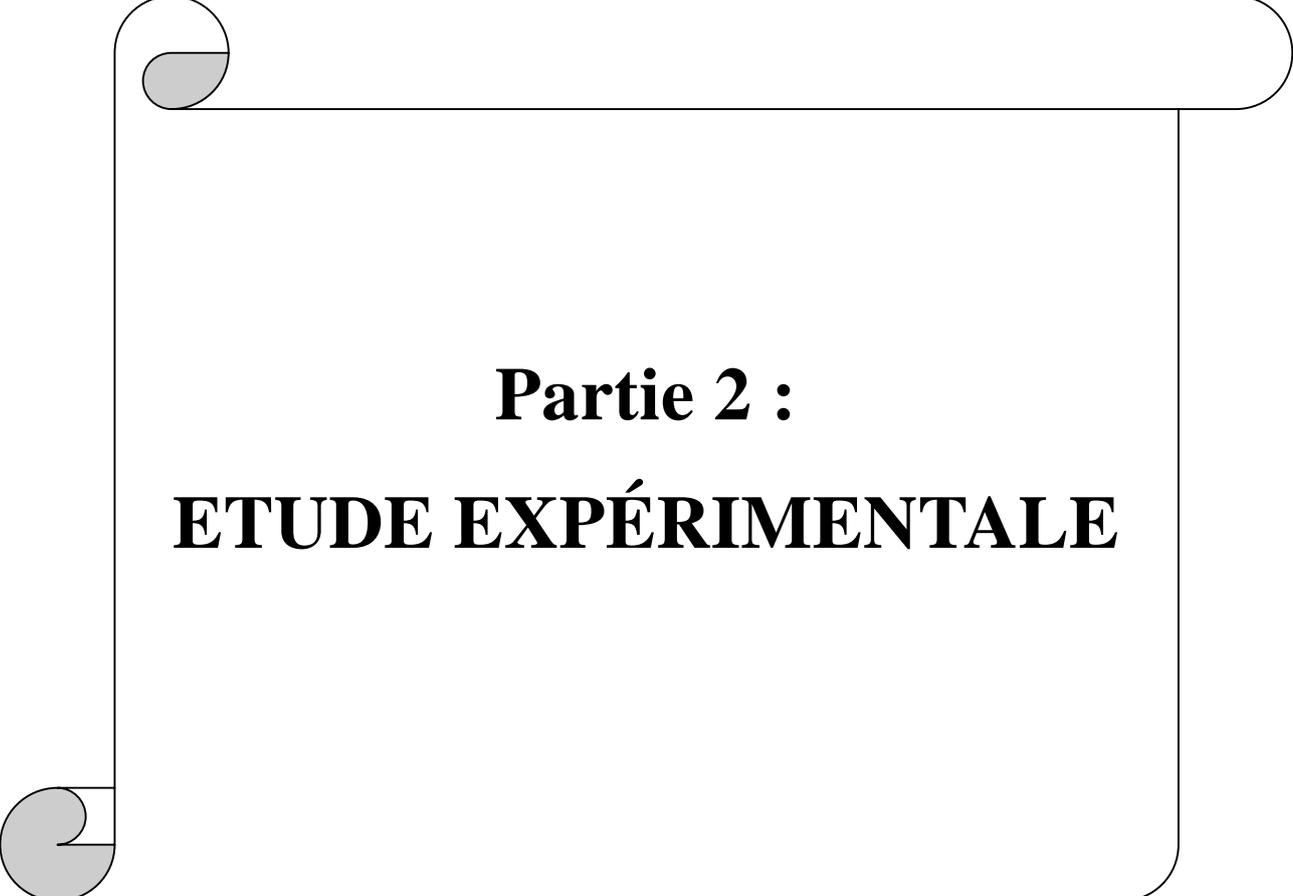
II.6. Problèmes de pollution et de toxicité

Les nuisances dues aux adjuvants des polymères peuvent se manifester dans différentes circonstances : pollution de l'environnement, problèmes d'hygiène dans les ateliers de transformation, migrations dans les aliments. Il y a risque de pollution par des adjuvants minéraux au moment de l'incinération industrielle des déchets (stabilisants à base de cadmium, de plomb).

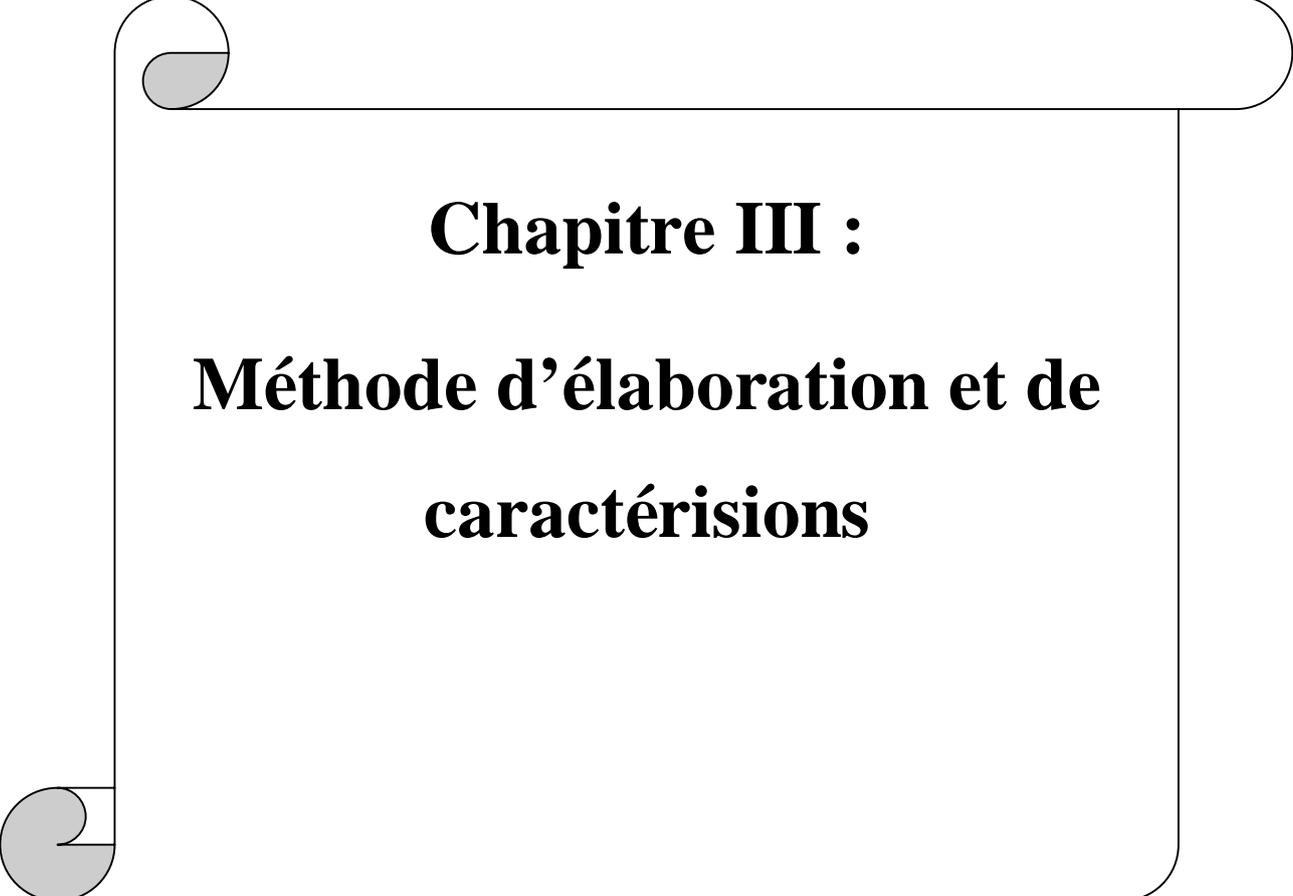
On améliore l'hygiène des ateliers en utilisant des adjuvants « hors poussière » obtenus en les compactant avec des fluides eux-mêmes compatibles avec le polymère. En cas de contact entre le matériau et un milieu fluide ou solide, la pollution de ce milieu par les adjuvants extraits peut prendre un aspect plus critique que la modification concomitante des propriétés du polymère. Tel est notamment le cas des plastiques utilisés en emballage alimentaire.

L'eau, les corps gras, l'alcool, l'acide acétique... peuvent réagir sur des adjuvants pour donner des produits extractibles et toxiques. Des législations générales réglementent l'usage des adjuvants, au même titre que n'importe quel produit chimique. D'autres sont spécifiques à des applications (médicales, alimentaires).

Des organismes officiels réglementent l'utilisation de ces additifs. Les règlements varient d'un pays à l'autre, il y a lieu d'en tenir compte dans la formulation de produits pour l'exportation [19].



Partie 2 :
ETUDE EXPÉRIMENTALE



Chapitre III :
Méthode d'élaboration et de
caractérisations

Méthode d'élaboration et de caractérisations

III.1. But du travail

L'objectif de notre travail est la détermination du rapport massique optimal PVC /stabilisant pour une formulation industrielle, dans l'intervalle de concentration massique : 3%, 5%, 7%, 9%, 12%.

III.2. Matériaux utilisés

a) Le polychlorure de vinyle (PVC)

- Le nom chimique : polychlorure de vinyle.
- Le type de polymère : thermoplastique.
- Le nom commercial: SE 1200.
- La structure: linéaire.
- La forme : poudre.
- La couleur : blanche.
- La température de fusion varie de 140 à 170 °C.

Caractéristiques de PVC résine

Le tableau (III. 1) donne les caractéristiques du PVC résine.

Tableau III.1 : Caractéristiques de la résine PVC utilisé (PVC.S.70)

Caractéristiques	Valeurs
Aspect	Poudre blanche
Valeur K	67-72
Degré de polymérisation	1250-1450
Densité apparente sans tassage	0.43 - 0.50
Densité apparente après tassage	0.53 - 0.63
Ecoulement libre	≥ 10 g/s

Teneur en humidité	$\leq 0.3\%$
Cendres sulfatées	$\leq 0.1\%$
Refus au criblage par méthode humide	
<ul style="list-style-type: none"> • Tamis 351 microns • Tamis 250 microns • Tamis 63 microns 	$\leq 0.01\%$ $\leq 0.1\%$

b) Additifs utilisés

Les additifs utilisés sont :

1-Charge (Craie traitée)

La charge utilisée est le carbonate de calcium (CaCO_3) en forme de poudre micronisée avec une granulométrie très fine et traitée superficiellement.

🚧 **Marque commerciale : OMYACARB.**

🚧 **Composition de CaCO_3 traité**

Le tableau (III.2) donne les Composition du CaCO_3 traité

Tableau III.2 : Composition de CaCO_3 traité.

Eléments	Teneur (%)
Carbonate de calcium	≥ 98.5
Dioxyde de silicium	≤ 0.80
Oxyde de fer	≤ 0.20
Sulfates	≤ 0.25
MgO	≤ 0.01

✚ Caractéristiques de CaCO₃ traité

Le tableau (III.3) donne les caractéristiques de CaCO₃ traité.

Tableau III.3 : caractéristiques de CaCO₃ traité.

Caractéristiques	Valeurs
Aspect	Poudre blanche
Forme des particules	microcristaux
Densité	2.7 g/cm ³
Teneur en humidité	≤ 0.2%
Densité apparente sans tassage	≥ 0.9
Diamètre statistique moyen	≤ 2 microns
Taux de particules inférieures à de 2microns	≥ 40 %
Refus au criblage par méthode humide –Tamis 32 microns	≤ 0 %

2-Stabilisant

Le stabilisant utilisé est un complexe à base de Ca/Zn sous forme de poudre blanche.

✚ **Marque commerciale** : NEWSTAB CAB-11.

✚ Caractéristique de Ca /Zn

- ✓ Le produit ne doit pas contenir de métaux lourds comme le plomb.
- ✓ Le produit doit garantir une excellente stabilité thermique, faciliter l'opération d'extrusion et donne une brillance aux extrudât.
- ✓ Le complexe Ca /Zn doit conférer au mélange d'ENICAB pour gaine (CEI 60502) un temps de stabilité thermique minimum de 105 minutes.
- ✓ Le produit peut être sous forme de poudre, écailles ou granulés.

3-Plastifiant

Le plastifiant utilisé est le phtalate di-iso-décyle (D.I.D.P) stabilisé au Bis Phénol.

✚ **Sa marque commerciale** : STABILISE PLASTIMED 2003.

✚ **Caractéristiques du DIDP**

Le tableau (III.4) donne les caractéristiques du DIDP

Tableau III.4 : Les caractéristiques de DIDP.

Caractéristique	Valeur
Aspect	Liquide
Masse volumique à 20 °C	0.965 - 0.975 g/ cm ³
Indice de réfraction n _D à 20 °C	1.474 -1.494
Viscosité dynamique à 20 °C	120 -130 mPa.s
Teneur en eau	≤ 0.05 %
Point de solidification	< -50°C
Point d'inflammation (point éclair)	>200°C
Indice d'acidité	≤ 0.01 mg KOH/ g
Indice de saponification par la soude	≤ 250 mg
Taux de perte par évaporation 10 grs_2heures / 150°C	≤ 0.3 %
Perte par évaporation à 100°C / 7 jours dans les mélanges ST2.	≤ 1.3 mg / cm ²

III.3. Méthodologie

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

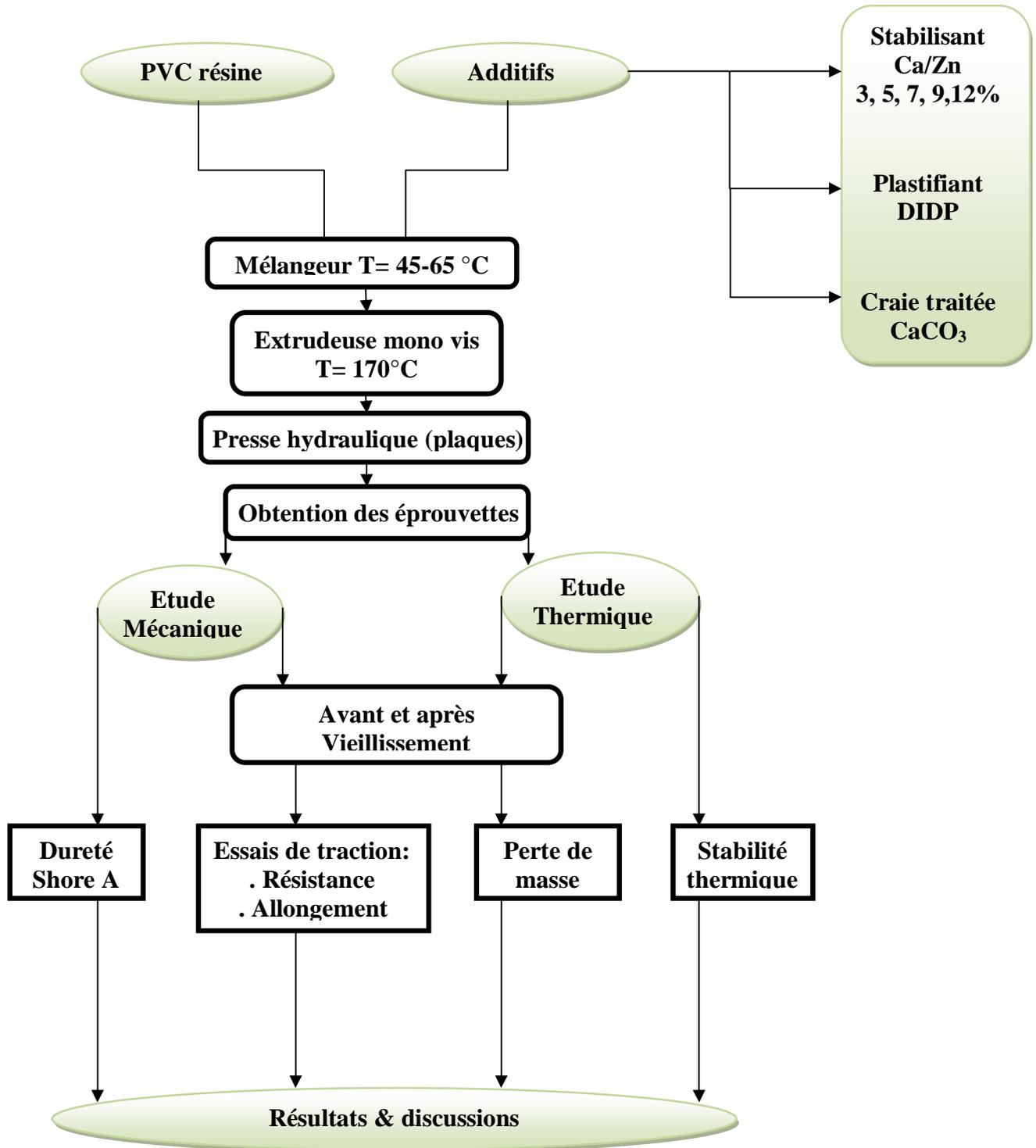


Figure III.1 : Organigramme de la partie expérimentale.

III.4. Préparation des mélanges

On a préparé les mélanges de différents pourcentages de stabilisant (pourcentages en poids), le poids de chaque mélange et proche de **4 Kg**. Le tableau(III.5) suivent résume les formulations utilisées:

Tableau III.5: Composition des formulations étudiées.

mélange	Pourcentage massique du stabilisant %	La masse du stabilisant (g)	La masse de polychlorure de vinyle (g)	La masse de plastifiant (Cu/Zn) (g)	La masse de craie CaCO ₃ traité (g)	Masse du mélange Total (g)
1	3	60	2000	1000	1050	4110
2	5	100	2000	1000	1050	4150
3	7	140	2000	1000	1050	4190
4	9	180	2000	1000	1050	4230
5	12	240	2000	1000	1050	4290

✚ Les étapes de préparation des mélanges sont comme suit:

a. Mélangeage

La préparation des mélanges est réalisée par mélangeage des constituants de chaque formulation à l'état de poudre dans le mélangeur à hélice. Le plastifiant, sous forme liquide, est ajouté au cours du mélangeage des ingrédients.

a.1. Appareil utilisé pour le mélangeage

Pour mélanger les ingrédients de chaque formulation on a utilisé un mélangeur à hélices pour poudres sèches (Dry blend). Le mélangeur que nous avons utilisé est de marque MSH25, son fabricant est VEM Alimentation (fig. III.2)



Figure III.2 : Mélangeur à hélices pour poudres sèches (dry blender).

a.2. Mode opératoire

L'utilisation du mélangeur commence toujours par son nettoyage préalable. Ensuite, tous les constituants de la formulation sont versés dans la cuve, à l'exception du plastifiant qui ne sera ajouté au mélangeur que lorsque la température a atteint 40 °C, sachant que durant toute l'opération la vitesse du mélangeur est égale à 3000 tr/min.

Quand la température atteint 65°C, le mélangeage est terminé et on arrête le fonctionnement du mélangeur. Ensuite, on passe à la phase de refroidissement (par l'eau) qui s'achève à une température de 40 °C et à une vitesse de 750 tr/min. Une fois le mélange est refroidi on a arrêté l'agitation et le récupéré dans un sachet.

b. Extrusion

L'extrusion a pour rôle la transformation des matières thermoplastiques en profilés continus. L'appareil qui sert à réaliser cette transformation s'appelle "extrudeuse" ou "boudineuse". Il en existe plusieurs types : extrudeuse mono vis, double vis ou multi vis.

b.1. Appareil utilisé

L'extrudeuse que nous avons utilisée est type mono vis de marque : PLE 330, son fabricant est « SCHWABENTHAN » (fig. III.3).

Les caractéristiques de la vis de l'extrudeuse sont :

- La longueur de la vis est : $L = 42 \text{ Cm}$.
- Le diamètre de la vis est : $d = 20.09 \text{ mm}$.
- L'épaisseur du filet est : $e = 5.4 \text{ mm}$.
- Le pas entre deux filets est : $p = 15 \text{ mm}$.



Figure III.3 : photographie de l'extrudeuse utilisée.

b.2. Mode opératoire

L'utilisation de l'extrudeuse commence d'abord par le nettoyage préalable de celle-ci par le polyéthylène (B24) ou bien (B21).

Au cours de l'extrusion de la formulation, on introduit progressivement le mélange dans l'extrudeuse par l'intermédiaire de la trémie. Durant l'extrusion de chaque formulation on a utilisé les conditions suivantes.

➤ Les températures des trois zones de l'extrudeuse (accumulation, pompage et extrusion) ont été réglées à : 160, 165, 170 °C.

➤ La vitesse de rotation de la vis a été réglée à 50 tours / min.

➤ La force qui appliquer 20 Nm/ kpm.

c. Le moulage par pression

La méthode du moulage par pression consiste à presser directement la matière dans l'empreinte d'un moule à chaud. Le matériel de moulage utilisé est la presse hydraulique, qui doit être chauffée à une température qui dépend de la matière moulée, laquelle se ramollit sous l'action de la chaleur. L'objectif du moulage est d'obtenir de chaque mélange des plaques à partir desquelles seront découpées des éprouvettes qui seront utilisées pour les essais mécaniques.

c.1. Appareil utilisé

La presse que nous avons utilisée est de type « POLYSTAT 300S », son fabricant est :

« **SCHWABENTHAN** » (fig. III.4).



Figure III.4 : photographie de la presse utilisée.

c.2. Mode opératoire

Pour préparer les plaques (deux plaques pour chaque mélange), il faut au préalable, couper les bandes qui obtenue par la 1^{ère} extrusion formées de petits morceaux, puis on place ceux-ci dans le moule (le moule à forme circulaire). Les plaques de 2 mm nécessitent une masse de 50 g pour chaque mélange.

On allume la presse et on la laisse en état de préchauffage jusqu'à ce que sa température atteigne 170°C. Puis on met le moule dans la presse (entre les deux plateaux) sous les conditions suivantes :

- ❖ La température de la presse est égale à 170°C.
- ❖ Le temps de préchauffage est égal à 5 min & P = 0 bars.
- ❖ La pression exercée sur le moule est de 300 bars pendant 6 minutes.

A la fin de l'opération, on a refroidi les plaques par l'eau pendant 20 m jusqu'à la température de presse égale : 45°C. (Voir Annexe tableaux **A.IV**).

d. Préparation des éprouvettes

La préparation des éprouvettes a été effectuée par découpeure des plaques à l'aide d'une découpeuse.

d.1 Appareil utilisé

Découpeuse de type SETTRA 2X 200.
Les éprouvette utilisées possèdent une forme d'altère.



Figure III.5 : Photographie de la découpeuse utilisée.

d.2. Mode opératoire

La préparation des éprouvettes a été effectuée selon la procédure suivante:

- Découpages des éprouvettes selon la norme VE501 à l'aide d'une découpeuse ou cisaille (fig. III.6).
- Mesurer l'épaisseur des éprouvettes, à l'aide d'un pied à coulisse, en trois points entre les repères tracés pour l'essai de traction. L'épaisseur à considérer est alors la moyenne des trois valeurs mesurées.
- Calcul de la section de chaque éprouvette à partir de la formule suivante:

$$S = L \cdot E \quad (\text{III-1})$$

Telle que :

S : section de l'éprouvette en mm.

L : largeur de l'éprouvette en mm (b=4mm).

E: épaisseur de l'éprouvette en mm.

A : longueur totale minimale **75.00 mm.**

B : largeur des extrémités **12.50 mm.**

C : longueur de la partie calibrée
25.00 mm.

D : largeur de la partie calibrée
4.00 mm.

E : petit rayon **8.00 mm.**

F : grand rayon **12.50 mm.**

G : distance entre les lignes de référence
20.00mm.

H : distance initiale entre mâchoires
62.50 mm.

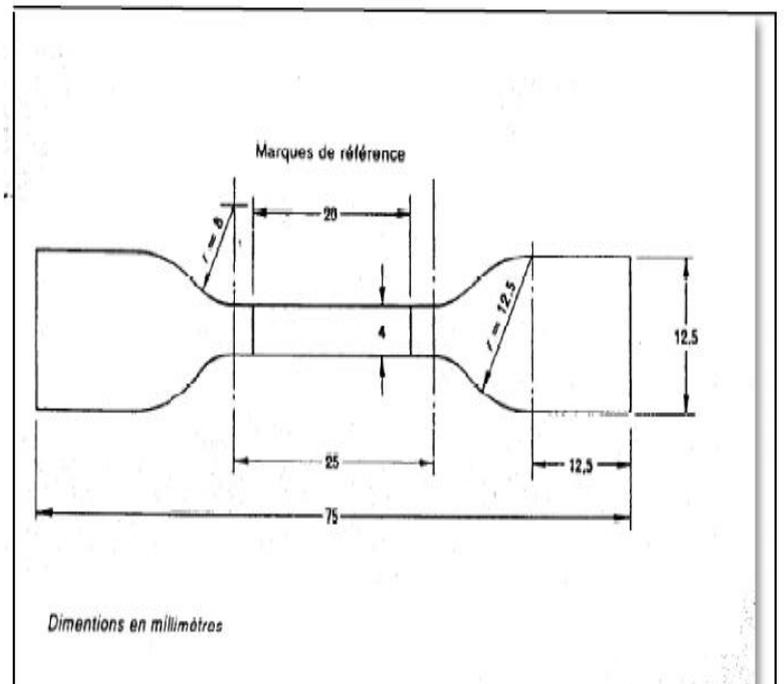


Figure III.6 : Schéma d'une éprouvette pour essai de traction.

III.5. Les tests de caractérisation

III.5.1. Etude de vieillissement

Les éprouvettes préparées ont été introduites dans une étuve de type HERATHERM Oven (fig. III.7) avec des pinces, pendant 7 jours à une température de 100 °C. Et cela pour étudier :

- ✓ L'influence de la température sur le comportement mécanique (allongement et résistance à la rupture) des mélanges à base PVC.
- ✓ La perte de masse.



Figure III.7 : photographie d'étuve utilisée.

III.5.2. Etude mécanique

III.5.2.1. Test de traction

L'essai consiste à évaluer, la résistance maximale à la traction et l'allongement à la rupture d'une éprouvette normalisée. Ont subi l'essai de traction sur une machine de traction.

a. Appareil de traction

L'appareil utilisé est de type Z100, son fabricant est : «Zwick Roell» (fig. III.8) et assisté par un micro-ordinateur.



Figure III.8 : Photographie de la machine de traction utilisée.

L'essai de traction permet d'obtenir la courbe $F = f(\epsilon_B)$.

Où :

F: la force en N.

ϵ_B : Allongement en % , L'allongement à la rupture à été calculé par la relation suivante :

$$\epsilon_B = [(I - I_0) / I_0] * 100.....(\%) \quad \text{(III-2)}$$

Où:

I_0 : Allongement initial mesure en mm.

I : Allongement final mesure en mm.

δ_M : La contrainte (résistance) en N/mm^2 a la rupture à été calculée selon la relation suivante :

$$\delta_M = F/S..... (Mpa). \quad \text{(III-3)}$$

Où:

F: est la force appliquée à l'éprouvette (N).

S : la section de l'éprouvette en (mm²).

Procédure d'essai

✓ Pour chaque mélange on utilise trois éprouvettes et on prend la valeur moyenne de l'allongement et la résistance maximale.

✓ On fait entrer la valeur de l'épaisseur de l'éprouvette dans le logiciel qui supervise la machine de traction.

✓ On palace l'éprouvette entre les deux mâchoires de l'appareil de traction et cliquer sur Pré-charge dans le logiciel puis démarrer.

✓ On observe que la longueur de l'éprouvette augmente et après un certain temps l'éprouvette est rompue.

✓ Au même temps la machine indique la valeur de l'allongement (e) et de la résistance maximale.

✓ La vitesse de traction est égale à 250 mm/min.

✓ L'essai se fait à température ambiante.

✓ Pré-charge : 0,15 MPa.

III.5.2.2. Essai de la Dureté shore

La dureté (ou rigidité superficielle) est une grandeur qui permet d'apprécier la déformabilité de la surface lorsqu'elle est sollicitée normalement par un poinçon (ou pénétrateur) de géométrie définie. La dureté shore est un essai empirique essentiellement conçu dans le but de contrôle.

a. Appareil utilisé

L'appareil utilisé est un duromètre type HPE (fig. III.9), il mesure la dureté shore selon la norme ISO 868. Son fabricant est « Zwick-Roell ».



Figure III.9 : Photographie de l'appareil servant à mesurer la dureté shore A (d'uromètre).

b. Procédure d'essai

- Pour cet essai on utilise une plaque de 2 mm d'épaisseur.
- On effectue trois mesures de la dureté sur un coté de la plaque.
- On détermine la dureté en faisant la moyenne arithmétique des valeurs maximale et minimale relevées.

III.5.3. Etude thermique

III.5.3.1. Stabilité thermique (test de Beilstein)

Dans cette étude, on évalue la stabilité des formulations étudiés grâce à une machine qui sert à mesurer le temps nécessaire pour avoir un dégagement du gaz HCL suit à une dégradation sous l'effet de la chaleur (test Beilstein). Le dégagement du gaz HCL est à l'origine de la coloration en rouge du papier pH (Le dégagement de Cl donne la couleur rouge).

a. Appareil utilisé

Thermostat contient des orifices qui sont remplis avec l'huile de type « Refernzflussigkeit» IRM 902 ou les tubes sont émergés. Par un thermomètre, la température sera toujours fixée à 200 °C.



Figure III.10 : Photographie de la Thermostat utilisé.

b. Procédure d'essai

- En premier lieu, nous avons découpé de petits morceaux de chaque formulation à partir de plaque obtenus par pressage, puis on remplit les tubes (de verre) à essai avec ces fragments, deux tubes pour chaque mélange.
- On met un papier pH dans les tubes. La coloration du papier PH en rouge indique la dégradation du mélange et par conséquent le gaz chlorhydrique s'échappe (fig. III.11).
- Le temps de déglaciation est l'intervalle de temps séparant le moment où la température atteint 200 °C et le moment où le papier pH se décolore et devient rouge suite à l'émanation du HCL.

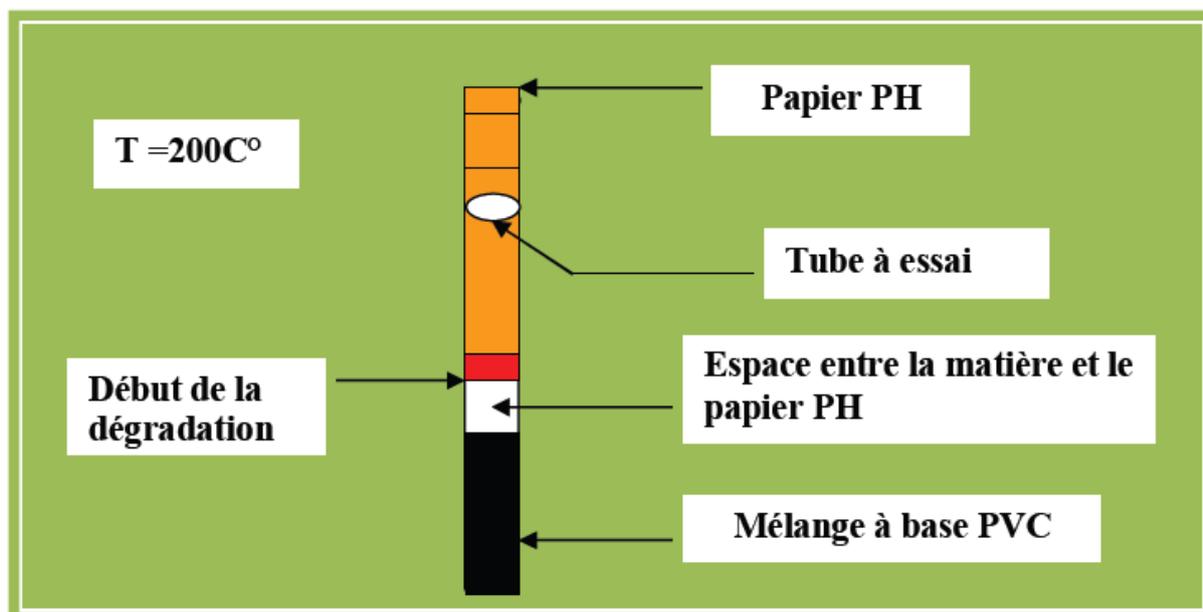


Figure III.11 : Procédure d'essai de stabilité thermique.

III.5.3.2. Perte de masse

La perte de masse est basée sur le poids des éprouvettes avant et après vieillissement. Les mesures de la perte de masse ont été faites selon la norme CEI 60227.

a. Appareil utilisé

- Du type XB220A, (fig. III.12).
- Son fabricant est « PRECIAMOLEN ».
- Le poids maximal supporté est de 220g.
- Le poids minimal supporté est de 0.01g.



Figure III.12 : balance électronique utilisée.

b. Procédure d'essai

L'essai se réalise comme suit :

- On prépare trois échantillons de chaque mélange.
- On prend la masse initiale de chaque éprouvette, par mesure à l'aide d'une balance.
- On met l'échantillon dans l'étuve à la température de 100°C, durant sept (07) jours.
- Après, on procède à la pesée pour déterminer leur poids final.
- Ensuite, on applique la formule suivante pour calculer la perte de masse pour chaque échantillon.

$$P_m = [(P_{av} - P_{ap})] * 10^3 / S \dots \dots \dots (\text{mg/cm}^2) \quad (\text{III-5})$$

Où :

P_{av} : la masse d'éprouvette avant vieillissement en **g**

P_{ap} : la masse d'éprouvette après vieillissement en **g**

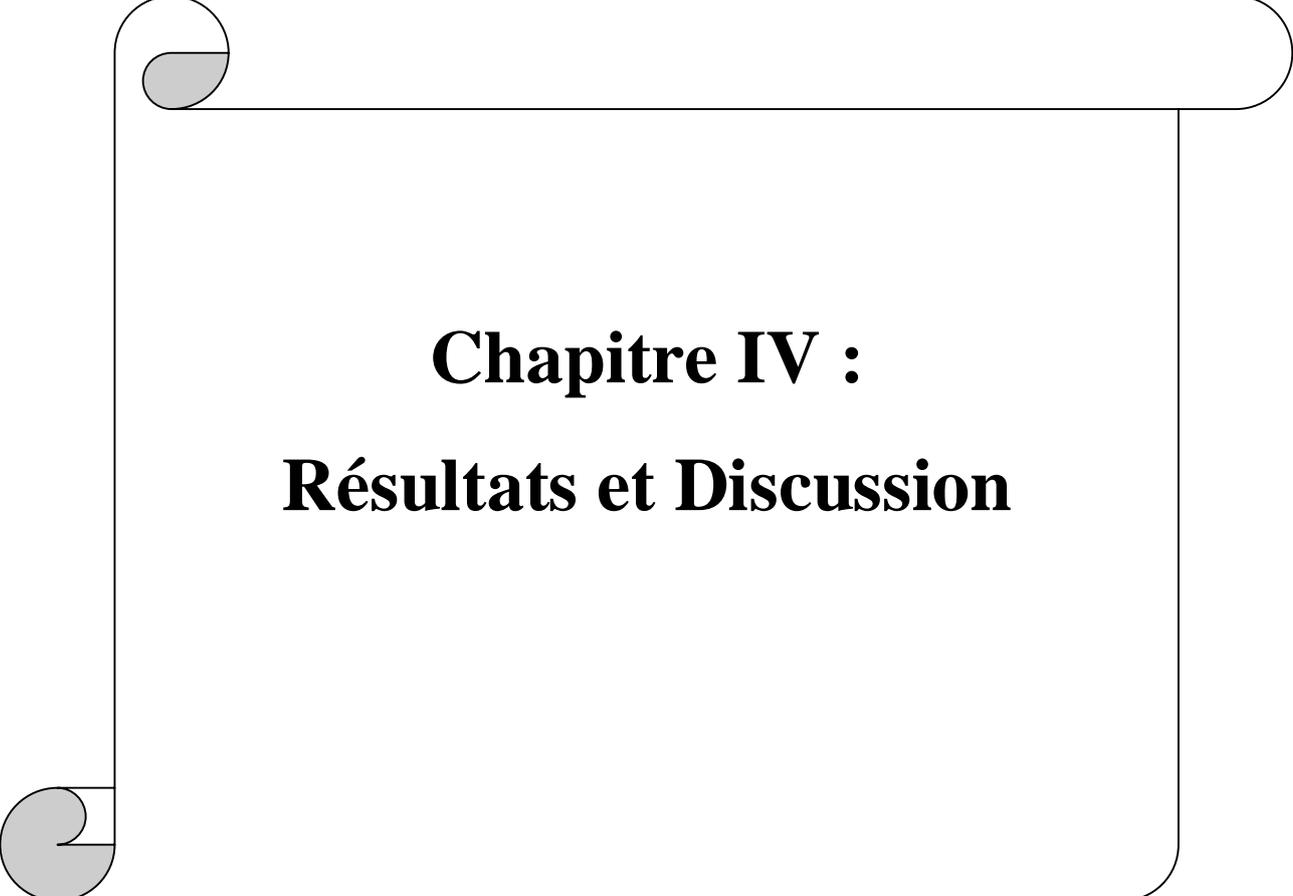
S : la surface de l'éprouvette en **cm²**

Cette surface a été déterminée par la relation suivante :

$$S = [(E * 180) + 1256] / 100 \dots \dots \dots (\text{cm}^2) \quad (\text{III-6})$$

Où :

E : épaisseur de l'éprouvette après vieillissement en **mm**.



Chapitre IV :
Résultats et Discussion

Résultats et Discussion

IV.1. Propriétés mécaniques :

IV.1.1. Test de traction :

A. Contrainte à la rupture.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau(IV.1), Les valeurs présentées sont la moyenne de trois mesures.

Tableau IV.1 : Contrainte δ_M à la rupture pour les différentes formulations étudiées.

Pourcentage en poids Du stabilisant (%)	Contrainte δ_M à la rupture avant vieillissement à la Chaleur (MPa)	Contrainte δ_M à la rupture Après vieillissement à la Chaleur (MPa)
3%	15.233	15.100
5%	15.433	16.000
7%	15.066	14.633
9%	15.600	15.733
12%	15.233	14.400

A partir des résultats précédents on peut tracer la courbe de la contrainte à la rupture Fig. (IV.1).

Interprétation des résultats :

D'après la Fig. (IV.1) on constate qu'avant vieillissement, la contrainte à la rupture augmente globalement en fonction de la fraction massique du stabilisant. On relève aussi qu'après vieillissement à la chaleur, la contrainte à la rupture diminue globalement en fonction de la fraction massique du stabilisant.

On remarque qu'avant vieillissement, la contrainte est meilleure pour les formulations à 5 % et 9 % en poids en stabilisant, et qu'elle est maximale pour 9 %. La diminution de la

contrainte autre que pour 5 et 9 % s'explique par le fait le stabilisant thermique n'est efficace que si sa teneur se situe dans un intervalle restreint (autour de 9 %).

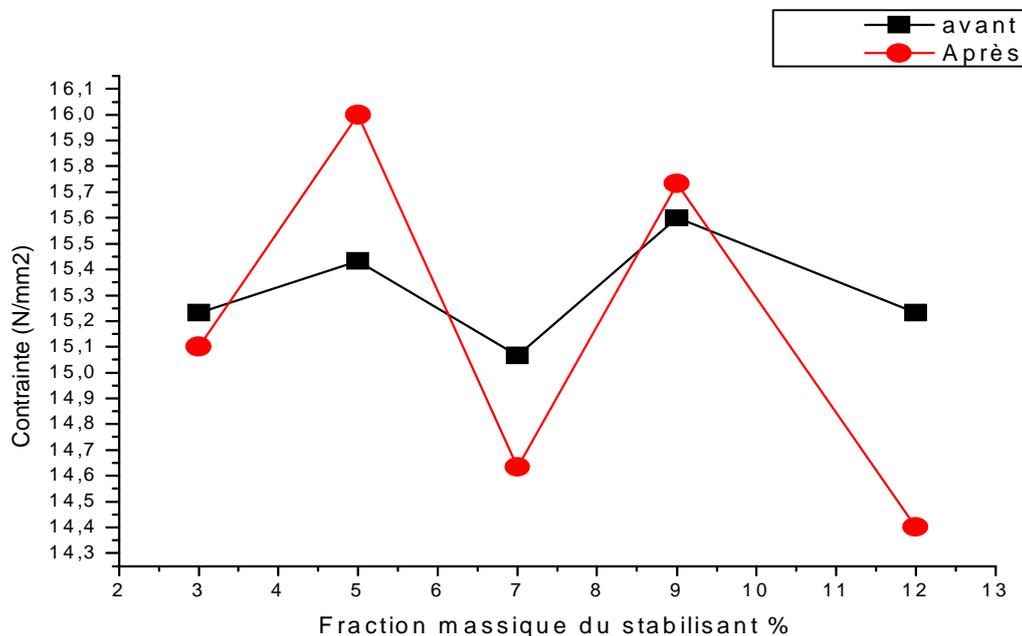


Figure IV.1: Conainte à la rupture en fonction de la fraction massique de stabilisant.

B. Allongement à la rupture.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau(IV.2).

Tableau IV.2 : Allongement ϵ_B à la rupture pour les différentes formulations étudiées.

Pourcentage en poids (%)	Allongement ϵ_B à la rupture avant vieillissement%	Allongement ϵ_B à la rupture après vieillissement %
3%	292.1	219.233
5%	292.733	242.666
7%	276.233	259.733
9%	261.133	314.233
12%	255.633	294.2

A partir des résultats précédents on peut tracer la courbe de l'allongement à la rupture Fig. (IV.2).

Interprétation des résultats :

Il ressort de la Fig. (IV.2), qu'avant vieillissement thermique, l'allongement à la rupture diminue quand la fraction massique du stabilisant augmente. Cette diminution de l'allongement à la rupture s'explique par le fait que la contrainte à la rupture augmente en fonction de la teneur du stabilisant. Après vieillissement à la chaleur, l'allongement augmente en fonction de la teneur en stabilisant, ceci s'explique par le fait qu'après vieillissement, la contrainte à la rupture diminue en fonction de la teneur en stabilisant.

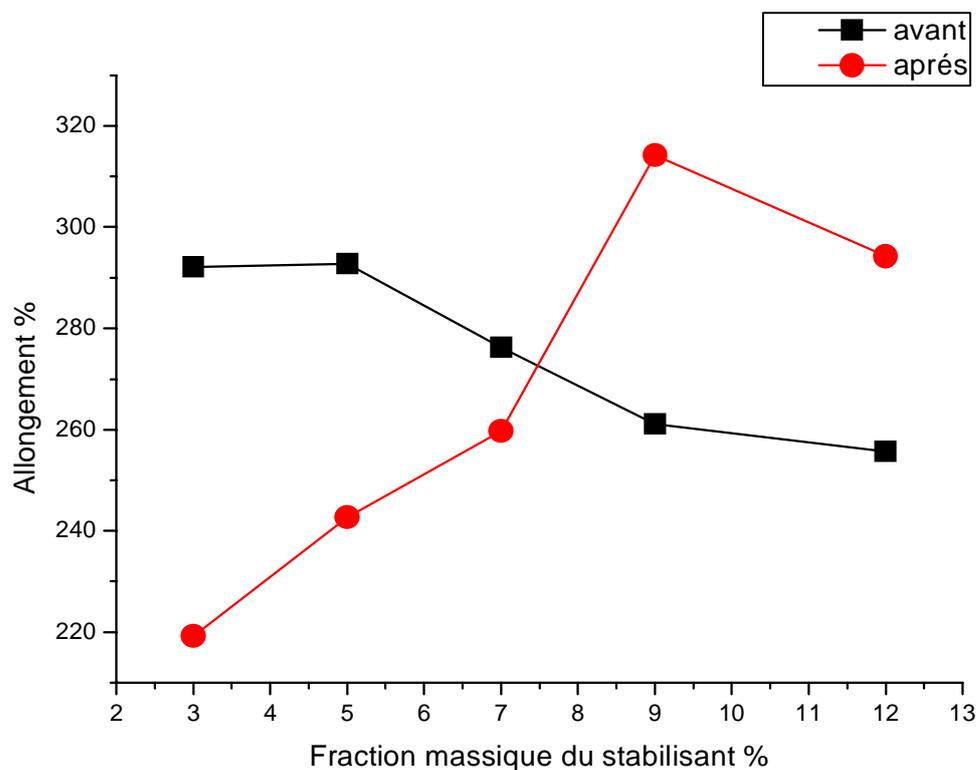


Figure IV.2 : Allongement à la rupture en fonction de la fraction massique de stabilisant.

IV.1.2. Dureté shore A :

Les résultats obtenus sont la moyenne de trois mesures et sont présentés dans le Tableau(IV.3).

Tableau IV.3 : Dureté shore A pour les différentes formulations étudiées.

Pourcentage du stabilisant %	Dureté shore A			
	1 ^{er} mesures	2 ^{ème} mesures	3 ^{ème} mesures	moyenne
3 %	90.4	90.9	90.7	90.666
5 %	90.2	90.3	88.9	89.8
7 %	90.9	90.6	90.9	90.8
9 %	91.0	90.8	90.1	90.633
12 %	91.4	91.4	91.3	91.366

D'après les résultats du Tableau (IV.3), on obtient la courbe suivante Fig. (IV.3)

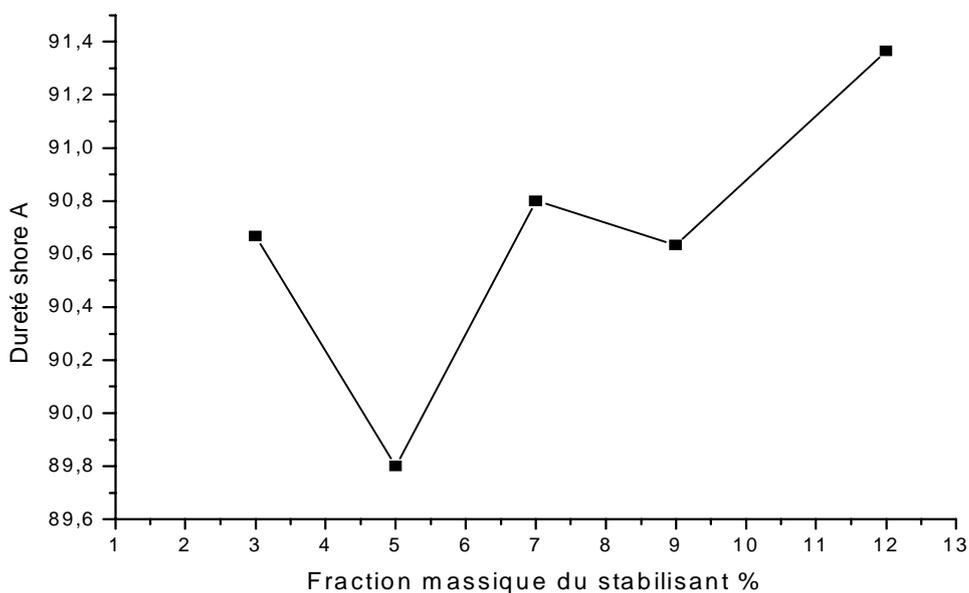


Figure IV.3: Variation de la dureté shore A moyenne en fonction de la fraction massique du stabilisant.

Interprétation des résultats :

Il ressort de la Fig. (IV.3) que la dureté est minimale pour 5 % en poids en stabilisant et elle augmente globalement au-delà de cette valeur pour atteindre une valeur maximale égale à 91.36 pour une teneur en stabilisant égale à 12 % en poids. On remarque que la formulation contenant 9 % en poids en stabilisant, la dureté présente une valeur à peu près moyenne égale à 90,63.

IV.2.Propriétés thermiques :**IV.2.1. Perte de masse :**

Les résultats obtenus sont la moyenne de trois mesures et sont présentés dans le Tableau (IV.4). Les résultats obtenus ont été regroupés dans les tableaux A.VI. (Voir annexe).

Tableau IV.4: Perte de masse pour les différentes formulations étudiées.

Pourcentage en %	Surface (cm ²)	Pm (mg/ cm ²)
3	16.574	0.362
5	16.646	0.42
7	16.796	0.357
9	16.664	0.300
12	16.7	0.359

D'après les résultats du Tableau(IV.4), on obtient la courbe suivante Fig. (IV.4)

Interprétation des résultats :

Il ressort de la Fig. (IV.4) que la perte de masse pour tous les échantillons est faible et se situe entre 0.3 et 0.4 mg/cm². La formulation contenant 9 % en poids en stabilisant présente la perte de masse minimale, tandis que la formulation à 5 % en en stabilisant présente la perte de masse la plus élevée. La cause principale de cette perte de masse peut s'expliquer par l'évaporation du plastifiant utilisé.

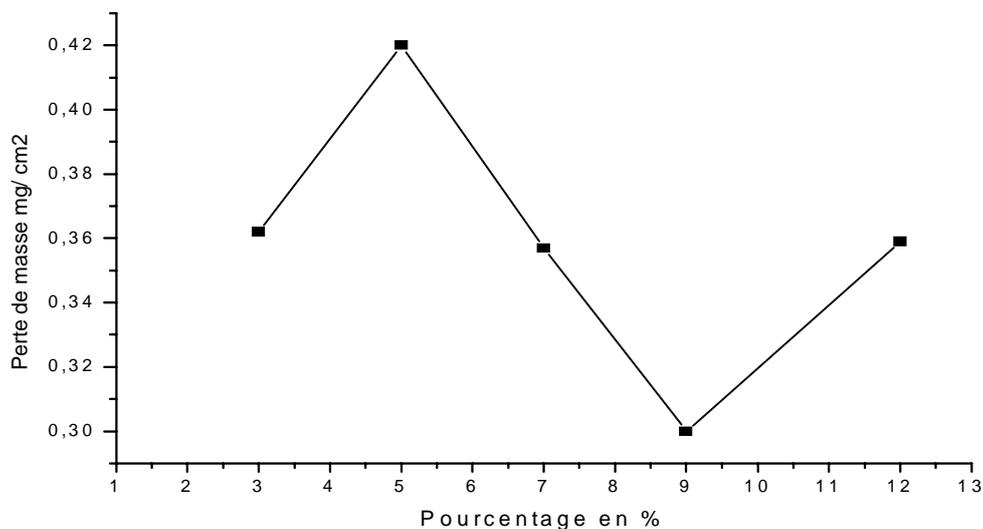


Figure IV.4 : Variation de la perte de masse en fonction de la fraction massique du stabilisant.

IV.2.2. Stabilité thermique :

Les résultats obtenus sous l'effet de la température (200 °C) sont présentés dans le Tableau(IV.5).

Tableau IV.5 Temps de dégradation en fonction de la teneur en stabilisant pour les différentes formulations.

Pourcentage en stabilisant (%)	Temps de dégradation (min)
3	53
5	71
7	93
9	99
12	124

D'après les résultats précédents on obtient la courbe suivante Fig. (IV.5).

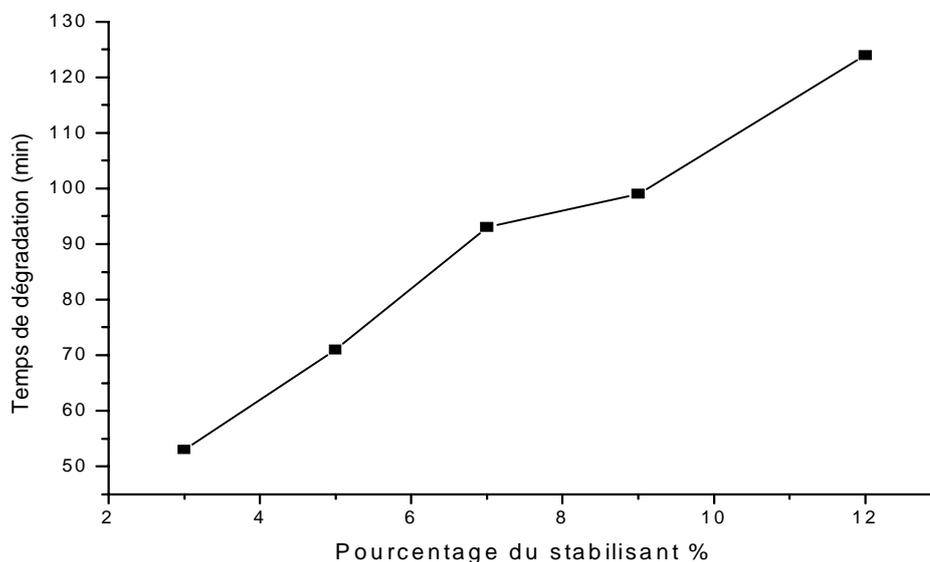
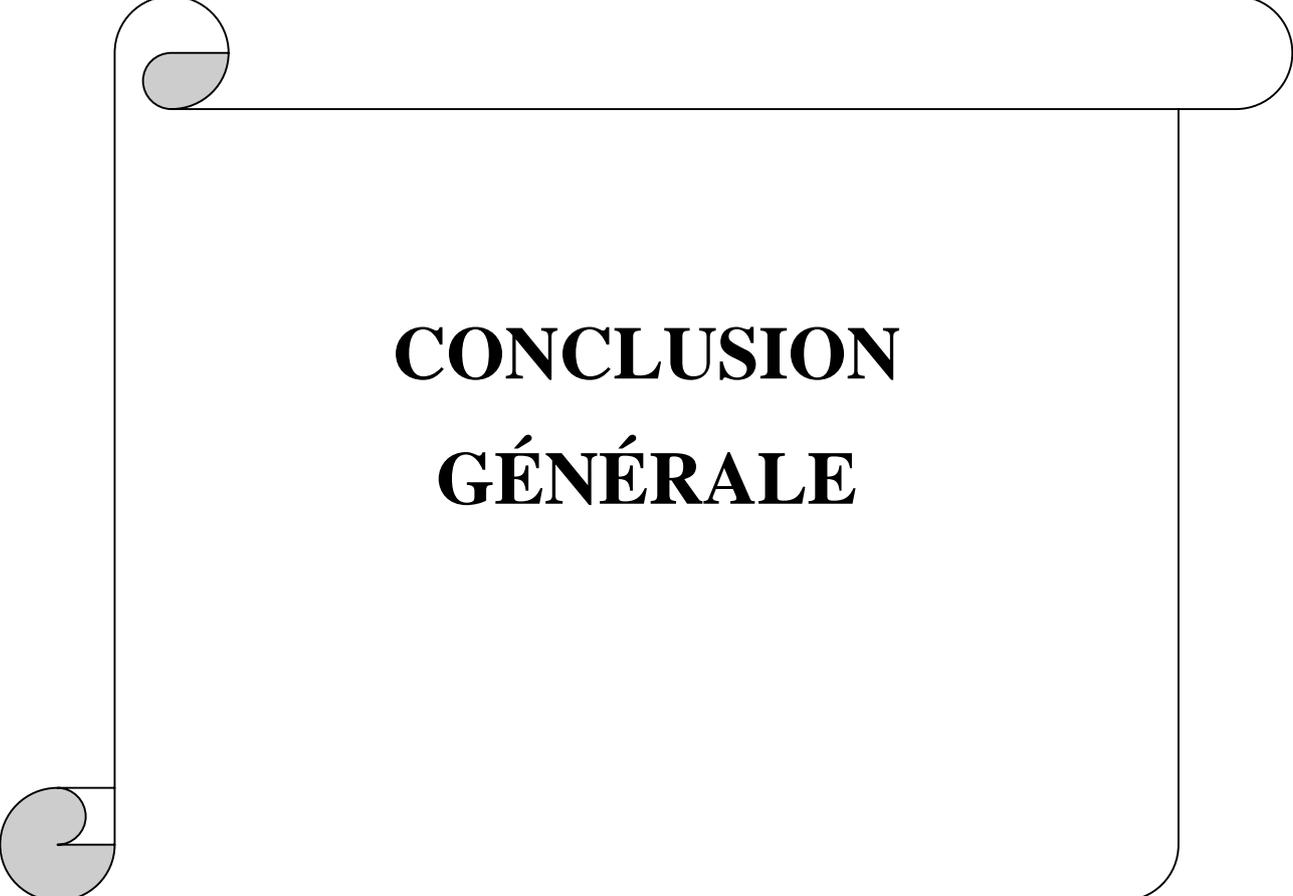


Figure IV.5 : Variation de du temps de dégradation en fonction de la fraction massique du stabilisant.

Interprétation des résultats :

Il apparait de la Fig. (IV.5) que le temps de stabilité vis-à-vis de la chaleur (temps de dégagement du gaz HCl) augmente quand le pourcentage en poids du stabilisant augmente. On remarque que les formulations à 9 et 12 % répondent le mieux à la spécification industrielle (temps de dégagement du HCl proche de 100 minutes). Cependant, la formulation à 9 % en stabilisant est préférable à celle à 12 %, car elle est plus économique du point de vue utilisation du stabilisant.



**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

Conclusion générale

L'objectif de notre travail a consisté à étudier les propriétés physiques et mécaniques d'un matériau composite à base de résine de PVC et de stabilisant à base du complexe Cu/Zn. Les concentrations massiques étudiées du stabilisant ont été de 3, 5, 7, 9 et 12 %.

Cette étude s'est limitée à l'analyse des propriétés mécaniques telles que l'allongement à la rupture, résistance à la traction, ainsi que la stabilité thermique. Les résultats obtenus nous permettent de conclure que :

✓ La contrainte à la rupture augmente globalement en fonction du pourcentage du stabilisant avant vieillissement à la chaleur.

✓ La contrainte à la rupture diminue globalement en fonction du pourcentage du stabilisant après vieillissement à la chaleur.

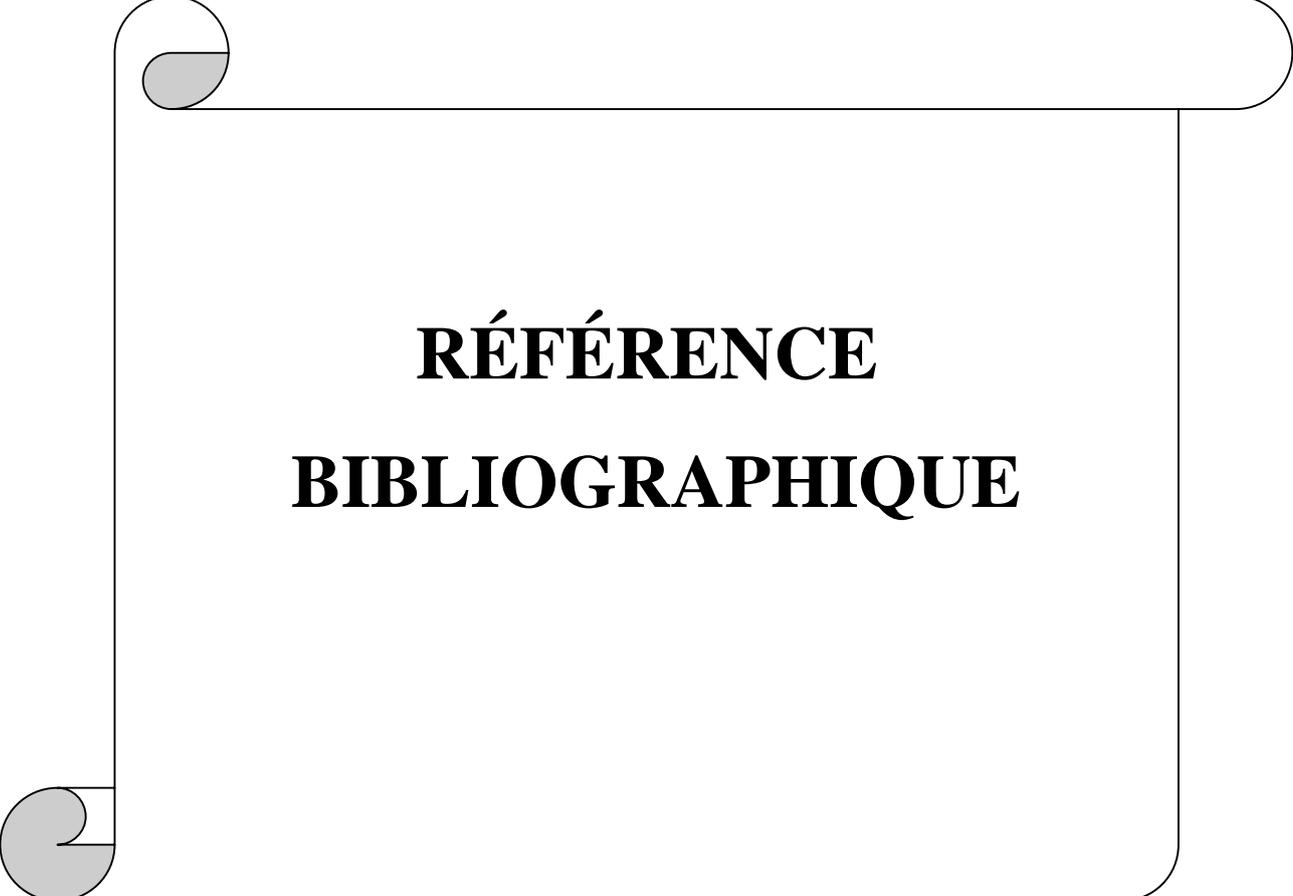
✓ L'allongement à la rupture diminue en fonction du pourcentage du stabilisant après vieillissement à la chaleur.

✓ La dureté shore A augmente globalement en fonction du pourcentage du stabilisant.

✓ La perte de masse due à l'exposition à la chaleur diminue globalement en fonction du pourcentage du stabilisant.

✓ L'essai de stabilité thermique montre que le temps dégagement de gaz HCl est très élevé pour le mélange à 9 et 12 % en stabilisant, et donc ces dernières formulations sont très résistantes à la chaleur (conformes à la spécification).

Enfin, du point de vue amélioration des propriétés mécaniques et thermiques, la formulation à 9 % en stabilisant est la plus performante et donc la plus concurrentielle.



RÉFÉRENCE
BIBLIOGRAPHIQUE

Référence bibliographique

[01] : N. BOUROUH & M. KHETTA, «Optimisation des propriétés du composites PVC/Argile dans l'intervalle : 0.5%, 0.75%, 1%, 1.25% et 1.5% en poids d'argile », Mémoire d'Ingénieur, Université Mohamed khider Biskra : Génie Chimique, 2011.

[02] : S. MAOU, «Etude Des Propriétés Thermiques Des Mélanges à Base De PVC et PVC – PEHD et Les Phénomènes De Dégradation », Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla : Génie des Matériaux, 2012.

[03] : M. GHETTAS, « Influence D'huile De Tournesol Epoxyde Comme Co- Plastifiant Sur La Stabilité Thermique Du PVC », Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla : Génie des Matériaux, 2013.

[04] : I.MKACHER, « Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques», Thèse docteur, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Spécialité: Mécanique-Matériaux, 2012.

[05] : A. RAHAL & M. BOUTAMINE, « Etude Mécanique thermique et Economique de quelque Mélange à base de PVC Proposé par l'ENICAB de BISKRA », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra : Génie de l'Environnement, 2013.

[06] : Z. HRUSKA & coll, « Poly (chlorure de vinyle) ou PVC », article AM 3325, Techniques de l'Ingénieur, France, 2007.

[07] : A. Rabiaà & R. NACER, «Développement d'un mélange à base de résine PVC de propriétés mécaniques, thermiques et économiques capable de remplacer le mélange standard utilisé pour le gainage au niveau de l'ENICAB de Biskra », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra : Génie de l'Environnement, 2013.

[08] : N. Gallouze & N. Belhaneche-Bensemar, «Etude De Vieillissement Du PVC stabilisé à L'huile De Tournesol Époxyde Sous L'action De Pollution Atmosphérique », Journal de la société Algérienne de chimie, Volume (17), 2006.

[09] : P. COMBETTE & I. ERNOULT, « Physique Des Polymères », Canada, Hermann Editeurs, Tome I, 2000.

Référence bibliographique

[10] : M. Fontanille & coll, « chimie et physico-chimie des polymères », Belgique. Dunod, 1^{er} édition. 2005.

[11] : JEAN & PIERRE SCHAFF, « Chimie Industrielle», Paris, Dunod, 2e édition. 2002.

[12] : A. DACI, «Détermination du rapport massique optimal PVC/plastifiant pour une formulation industrielle », Mémoire de Master, Université Mohamed khider Biskra : Génie Chimique, 2015.

[13] : « Polymères vinylique », article de l'encyclopédie en ligne Wikipedia, disponible sur le site : «WWW.PSLC.WS/F.rench PE- html».

[14] : « Le PVC en "Questions" », article en ligne, Disponible sur le site : « [http : // www.ces@teaser.fr.pdf](http://www.ces@teaser.fr.pdf) ».

[15] : « Le PVC dans la construction », en ligne, Disponible sur le site : «www.laplasturgie.fr/communiqués/PVC_construction_mars2010.pdf », France, 2010.

[16] : K. Oum Kelthoum, « Analyse thermique et étude des propriétés mécaniques de compositions polymériques à base de polystyrène », Mémoire de Magister, Université Mohamed khider Biskra : Sciences des Matériaux, 2004.

[17] : E. AIDAOUÏ & A. CHETTOUH, « Elaboration et caractérisation de composites à base de polychlorure de vinyle (PVC) et de fibres de bois », Mémoire de Master, Université Mohamed khider Biskra : Génie Chimique, 2013.

[18] : L. DJOUDI, « Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation », Mémoire de Magister, Université Mohamed khider Biskra : Sciences des Matériaux, 2007.

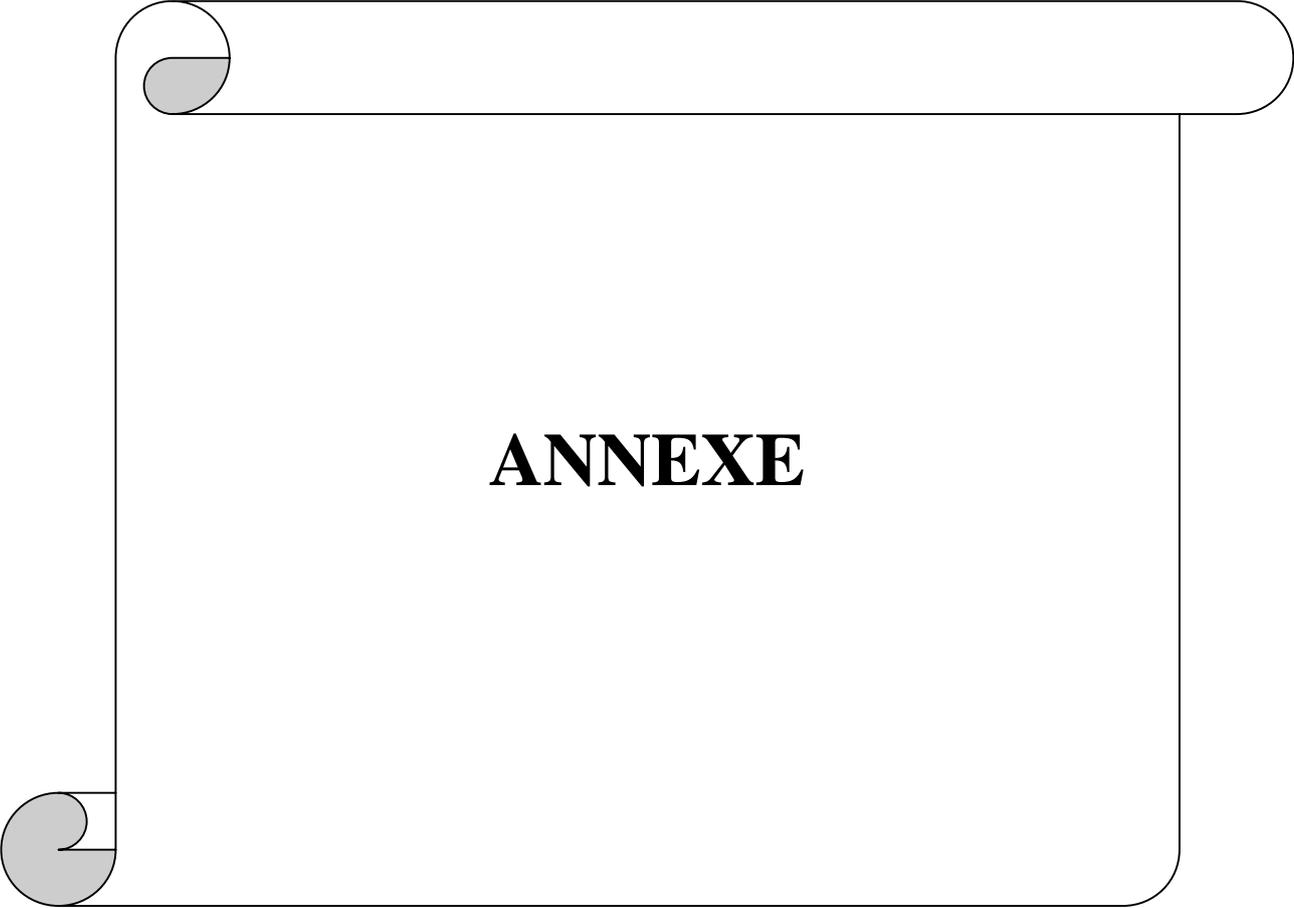
[19] : L. CARETTE, « Généralités sur les adjuvants », article A 3 230, Techniques de l'Ingénieur, France.

[20] : W. CHLLIL, « Etude du vieillissement artificiel et naturel PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxyde », Mémoire de Magister, U.F.A Sétif, 2004.

[21] : A. ROUANE & F. CHABANE, « Comportement des mélanges à base de PVC aux vieillissements », Mémoire d'Ingénieur, Université Mohamed khider Biskra : Génie Chimique, 2011.

Référence bibliographique

- [22] : L. CARETTE, « Stabilisants », article A 3 232, Techniques de l'Ingénieur, France.
- [23] : B. BOUCHEREBE, « études de l'utilisation de l'huile de tournesol comme plastifiant du PVC », Mémoire de magister, U.F.A Sétif, 2005.
- [24] : J. P. TROTINGNON & Coll, « Précis de matières plastiques », Nathan, Paris, 1996.
- [25] : R. Farhi & coll, « Matieres Plastiques et Adjuvants Hygiène et Sécurité », Institut National de Recherche et Sécurité (INRS), 2008.
- [26] : P. VERRIER, « Plastifiants », article A 3 231, Techniques de l'Ingénieur, France.
- [27] : C-A.NAUDIN & C. CLOZZA, « Charges », article A 3 220, Techniques de l'Ingénieur, France.
- [28] : Y. IRMOULI, « Etude de systèmes de finitions pour bois : application de nouvelles formulations, vieillissement et amélioration des performances », Thèse doctorat, UNIVERSITE HENRI POINCARÉ NANCY I : Sciences du Bois et des Fibres, 2007.
- [29] : A. SEYN, « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage », Thèse doctorat, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE: Génie des Procédés et Environnement, 2008.
- [30] : L. CARETTE, « Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs », article A 3 236, Techniques de l'Ingénieur, France.
- [31] : C. CHARLIER, « La chimie industrielle des polymères », Notes "Cinquième partie", CHIMIE INDUSTRIELLE.
-



ANNEXE

Annexe

A.I. Tableaux des fabrications du mélange :

Nous préparons un mélange pour l'isolation.

➤ **Mélange N°1 = 3%**

Matériaux	PVC	Plastifiant DIDP	Craie (CaCO ₃) traité	Stabilisant Ca/Zn	Masse totale
Quantités en (g)	2000	1000	1050	60	4110

➤ **Mélange N°2 = 5%**

Matériaux	PVC	Plastifiant DIDP	Craie (CaCO ₃) traité	Stabilisant Ca/Zn	Masse totale
Quantités en (g)	2000	1000	1050	100	4150

➤ **Mélange N°3 = 7%**

Matériaux	PVC	Plastifiant DIDP	Craie (CaCO ₃) traité	Stabilisant Ca/Zn	Masse totale
Quantités en (g)	2000	1000	1050	140	4190

➤ **Mélange N°4 = 9%**

Matériaux	PVC	Plastifiant DIDP	Craie (CaCO ₃) traité	Stabilisant Ca/Zn	Masse totale
Quantités en (g)	2000	1000	1050	180	4230

➤ **Mélange N°5 = 12%**

Matériaux	PVC	Plastifiant DIDP	Craie (CaCO ₃) traité	Stabilisant Ca/Zn	Masse totale
Quantités en (g)	2000	1000	1050	240	4290

A.II. Tableaux des Mélangeage:

Préparation des mélanges au niveau dry blender.

✓ Mélange N°1.

Température °C	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Temps (min: sec)	/	/	0 :36	1 :30	2 :54	4 :14	5 :57	8 :06	11 :06	13 :50	14 :20	14 :46	15 :28
Ampérage	4	4	4-5	4-5	5	5	5	5	5	7	7-8	10	6-7

✓ Mélange N°2.

Température °C	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Temps (min: sec)	/	/	/	0 :43	1 :32	2 :36	4 :11	7 :07	9 :50	12 :47	17 :29	18 :04	19 :00
Ampérage	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	9	7-8

✓ Mélange N°3.

Température °C	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Temps (min: sec)	/	/	0 :43	1 :40	2 :59	4 :52	7 :50	11 :4	16:20	19:29	20:30	21:17	21:19
Ampérage	5	5	5	5	5	5	5	5	5	7-8	8	8	8

✓ Mélange N°4.

Température °C	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Temps (min: sec)	/	/	/	0 :43	1:27	2 :46	4 :58	8 :35	13:09	15:44	16:00	16:59	18:37
Ampérage	/	/	5	5	5	5	5	5	5	9	8	7-8	7

✓ **Mélange N°5.**

Température °C	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Temps (min: sec)	/	/	/	0 :52	1 :35	2 :46	4 :37	8 :53	14:13	18:00	19:25	20:16	21:16
Ampérage	/	/	/	5	5	5	5	5	5	6-7	8-9	9	7

A.III. Tableau d'Extrusion :

Extrusion du mélange au niveau extrudeuse. Tout les mélanges se fait la même extrusion.

	Température °C	Vitesse tour/min	La force Nm/kpm
1 ^{er} Extrusion	160/165/170	50	20

A.IV. Fabrication des plaques : (haut / bas)

❖ **Mélange N°1 et 2 :**

Préchauffage			Moulage			Refroidissement	
Températures (°C)	Pression (MPA)	Temps (min)	Températures (°C)	Pression (MPA)	Temps (min)	Températures (°C)	Temps (min)
(175/178)	0	5	175/177	0	8	(34/48)	18
			175/173	0			
			175/173	50	1		
			173/172	100	1		
			173/172	150	1		
			172/171	200	1		
			171/170	250	1		
			170/169	300	1		

❖ **Mélange N°3 et 4 :**

Préchauffage			Moulage			Refroidissement	
Températures (°C)	Pression (MPA)	Temps (min)	Températures (°C)	Pression (MPA)	Temps (min)	Températures (°C)	Temps (min)
(174/179)	0	5	174/175	0	8	(33/46)	19
			172/174	0			
			172/173	50	1		
			171/172	100	1		
			170/171	150	1		
			169/171	200	1		
			168/170	250	1		
			167/169	300	1		

❖ **Mélange N°5:**

Préchauffage			Moulage			Refroidissement	
Températures (°C)	Pression (MPa)	Temps (min)	Températures (°C)	Pression (MPa)	Temps (min)	Températures (°C)	Temps (min)
(168/172)	0	5	168/172	0	8	(31/41)	20
			164/166	0			
			163/166	50	1		
			163/165	100	1		
			163/166	150	1		
			164/166	200	1		
			165/168	250	1		
			166/170	300	1		

A.V. Tableaux des essais de traction : Comparaison des données avec Spécification :

A.V.I. Avant vieillissement :

• **Mélange N° : 1.**

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)
1	2.23	15.7	302.4
2	2.25	15.3	284.6
3	2.31	14.7	289.3
Médiane		15.3	289.3
Spécification		≥12.50	≥ 150

• **Mélange N° : 2.**

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)
1	2.27	14.9	285.0
2	2.12	16.1	313.1
3	2.30	15.3	280.1
Médiane		15.3	285.0
Spécification		≥12.50	≥ 150

• **Mélange N° : 3.**

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)
1	2.37	14.7	286.9
2	2.27	15.2	273.1
3	2.27	15.3	268.7
Médiane		15.2	286.9
Spécification		≥12.50	≥ 150

• Mélange N° : 4.

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)
1	2.27	15.2	255.4
2	2.33	16.1	290.8
3	2.34	15.5	237.2
Médiane		15.5	255.4
Spécification		≥12.50	≥ 150

• Mélange N° : 5.

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)
1	2.16	15.0	252.9
2	2.11	15.4	260.3
3	2.24	15.3	253.7
Médiane		15.3	253.7
Spécification		≥12.50	≥ 150

A.V.II. Après vieillissement :

• Mélange N° : 1.

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)	Taux de vieillissement (%)	
				δ_M	ϵ_B
1	2.24	15.1	272.1	-0.66	-24.96
2	2.17	15.3	207.5		
3	2.28	14.9	178.1		
Médiane		15.1	207.5		
Spécification		≥12.50	≥ 150		
Taux (± 25%)		-	-		

• Mélange N° : 2.

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)	Taux de vieillissement (%)	
				δ_M	ϵ_B
1	2.23	16.9	270.6	3.9	-17.08
2	2.32	16.2	227.2		
3	2.26	14.9	230.2		
Médiane		16.2	230.2		
Spécification		≥12.50	≥ 150		
Taux (± 25%)		+	-		

Annexe

• Mélange N° : 3.

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)	Taux de vieillissement (%)	
				δ_M	ϵ_B
1	2.42	14.7	249.2	-3.31	-5.97
2	2.25	15.0	236.1		
3	2.39	14.2	293.9		
Médiane		14.7	249.2		
Spécification		≥12.50	≥ 150		
Taux (± 25%)		-	-		

• Mélange N° : 4.

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)	Taux de vieillissement (%)	
				δ_M	ϵ_B
1	2.25	16.5	347.8	0.64	20.34
2	2.29	16.1	340.6		
3	2.3	14.6	254.3		
Médiane		16.1	340.6		
Spécification		≥12.50	≥ 150		
Taux (± 25%)		+	+		

• Mélange N° : 5.

N°	Epaisseur (mm)	Résistance (N/mm ²)	Allongement (%)	Taux de vieillissement (%)	
				δ_M	ϵ_B
1	2.21	15.6	317.3	-5.26	15.06
2	2.42	13.5	294.2		
3	2.27	14.1	271.1		
Médiane		14.1	294.2		
Spécification		≥12.50	≥ 150		
Taux (± 25%)		-	+		

A.VI. Tableaux des pertes de masse :

• **Mélange N° : 1.**

Epaisseur (mm)	Surface (cm ²)	Poids avant (g)	Poids après (g)	Différence de poids (g)	Perte de masse (mg/cm ²)	Médiane (mg/cm ²) ≤ 2.0
2,24	16,592	1,991	1,984	0,006	0,378	0,395
2,17	16,466	1,950	1,943	0,006	0,395	
2,28	16,664	2,046	2,039	0,007	0,408	

• **Mélange N° : 2.**

Epaisseur (mm)	Surface (cm ²)	Poids avant (g)	Poids après (g)	Différence de poids (g)	perte de masse (mg/cm ²)	Médiane (mg/cm ²) ≤ 2.0
2,23	16,574	1,984	1,977	0,007	0,392	0,379
2,32	16,736	2,071	2,065	0,006	0,370	
2,26	16,628	1,987	1,981	0,006	0,379	

• **Mélange N° : 3.**

Epaisseur (mm)	Surface (cm ²)	Poids avant (g)	Poids après (g)	Différence de poids (g)	Perte de masse (mg/cm ²)	Médiane (mg/cm ²) ≤ 2.0
2,42	16,916	2,146	2,139	0,007	0,437	0,403
2,25	16,61	2,017	2,010	0,007	0,397	
2,39	16,862	2,122	2,115	0,007	0,403	

• **Mélange N° : 4.**

Epaisseur (mm)	Surface (cm ²)	Poids avant (g)	Poids après (g)	Différence de poids (g)	perte de masse (mg/cm ²)	Médiane (mg/cm ²) ≤ 2.0
2,25	16,61	2,024	2,017	0,007	0,367	0,336
2,29	16,682	2,024	2,018	0,006	0,336	
2,3	16,7	2,045	2,040	0,005	0,269	

• **Mélange N° : 5.**

Epaisseur (mm)	Surface (cm ²)	Poids avant (g)	Poids après (g)	Différence de poids (g)	perte de masse (mg/cm ²)	Médiane (mg/cm ²) ≤ 2.0
2,21	16,538	1,933	1,927	0,006	0,369	0,402
2,42	16,916	2,140	2,133	0,007	0,402	
2,27	16,646	2,037	2,030	0,007	0,415	

A.VII. Tableau de Stabilité thermique statique :

Les mélanges	1 ^{er} temps (min)	2 ^{ème} temps (min)	Moyenne (min)
N° 1	53	53	53
N° 2	69	73	71
N° 3	91	95	93
N° 4	99	100	99
N° 5	120	128	124

<i>Prescription STABILITE</i>	100 min
-------------------------------	---------

A.VIII. Tableau de Dureté shore A :

Les mélanges	1 ^{er} mesure	2 ^{ème} mesure	3 ^{ème} mesure	Moyenne
N° 1	90.4	90.9	90.7	90.667
N° 2	90.2	90.3	88.9	89.8
N° 3	90.9	90.6	90.9	90.8
N° 4	91.0	90.8	90.1	90.633
N° 5	91.4	91.4	91.3	91.367
