

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

Thème

**L'influence des anti-UV sur les mélanges à base de PVC**

Présentée par :  
Maâche Nardjes & Mouaki Bachiri Abir

**Devant le jury composé de :**

Président : MR.R.CHEBI

Encadreur : M<sup>ELLE</sup>.D.SMAIL

Examineur : M<sup>ME</sup>.C.BOURMEL

Co-encadreur : M<sup>ME</sup>.A.LOUCIF

Promotion Juin 2013

## REMERCIEMENTS

*A Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la santé durant les périodes les plus difficiles.*

*Nous tenons à remercier **Melle.smail dalila** qui a accepté de nous encadrer, ses commentaires et réflexions nous ont permis de trouver des applications intéressantes aux travaux que nous menons. Merci pour l'aide et les conseils qu'elle nous a fournis durant la rédaction de ce mémoire*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de plastique et le Laboratoire de testes mécanique de l'entreprise des industries du câble (ENICAB) de Biskra. Nous souhaiterons donc remercier :*

***M. Amina LOUCIF** chef du laboratoire de l'usine nationale d'industrie du câble de Biskra pour son aide, ses encouragements, Sa gentillesse et sa disponibilité et toutes l'équipe des laboratoires du plastique, de mécanique pour tous ces conseils précieux, son aide lors de nos travaux dans les laboratoires de l'UNICAB.*

*Nous voudrions également exprimer toutes nos reconnaissances aux membres de jury pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'elles nous ont fait pour juger ce travail :*

***MR.R.CHEBI et Mme.C.Bourmel***

*En fin nous adressons de grands remerciements à tous qui nous ont aidé de faire ce travail.*

*A tous, pour tous, merci.*

*DÉDICACE*

*Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation :*

*Mon cher père*

*Ma chère mère*

*Mes chères sœurs*

*Mes Nieces*

*Mes amis proches*

*Toute ma famille*

*Tous mes amis*

*Et en fin mon chère binome*

*Toute la promotion 2013.*

*N.A.R.D.J.E.S*

## *DÉDICACE*

*Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation :*

*Mon cher père .*

*Ma chère mère .*

*Mes chers frères : Abdelatif ; Hathem ; Mouhamed Lamine .*

*Mes chères sœurs : Dalal ; Nadja .*

*Mes Nièces : Merieme ; Rafif .*

*A Zinou pour son soutien moral .*

*Mes amis proches : Layla ; Fatima zahra .*

*Toute ma famille .*

*Tous mes amis .*

*Et en fin mon chère binome : Nardjes*

*Toute la promotion de master de génie chimique 2013.*

*Abir*

## *Résumé*

Le thème étudié est proposé par l'UNICAB de Biskra . Cette étude avait comme objectif l'obtention d'un matériau à base de PVC coloré(un matériau sans couleur noir). La couleur noir est certainement liée au noir de carbone qui est un additif important dans les mélanges a base de PVC. Le noir de carbone doit etre remplacer par un anti UV qui a pour fonction protéger le PVC.

Différentes formulations ont été préparées avec la résine PVC comme matière de base avec l'addition d'un anti UV. Les échantillons ont subit différentes étapes de préparation : extrusion, pressage et découpage. Ces échantillons ont été analysées à l'aide des tests mécaniques (traction, dureté Shore, perte de masse), et aussi à l'aide des tests thermiques (stabilité thermique).

Les résultats obtenus ont montrées clairement que l'anti UV à joué un rôle en amélioration son stabilité thermique, perte de masse.

Alors l'anti UV est un additif qui apporter quelques améliorations des propriétés de PVC mais ceci est réalisable à un certain pourcentage (1% à 2%).

**Mots clés :** PVC , anti UV, dégradation, photostabilisation.

*Table de matiere*

**Sommaire :**

<i>Introduction Générale.....</i>	<i>I</i>
<b><i>Chapitre. I polychlorure de vinyle PVC</i></b>	
I.1 Définition.....	01
I.2 Préparation du polychlorure de vinyle PVC.....	02
I.2.1 Synthèse de monomère.....	02
I.2.2 Polymérisation.....	03
I.3 Formulation du PVC.....	05
I.3.1 Additifs.....	05
I.3.1.1 stabilisants.....	06
I.3.1.2 plastifiants.....	07
I.3.1.3 pigments.....	08
I.3.1.4 charges.....	08
I.3.1.5 lubrifiants.....	09
I.3.1.6 Ignifugeants.....	09
I.4 Mise en œuvre.....	10
I.4.1 Extrusion.....	10
I.4.2 Calandrage.....	10
I.5 Propriétés du PVC.....	10
I.5.1 Propriétés physiques.....	10
I.5.2 Propriétés mécaniques.....	11
I.5.3 Propriétés chimiques.....	12
I.5.4 Propriétés électriques.....	12
I.5.5 Propriétés thermiques.....	12
I.5.6 Propriétés dimensionnelles.....	13
I.5.7 comportement au feu.....	13
I.5.8 Propriétés du fluage.....	13
I.5.9 Propriétés ignifuges.....	14
I.Avantages et inconvénients du PVC.....	15
I.6.1 Avantages du PVC.....	15
I.6.2 Inconvénients du PVC.....	16
I.7 Application du PVC.....	16

I.8 PVC et l'environnement.....	17
<b><i>Chapitre. II Photostabilisation des polymères</i></b>	
II.1 Introduction.....	18
II.2 Les radiations solaires (la lumière UV).....	18
II.3 Les différents types de rayonnement UV.....	19
II.4 Facteurs influant la lumière UV.....	19
II.5 Les applications de la lumière UV.....	20
II.6 Effet du rayonnement UV sur les polymères.....	20
II.6.1 Mécanismes de la dégradation par UV.....	20
II.6.2 Stratégie de protection contre la dégradation UV.....	22
II.6.2.1 Additifs anti-ultraviolet (Absorbeurs UV).....	24
II.6.2.1.1 Généralités.....	24
II.6.2.1.2 Absorbeurs UV organique.....	25
II.6.2.1.3 Absorbeurs UV minéral.....	27
II.6.2.1.4 Quenchers.....	28
II.6.2.1.5 Capteurs de radicaux.....	28
<b><i>Chapitre .III Méthodologie expérimentale</i></b>	
III.1 Types de matériaux.....	31
III .1.1 Résine.....	31
III.1.2 Additifs.....	32
III.1.2.1 Charge CaCO <sub>3</sub> .....	31
III.1.2.2 Plastifiant.....	32
III.1.2.3 Stabilisant.....	33
III.1.2.4 Noir du fumé.....	33
III.1.2.5 Anti- UV.....	34
III.2 Méthodologie.....	35
III.3 Préparation des mélanges.....	36
III.3.1 Préparation de Dry-blend.....	36
III.3.2 Extrusion.....	36
III.3.3 Préparation des plaques.....	36
III.4 Caractérisations des mélanges.....	37
III.4.1 Etude de vieillissement.....	37
III.4.2 Etude mécanique.....	37

III.4.2.1 Test de traction.....	37
III.4.2.2 Dureté shore A.....	39
III.4.3 Etude thermique.....	39
III.4.3.1 Stabilité thermique.....	39
III.4.3.2 Perte de masse.....	39
III.4.4 Taux de Vieillessement.....	40

***Chapitre .IV Interprétation des Résultats***

IV.1 Propriétés mécaniques.....	41
IV.1.1 Test de traction.....	41
IV.1.2 Dureté shore A.....	43
IV.2 Propriétés thermique.....	44
IV.2.1 Stabilité thermique.....	44
IV.2.2 Perte de masse.....	45
IV.3 Taux du vieillissement.....	46
<b><i>Conclusion Générale.....</i></b>	<b>48</b>

***Référence Bibliographe***

***Annexes***

## Listes des figures

<i>N°</i>	<i>Figure</i>	<i>Page</i>
<b>I.1</b>	<i>Schéma de production du PVC</i>	<b>01</b>
<b>I.2</b>	<i>La formule générale de PVC</i>	<b>02</b>
<b>I.3</b>	<i>Etapas de synthèse de VCM monomère</i>	<b>03</b>
<b>I.4</b>	<i>Le polymère de base du PVC</i>	<b>03</b>
<b>I.5</b>	<i>Comportement au fluage de différents polymères</i>	<b>13</b>
<b>I.6</b>	<i>Variation de l'indice d'Oxygène de plusieurs polymères</i>	<b>14</b>
<b>II.1</b>	<i>Le spectre des ondes électromagnétiques</i>	<b>18</b>
<b>II.2</b>	<i>Mécanisme de photooxydation des polymères</i>	<b>21</b>
<b>II.3</b>	<i>Mécanisme de photodégradation et modes d'action de stabilisation</i>	<b>24</b>
<b>II.4</b>	<i>Mécanisme d'action des Hydroxybenzophénones</i>	<b>26</b>
<b>II.5</b>	<i>Mécanisme d'action des Benzotriazoles</i>	<b>26</b>
<b>II.6</b>	<i>Mécanisme cyclique d'inhibition radicalaire des amines à empêchement stérique AES</i>	<b>29</b>
<b>III.1</b>	<i>Organigramme du protocole expérimental</i>	<b>35</b>
<b>III.2</b>	<i>Eprouvette altère pour le test de traction selon la norme ASTM VE 501</i>	<b>38</b>
<b>III.3</b>	<i>Procédure de la stabilité thermique</i>	<b>39</b>
<b>IV.1</b>	<i>Variation de la résistance à la rupture en fonction du % de l'anti-UV</i>	<b>42</b>
<b>IV.2</b>	<i>Variation de l'allongement à la rupture en fonction du % de l'anti-UV</i>	<b>42</b>
<b>IV.3</b>	<i>Variation de la dureté en fonction du % de l'anti-UV</i>	<b>43</b>
<b>IV.4</b>	<i>Variation de stabilité thermique en fonction du % de l'anti-UV</i>	<b>44</b>
<b>IV.5</b>	<i>Variation de la perte de masse en fonction du % de l'anti-UV</i>	<b>45</b>
<b>IV.6</b>	<i>Variation de Taux du vieillissement de résistance en fonction du % de l'anti-UV</i>	<b>46</b>
<b>IV.7</b>	<i>Variation de Taux de vieillissement de l'allongement en fonction du % de l'anti-UV</i>	<b>47</b>

## Listes des Tableaux

N°	Tableau	Page
I.1	Types de plastifiants, leurs abréviations et leurs effet plastifiant	08
I.2	Les différentes charges utilisées dans les polymères	09
I.3	Les différentes propriétés mécaniques du PVC rigide et souple	11
II.1	Propriétés des rayonnements UVA, UVB et UVC	19
II.2	Energie de dissociation nécessaire et le seuil de longueur d'onde en dessous duquel la liaison correspondante casse	22
II.3	Principaux agents anti-UV commercialisés	30
III.1	Caractéristique de la résine PVC.S.70	31
III.2	Caractéristiques de la carbonate de calcium $\text{CaCO}_3$	32
III.3	Caractéristiques du plastifiant DIDP	33
III.4	Caractéristiques du Noir de Carbone	34
III.5	Caractéristiques de l'anti-UV	34
III.6	Composition des mélanges	36

## *Abreviations*

---

**PVC** : *Poly Chlorure de Vinyle*

**NaCl** : *Sel*

**EDC** : *Déchloréthane*

**HCl** : *Chlorure d'hydrogène*

**CVM** : *Chlorure de Vinyl Monomère*

**DINP** : *Di-Iso-Nonyl Phtalate*

**DID** : *Di-Iso-Decyl Phtalate*

**DOP** : *Di-Octy-Phtalate*

**DEHP** : *Di-Ehtylhexyl-Phtalate*

**PE** : *Polyéthylène*

**PP** : *Polypropélène*

**UV** : *Rayonnement Ultra Violets*

**CIE** : *Commission Internationale de L'Eclairage*

**POOH** : *Hydroperoxydes*

**P<sup>•</sup>, POO** : *Radicaux Macromoloculaires*

**HALS** : *Hindered Amine Light Stabizer*

**AES** : *Amines à Empêchement Sterique*

**TiO<sub>2</sub>** : *Dioxyde de Titane*

**ZnO** : *Oxyde de Zinc*

---

# *INTRODUCTION GENERALE*

## *Introduction Générale*

Les matériaux polymères sont employés de nos jours dans un nombre important d'applications, notamment du fait de la grande diversité de fonctionnalités qu'ils peuvent offrir. En contrepartie, bon nombre de ces matériaux sont particulièrement sensibles à leur environnement depuis l'étape de mise en œuvre jusqu'à leur fin de vie. Loin d'être inertes ils vivent et évoluent en fonction de leurs propriétés et résistance intrinsèque mais également suivant l'usage que l'on en fait. C'est pourquoi des efforts continus sont fournis afin d'optimiser la durée de vie de ces matériaux en tentant de combler leur faiblesses et de les adapter au mieux à l'application qui leur est destinée. [1]

La plupart des polymères commercialisés (polymères fluorés et matières thermodurcissables très chargés mis à part) ne peuvent être exposés sans protection au rayonnement ultraviolet solaire. La dégradation qui s'ensuit est due à l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents soit dans le polymère (structure propre ou irrégularité structurale), soit dans des impuretés. Il en résulte des scissions et la formation de radicaux libres qui induisent des mécanismes semblables à ceux d'oxydation en présence de l'oxygène de l'air. La photoprotection peut être assurée par : des absorbeurs UV, des quenchers, des inhibiteurs radicalaires des pigments, des revêtements stables (cas des polyesters insaturés). Leur fonction est de protéger le matériau des rayons UV qui sont les plus énergétiques du spectre du rayonnement solaire. [2]

Dans ce contexte s'inscrit notre travail qui a pour but l'étude de l'effet d'un anti-UV sur les mélanges à base de PVC afin d'améliorer ses propriétés.

Le mémoire comporte plusieurs parties rétablies comme suit :

Le 1<sup>er</sup> chapitre aborde des notions de base sur le polychlorure de vinyle.

Le 2<sup>ème</sup> chapitre est consacré à l'étude de la Photostabilisation des polymères.

Le 3<sup>ème</sup> chapitre décrit la méthodologie expérimentale : type de matériaux et les additifs utilisés, préparations de différentes formulations, étude de la stabilité thermique, les propriétés mécaniques, la dureté shore, la résistance à la pénétration, la perte de masse.

Le 4<sup>ème</sup> chapitre présente les résultats ainsi que leur discussion.

ET on termine par conclusion générale.

*CHAPITRE I*  
*POLYCHLORURE DE VINYLE*  
*PVC*

## I. Polychlorure de vinyle PVC

### I.1 Définition

Le PVC (polychlorure de vinyle ou chlorure de polyvinyle) est fabriqué depuis plus de 50 ans et fait partie des polymères synthétiques les plus anciens. Le PVC existe sous forme rigide et souple. Les matières premières intervenant dans la fabrication de PVC sont le pétrole et le sel (NaCl). On obtient des éthylènes par craquage thermique du pétrole après une première transformation donnant lieu à du naphta. Le chlore s'obtient à partir du sel par voie électrochimique (électrolyse) (Figure I.1)[ 3 ] .

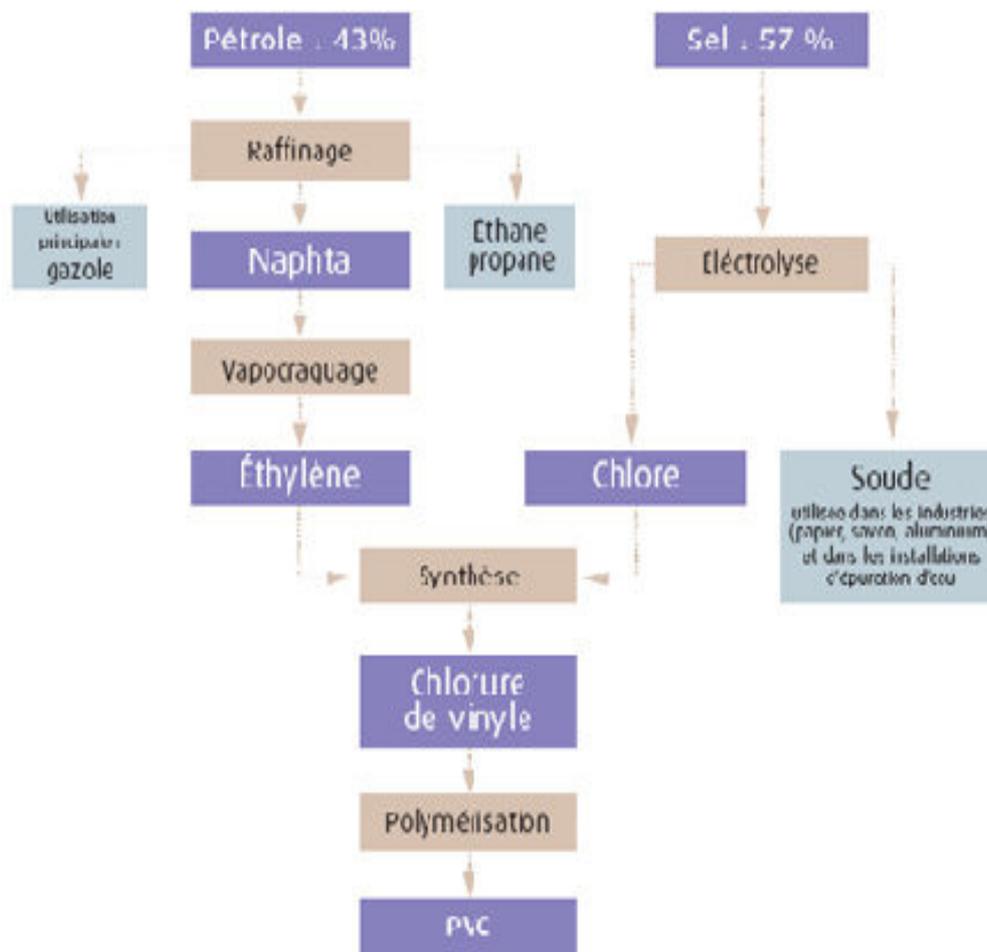


Figure I.1 : Schéma de production du PVC[ 4 ] .

Comme tous les polymères, le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères qui est le chlorure de vinyle monomère ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ) [5].

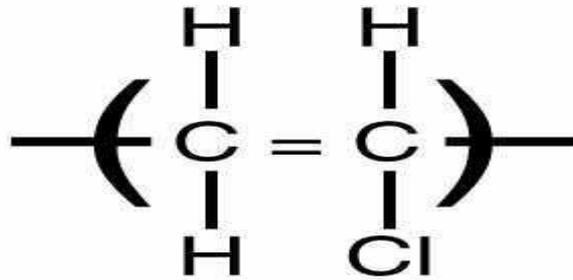


Figure I.2 : La formule générale de PVC [ 5 ]

C'est un matériau synthétique composé essentiellement de carbone, d'hydrogène et de chlore [ 6 ].

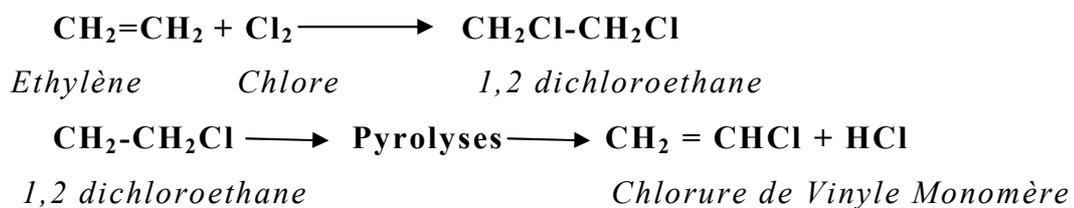
On retrouve le PVC dans diverses gammes de produits allant de matériels médicaux tels que tuyaux médicaux et sacs de sang à des chaussures, en passant par des câbles électriques, des emballages, des produits papier, et des jouets[ 5 ].

## I.2 Préparation du polychlorure de vinyle PVC

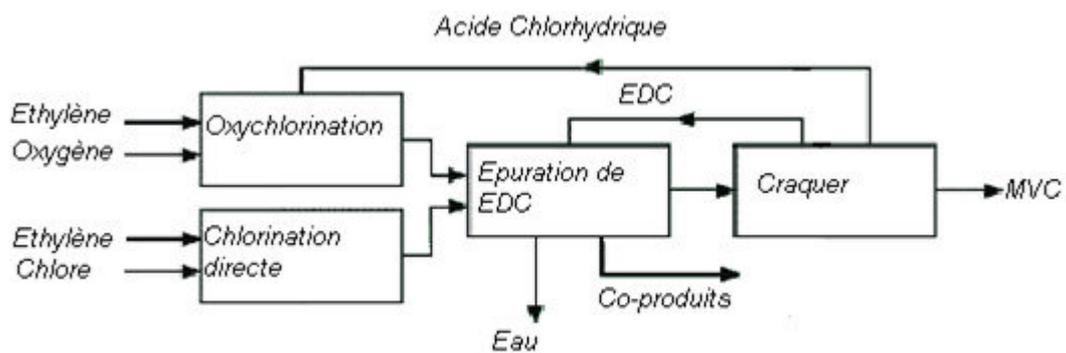
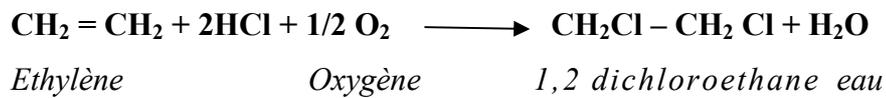
### I .2.1 Synthèse de monomère

La production du chlorure de vinyle monomère, l'élément structural du PVC, se fait en deux étapes. Dans une première étape, l'éthylène et le chlore ou le chlorure d'hydrogène sont combinés par chloration directe ou oxychloration au dichloroéthane (EDC)(figure I.3). Ce dichloroéthane est ensuite craqué en chlorure de vinyle monomère et en chlorure d'hydrogène (HCl). Le chlorure d'hydrogène est recyclé dans le processus d'oxychloration. Les étapes de synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM) sont les suivantes [7] :

#### ➤ Chloration directe



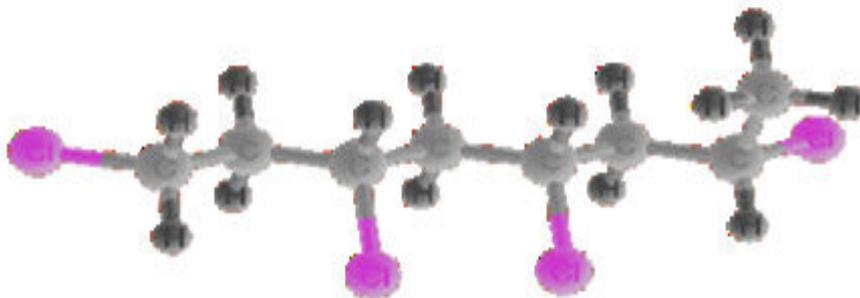
### ➤ Oxychloration



**Figure I.3:** Etapes de synthèse de VCM monomère [7].

### I.2.2 Polymérisation

C'est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur [8].



**Figure I.4 :** Le polymère de base du PVC [5].

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du chlorure de vinyle monomère :

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

### ■ Polymérisation en suspension

Le système réactionnel (monomère + initiateur organon-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau + colloïde protecteur). Le produit de polymérisation est un polychlorure de vinyle sous forme de grains de diamètre moyen qui varie entre 120 à 150  $\mu\text{m}$  en suspension dans l'eau (slurry) [8].

Le polychlorure de vinyle (PVC) est séparé de l'eau, par filtration ou décantation, puis séché et tamisé après bien sûr récupération du monomère non transformé [8].

### ■ Polymérisation en masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant. Un initiateur organo-soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation selon les deux étapes suivantes [8]:

- une étape de pré-polymérisation où environ 10 % du monomère est polymérisé dans des conditions spécifiques pour former des grains de caractéristiques morphologiques définies ;
- une étape de polymérisation au cours de laquelle les grains de « semence » sont transférés dans le réacteur principal, ce dernier contient le monomère et l'initiateur ; la polymérisation se poursuit par croissance des grains initiaux [8].

Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. Il se présente sous forme de grains de 120 à 150  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen [5].

Les performances des résines obtenues par le procédé en masse sont en général voisines de celles des résines fabriquées par le procédé en suspension [8].

### ■ Polymérisation en émulsion

La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs du type savon. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des micelles (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin) [9].

Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  appelée latex [9].

Après passage dans des sècheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (cénosphères) de faible diamètre (10 à 100  $\mu\text{m}$ ) qui peuvent être classifiées et broyées [9].

### ■ Polymérisation en microsuspension

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organosoluble, préparée à froid par un moyen mécanique puissant, est polymérisée à chaud sous agitation lente [8].

On obtient alors un latex constitué de particules sphériques de taille comprise entre 0,2 et 4  $\mu\text{m}$  qui subissent ensuite un traitement et un séchage semblables à ceux du procédé de polymérisation en émulsion [8].

## I.3 Formulation du PVC

Le poly chlorure de vinyle (PVC) n'est généralement jamais utilisé dans sa forme vierge, il nécessite l'addition d'un certain nombre d'additifs pour permettre un traitement facile sur un large éventail d'équipement de transformation des matières plastiques. Le contrôle des diverses propriétés (par compoundage avec ces additifs) donne un avantage unique polyvalent pour le PVC en tant que matériau et permet une gamme illimitée des usages d'application. Typiquement ces additifs améliorent certaines propriétés telles que la flexibilité, la résistance aux intempéries, la réduction des coûts, dureté de surface, la couleur, la densité.....etc[10].

### I.3.1 Additifs

On appelle adjuvants ou additifs les substances mélangées physiquement aux polymères, destinées à modifier ou améliorer leur comportement en machine de transformation, ou bien les propriétés d'usage des matériaux finis [11].

Les adjuvants peuvent être des composés organiques, organométalliques, souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, utilisés en faible concentration [11].

Les principaux additifs utilisés dans la transformation du PVC sont :

➤ **le produit fini**

- charges renforçantes permettant parfois d'alléger la pièce;
- charge bon marché pour abaisser le coût;
- charges ignifugeantes;
- charge conductrices et anti-statiques;
- colorants, pigments;
- agents anti-UV;
- agent anti-retrait.

➤ **la mise en œuvre**

- système de catalyse comprenant les durcisseurs, inhibiteurs, catalyseurs, stabilisants thermiques et anti-oxydants;
- lubrifiants pour faciliter le façonnage;
- agents démoulant pour réduire la tendance de la résine à coller à la surface des outillages;
- agents de fluage;
- agents thixotropes pour abaisser la viscosité de la résine.

### **I.3.1.1 Stabilisants**

Exposées à des températures élevées, à des produits chimiques oxydants ou aux rayons UV, les matières plastiques risquent de s'abîmer et de se dégrader. Les stabilisants font en sorte que les matières plastiques restent stables mêmes dans ces conditions. Le choix du stabilisant dépend de l'application ainsi que des exigences techniques auxquelles le produit doit répondre, de la législation et du prix de revient. Il existe en principe deux sortes de stabilisants, à savoir les stabilisants primaires et les co-stabilisants [12].

Les stabilisants primaires les plus fréquents sont des dérivés du plomb, du calcium, de l'étain ou du zinc. Autrefois, on utilisait également le cadmium mais celui-ci a été remplacé en raison de sa toxicité. A l'heure actuelle, on utilise également des stabilisants organiques dans certaines applications. Les co-stabilisants augmentent encore davantage la stabilité du PVC.

Les stabilisants sont immobilisés dans le PVC et ne se dégagent pas sous l'effet des intempéries [5].

### I.3.1.2 Plastifiants

Le PVC est par nature un matériau rigide. L'ajout de plastifiants permet de le rendre flexible. On obtient ainsi du PVC souple dont le champ d'application est très large : emballages, câbles, tuyaux d'arrosage, jouets,... Par ailleurs, des plastifiants sont également utilisés dans des applications comme les peintures, les produits en caoutchouc et certains cosmétiques [12].

Les plastifiants les plus utilisés dans le PVC sont des esters organiques à haut point d'ébullition comme les phtalates, les adipates et les organophosphates. Ceux qui sont de loin les plus utilisés sont : le DINP (di-iso-nonyl phtalate), le DIDP (di-iso-decyl phtalate) et le DEHP (di-éthylhexyl phtalate), mieux connu sous le nom de DOP (dioctylphtalate). En raison de son application étendue, il s'agit d'une des substances chimiques ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études. Les phtalates sont notamment utilisés dans le PVC destiné aux emballages alimentaires et au matériel médical [13].

Les phtalates ne se dégagent du PVC qu'en faible quantité et se désagrègent facilement dans la nature [12].

Voici, dans ce tableau, la désignation des plastifiants les plus couramment rencontrés :

**Tableau I.1 : types de plastifiants, leurs abréviations et leurs effets plastifiant [14]**

plastifiants	abréviation	effet plastifiant	perte par évaporation
phtalate dibutyle	DBP	++++	++++
phtalate dioctyle	DIOP	+++	+++
phtalate didécyle	DIDP	++	+
adipate dioctyle	DIOA	++++	+++
sebaçate dioctyle	DOS	+++	++
phosphate trioctyle	TCP	+	+
polyesters aliphatiques	*	+	0
paraffines chlorées	*	- (1)	0

(1) Les paraffines chlorées sont des plastifiants secondaires toujours utilisées en combinaison avec un plastifiant primaire, par exemple DIOP.

### I.3.1.3 Pigments

Grâce à l'ajout de pigments, on peut obtenir des matières plastiques dans pratiquement tous les coloris. Beaucoup de pigments traditionnels pour matières plastiques contiennent du chrome et du plomb mais on utilise également des colorants organiques. Certains pigments sont toxiques (surtout ceux contenant des métaux lourds) et leur utilisation est dès lors réglementée dans la législation nationale et internationale [15].

Ils ne se dégagent pas du PVC en cas d'utilisation normale ou sous l'action des conditions atmosphériques [5].

### I.3.1.4 Charges

Les charges sont utilisées pour réduire le prix de revient du PVC, augmenter sa résistance au feu et renforcer certaines propriétés physiques. Les charges les plus utilisées sont regroupées dans le tableau I.2. Ces charges ne présentent aucun danger pour la santé et l'environnement [12].

**Tableau I.2 : les différentes charges utilisées dans les polymères [14]**

<b>matière</b>	<b>forme</b>
- Amiante	- Billes, sphères, grain
- Bore	- Copeaux
- Carbone	- Poudre, mélange sec
- Argile	- Fibre
- Verre	- Moulu, broyé
- Craie (CaCO <sub>3</sub> )	- Trichite
- Cellulose	- Tricot
- Minéral <sup>1</sup> , métal <sup>1</sup>	- Couche
- Mica	- Mat (épais)
- Silice	- Non tissé
- Aramide	- Papier
- Synthétique <sup>1</sup> , organique	- Stratifil
- Talc	- Paillettes
- Bois	- Mèches
- Non spécifiée	- Placage
- Autres	- Tissu
	- Non spécifiée
	- Fils
	- Autres

### **I. 3.1.5 Lubrifiants**

Les 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 [12].

### **I. 3.1 6 Ignifugeants**

Le PVC rigide est ignifuge par nature. Des ignifugeants sont souvent ajoutés au PVC souple étant donné que l'ajout de plastifiants augmente son inflammabilité [12]. Bien que la résistance au feu du PVC soit en général plus élevée que celle d'autres matières plastiques, l'ajout de certains ignifugeants comme les oxydes de métal peut encore augmenter cette résistance [12].

L'ajout de ces oxydes de métal est source de préoccupation étant donné que cela augmente l'émanation de gaz toxiques en cas d'incendie. D'un autre côté, cela augmente la résistance au feu et cela permet d'avoir plus de temps pour s'échapper [5].

## **I.4 Mise en œuvre**

En fonction du produit fini à confectionner, différents procédés de transformation peuvent être appliqués. Les principaux sont :

- l'extrusion;
- le calandrage;
- l'injection;
- le moulage par soufflage;
- le moulage par rotation.

On va décrire que l'extrusion et le procédé de calandrage

### **I.4.1 Extrusion**

Le processus d'extrusion est principalement utilisé pour la transformation en applications de PVC rigide, à savoir les tuyaux et les profilés pour fenêtres et portes. Ce procédé est également utilisé pour fabriquer des compounds (PVC mélangés aux additifs souhaités). Le matériau est versé dans l'extrudeuse par un entonnoir. La vis de l'extrudeuse transporte, comprime et ramollit le matériau qui passe ensuite dans une forme. Par la suite, le produit est calibré et refroidi pour être ensuite scié sur mesure [16].

### **I.4.2 Calandrage**

Une calandre est un ensemble de cylindres chauffés. Le PVC préchauffé (dry-blend ou compound) est laminé entre ces cylindres jusqu'à former une feuille continue qui sera refroidie, coupée sur mesure et enroulée [16].

## **I.5 Propriétés de PVC**

### **I.5.1 Propriétés physiques**

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

La masse volumique du PVC est de l'ordre de  $1.38\text{g/cm}^3$ . Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau. Sa masse moléculaire moyenne du PVC est généralement donnée par la «valeur K». Lorsque la valeur K augmente, la résilience, la stabilité dimensionnelle à chaud et la résistance au fluage augmentent alors que la transformation devient plus difficile [17].

- la température de la fusion de PVC est  $>180\text{ }^\circ\text{C}$  ;
- la température d'auto-inflammation  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ;
- limites d'explosivité dans l'air inférieur à  $60\text{ g/m}^3$  ;
- résistance à l'abrasion ;
- résistance aux charges extérieures (profondeur, charges roulantes) ;
- taux de fluage faible ;
- excellent comportement au feu (M1, BdS3d0, NF Me) ;
- tenue à la pression ;
- étanchéité.

### **I.5.2 Propriétés mécaniques**

Le tableau I.3 rassemble les différentes propriétés mécaniques du PVC [5]

Tableau I.3 : Les différentes propriétés mécaniques du PVC rigide et souple [5]

Propriétés	Unité	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	1.38	1.3-1.7
Contrainte à la rupture	MPa	50	10-20
Allongement à la rupture	%	10-50	200 à 500
Résistance à la flexion	MPa	70-80	—
Module de traction	MPa	2400	—
Module de flexion	MPa	2000	—
Résilience	J/m	50-200	—
Dureté shore D	—	70-84	20-40

### I. 5. 3 Propriétés chimiques

➤ **Résistance aux agents chimiques** : Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à un nombre important de produits chimique, une gamme étendue d'application où cette qualité revêt une importance primordiale [18].

Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés) [18].

➤ **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[18].

- résistance à la corrosion et aux divers agents atmosphériques ;
- inertie chimique vis-à-vis des principaux fluides transportés ;
- excellente résistance chimique (H<sub>2</sub>S, dioxyde de chlore).

### I. 5. 4 Propriétés électriques

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence [19].

### I. 5. 5 Propriétés thermiques

- **Conductivité thermique** : Elle est de l'ordre de  $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- **Capacité thermique massique** : Elle est d'environ  $1\,046 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- **Pouvoir calorifique** : Il est de  $17 \text{ kJ/kg}$  environ, pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.
- **Coefficient de dilatation linéique** : Il est d'environ  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour les PVC non plastifiés et moins significatif pour les PVC plastifiés.
- **Température de ramollissement Vicat** : La température de ramollissement Vicat pour les PVC non plastifiés se situe entre  $65$  et  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour des mélanges de PVC et de PVC chloré, elle peut atteindre des valeurs supérieures à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- **Température de fléchissement sous charge** : Elle ne s'applique qu'aux PVC non plastifiés. Elle varie de  $55$  à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  selon les formulations et peut atteindre  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  pour celles contenant du PVC chloré [20].

### I. 5. 6 Propriétés dimensionnelles

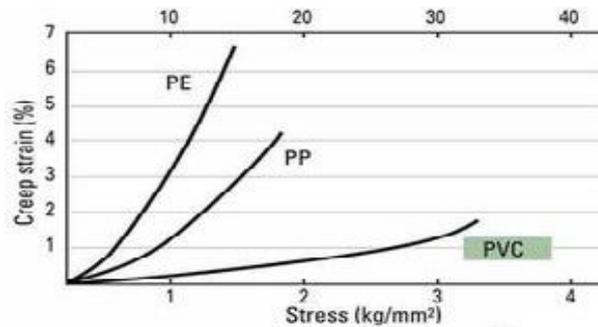
Le PVC présente une bonne stabilité dimensionnelle et un retrait limité dû à sa structure amorphe [21].

### I. 5. 7 Comportement au feu

Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto extinguable. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement [20].

### I. 5.8 Propriétés de fluage

Produits en plastique sont dit pour montrer un «comportement au fluage», où le produit est déformé à la température ambiante au cours du temps, lorsqu'une force externe est appliquée en continu [22].



**Figure I.5 :** Comportement au fluage de différents polymères [22].

Le phénomène est également connu comme l'écoulement à froid. Pour les matières plastiques sont utilisées pour des applications de construction ou industriels, l'écoulement à froid est un point particulièrement important à prendre en considération. Dans des conditions normales d'environnement, les produits en PVC rigide montrent très peu de fluage et sont supérieurs en comparaison avec les autres produits en plastique tels que le PE ou PP. Par conséquent, le PVC est utilisé à l'intérieur de divers matériaux de construction et extérieurs (par exemple, les conduits, panneaux, cadres de fenêtres et terrasses) et électriques ou des pièces de machine [22].

### I.6.9 Propriétés ignifuges

Le PVC est un plastique intrinsèquement résistant au feu, à la seule exception parmi les matières plastiques d'usage général, car il contient plus de 50% de chlore. Lorsque les produits en PVC sont brûlés, le gaz chlorure d'hydrogène résultant du craquage thermique ralentit la réaction de combustion continue et empêche la combustion par les progrès éloigner la surface du produit à partir de PVC en oxygène dans l'air. Le gaz est également détectable par son - très désagréable - odeurs à des concentrations bien inférieures à celles qui pourraient être nuisibles à la santé. Cette fonction permet la détection précoce d'un incendie. D'autres avantages du PVC sont qu'il dégage moins de chaleur que l'autre plastique combustion - contribue donc moins d'entretien et la propagation du feu - et ne produit pas ou très peu de gouttes enflammées ou des débris. Brûler des rendements en PVC d'une structure élargie carbonaceous généralement appelé «intumescence. Cette structure forme une barrière thermique protégeant les parties sous-jacentes. Dans certains cas, tels que les tuyaux, le PVC

peut même empêcher la propagation du feu en bloquant les orifices à travers les murs ou les planchers.

Materials	Oxygen index
Polytetrafluoroethylene	95.0
PVC	45~49
PC	26~28
Nylon 66	24~29
PET	20.0
PS	17.6~18.3
PP	17.4
PE	17.4

↑ Self-extinguishing plastics

**Figure I.6:** Variation de l'indice d'Oxygène de plusieurs polymères[23].

Depuis le PVC est très résistant au feu, il est largement utilisé dans les matériaux de construction extérieurs tels que les profilés de fenêtres, panneaux de bardage ou de matériaux de construction intérieurs, tels que les revêtements muraux et revêtements de sol. Il est également utilisé dans les installations industrielles comme les réservoirs, les conduites, les bandes de joint, ou pour des panneaux de signalisation, panneaux en carton ondulé, et des revêtements de câbles. Il peut y avoir plusieurs façons d'évaluer les propriétés ignifuges, mais l'indice d'oxygène peut être utilisé pour l'évaluation avec une précision relativement élevée et la reproductibilité des résultats. Elle représente la concentration minimale d'oxygène requise pour la pièce d'essai pour continuer à brûler du gaz mélangé d'oxygène et d'azote. Lorsque la valeur est plus élevée, la propriété ignifuge est plus élevée. Puisque la concentration d'oxygène dans l'air est de 21%, une matière plastique avec un indice d'oxygène supérieur à 22 a la propriété d'auto-extinction, tandis qu'une matière plastique ayant un indice d'oxygène inférieur à 21 est inflammable [23].

Propriétés de résistance au feu peut également être accordée aux matières plastiques oléfiniques tels que le PE et PP par traitement de réticulation ou en ajoutant de grandes quantités de produits ignifuges, mais il serait difficile pour ces plastiques de rivaliser avec la polyvalence des produits en PVC flexibles dont la douceur peut être contrôlée facilement et qui peut être facilement recyclée [23].

## I.6 Avantages et Inconvénients du PVC

### I.6.1 Avantages du PVC

Le PVC est un matériau reconnu pour ses multiples avantages : inaltérable, robuste, isolant, il ne nécessite aucun entretien. Recyclable, il est parfaitement écologique pour un meilleur respect de l'environnement [24].

Le **PVC** est un matériau donc qui offre de multiples avantages :

- Résistant aux intempéries, à l'usure du temps, aux flammes et à la plupart des agents agressifs
- Imputrescible
- Insensible aux variations climatiques (contrairement à l'aluminium ou au bois)
- Bon isolant électrique, thermique et phonique
- Etanche aux gaz et aux liquides
- Léger
- Malléable, le **PVC** se plie à toutes les contraintes
- Choix important de couleurs, motifs et finitions (imitation d'autres matériaux comme le bois, la pierre, le marbre, le béton, etc.)
- Economique (moins cher que l'acier, le bois ou l'aluminium)
- Facile à entretenir
- Difficilement inflammable
- 100% recyclable

Autre **avantage** du **PVC**, n'étant pas un conducteur thermique, il supprime les phénomènes de condensation sur les vitres.

### I.6.2 Inconvénients du PVC

A côté de ses nombreux **avantages**, le **PVC** présente quelques **inconvénients** :

- Peu résistant aux UV, le **PVC** vieillit mal (jaunissement avec le temps)
- Toxique en cas d'incendie ou de combustion (contient de l'acide chlorhydrique)
- Non biodégradable
- Aspect plastique des produits d'imitation (bois, marbre, etc.)
- Peu résistant à l'usure en tant que revêtement de sol [25].

## I.7 Application du PVC

Le polychlorure de vinyle trouve aujourd'hui de nombreuses utilisations dans l'industrie on distingue principalement trois types de matériaux :

- ✚ **Le PVC rigide**, lisse et dur, utilisé pour fabriquer les tuyaux de canalisation, les garnitures et habillages
- ✚ **Le PVC souple** qui sert à recouvrir les manches de pinces et les câbles ou à fabriquer des plafonds tendus des imperméables et des rideaux de douche
- ✚ **Les films de PVC** plastifié utilisés pour le marquage publicitaire ou comme emballage sous forme de film étirable. [26]

Secteur médical Au cours des 50 dernières années, le secteur médical a acquis une expérience impressionnante avec le PVC. Plus de 25 % du matériel médical en matière plastique est fabriqué en PVC. [27]

Les canalisations en PVC font partie de notre environnement depuis de très nombreuses années. Matériau résistant, léger et étanche, le PVC a permis de réaliser des produits de qualité, particulièrement adaptés pour la réalisation de réseaux destinés aux applications [27]:

- Adduction et distribution d'eau ;
- Evacuation ;
- Assainissement ;
- Irrigation enterrée ;
- Gaines et Fourreaux.

## I.8 Le PVC et l'environnement

La préservation de l'environnement est l'une des priorités de notre société. Chacun porte une lourde responsabilité dans ce domaine, donc aussi l'industrie des matières plastiques. Il est dès lors normal que les aspects environnementaux des matières plastiques, telles que le PVC, exigent l'attention nécessaire [28].

Les matériaux respectant l'environnement sont ceux qui exercent la charge la plus réduite possible sur l'environnement pendant l'intégralité de leur cycle de vie. Cet aspect

ressort du dénominateur commun "construction durable". L'industrie des matières plastiques collabore activement dans ce domaine en utilisant par exemple des stabilisateurs exempts de plomb et en procédant au recyclage du PVC [28]

Le PVC n'offre pas seulement une résistance élevée aux influences atmosphériques, mais également aux agressions chimiques et à la corrosion et ce matériau se prête dès lors extrêmement bien aux applications extérieures, où la durabilité revêt une importance considérable. De nombreuses études démontrent enfin qu'en termes de choix des matériaux, il n'existe aucun vainqueur évident d'un point de vue écologique et que le PVC est sur un pied d'égalité avec les autres matériaux, ceci contrairement à de nombreux à-priori [29]

*CHAPITRE II*  
*PHOTOS STABILISANT ANTI -UV*

## II. Photostabilisation des polymères

### II.1 Introduction

Les polymères sont des matériaux synthétiques utilisés dans les applications les plus diverses de la vie quotidienne. Si les caractéristiques intrinsèques de ces polymères leur permettent de prendre toutes les formes et d'être utilisés dans de multiples applications, ils sont par ailleurs plus ou moins facilement dégradables pendant leur mise en forme et/ou pendant leur durée de vie [30].

Le rayonnement UV est l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères. Le taux de dégradation dépend de la composition du polymère, de l'interaction entre la résine et les espèces photoactives, de l'oxygène et de l'intensité de la lumière [30].

### II.2 Les radiations solaires (la lumière UV)

Le spectre de la lumière solaire arrivant à la surface de la terre est continu dans l'intervalle de longueurs d'onde comprises entre 290 et 1400nm. Les rayonnements UV de longueurs d'onde inférieures à 175nm émis par le soleil sont absorbés et réfléchis par l'oxygène alors que les rayonnements compris entre 175nm et 290 nm sont absorbés par l'ozone. Les nuages ont également un rôle de filtre vis-à-vis du rayonnement infrarouge en ne laissant passer que les longueurs d'onde inférieures à 1400nm. L'énergie électromagnétique émise le soleil et qui peut atteindre la surface terrestre peut être divisée approximativement en 5% UV (200-400nm), 45% visible (400-760nm) et 50% infrarouge(760-2400nm)[31].

Au sein du spectre solaire, seule une infime partie appartient au spectre UV/visible (Figure I.1). L'ultraviolet (UV) est le nom donné à la zone du spectre des rayons électromagnétiques dont la longueur utile est comprise entre (200-400) nm. Il s'avère que les UV sont responsable des dégâts provoqués aux matrices organiques, du fait de leur grande énergie par rapport aux rayons visibles et infrarouges pourtant plus nombreux à atteindre la surface de la terre [32].

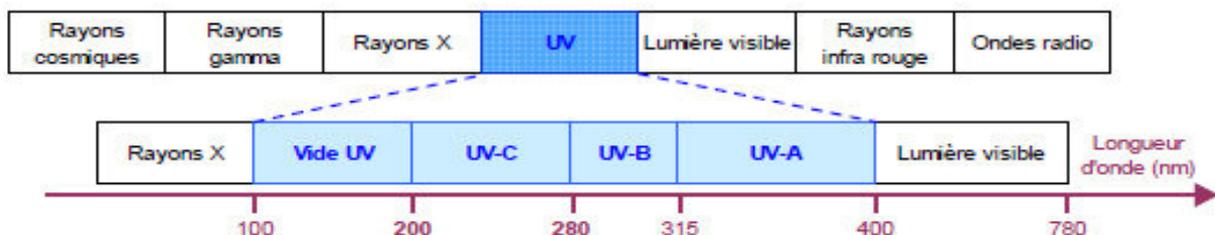


Figure II.1 : Le spectre des ondes électromagnétiques [32].

### II.3 Les différents types de rayonnement UV

La commission Internationale de l'Eclairage (CIE) définit trois zones spectrales dans le domaine ultraviolet en fonction de leur longueur d'onde : les UVA, UVB, UVC (tableau II.1). Le principal effet des UV est la formation de radicaux libres qui réagissent avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne [33].

**Tableau II.1 : Propriétés des rayonnements UVA, UVB et UVC [33]**

Régions UV	Propriétés
UVA de 400 à 315nm	Atteignent la surface terrestre. Causent certaines dégradations aux polymères Provoquent le bronzage de la peau mais pas de brûlures. Sont transmis par les surfaces vitrées.
UVB de 315 à 280 nm	Atteignent la surface terrestre (suivant les localités). Responsables des dégradations les plus importantes des polymères. Provoquent des brûlures. Sont absorbés par les surfaces vitrées.
UVC inférieures à 280 nm	N'atteignent pas la surface terrestre. Causent des dégradations non naturelles.

Le rayonnement UVA est la forme la moins endommageant des radiations UV et atteint la terre dans les plus grandes proportions. La plupart des rayons UVA passent à travers la couche d'ozone. Le rayonnement UVB peut être plus nocif. La majeure partie du rayonnement UVB du soleil est absorbée par l'ozone. Le rayonnement UVC est potentiellement le plus préjudiciable parce qu'il est très énergétique [30].

Heureusement, toutes les radiations UVC sont absorbées par l'oxygène et l'ozone et n'arrivent jamais à la surface de la terre [30].

En conclusion le rayonnement UV ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques [30].

### II.4 Facteurs influant la lumière UV

Les facteurs qui influent sur la quantité des rayons UV qui atteignent la surface de la terre sont, entre autres :

- la hauteur du soleil dans le ciel, qui dépend de la latitude, du temps de l'année et de l'heure du jour - lorsque le soleil est directement au-dessus de nos têtes, ses rayons ont moins de distance à parcourir à travers l'atmosphère et ils sont plus intenses, puisqu'ils sont concentrés sur une plus faible superficie;
- l'épaisseur de la couche d'ozone - plus elle est épaisse, plus elle peut absorber de rayons UV;
- l'altitude - en haute altitude, il y a moins d'atmosphère au-dessus de nous pour absorber les rayons UV;
- la couche de nuages et la pollution atmosphérique - les deux peuvent réduire les niveaux de rayons UV [34].

## II.5 Les applications de la lumière UV

Les applications sont nombreuses et les domaines très variés [35] :

- ✓ La spectroscopie et la microscopie de fluorescence en laboratoire;
- ✓ les éclairages d'ambiance;
- ✓ le contrôle d'authenticité des billets de banque;
- ✓ les stroboscopes;
- ✓ Les tests de vieillissement accélérés de peintures et de revêtements. On peut même imiter la lumière du soleil à l'aide de lampes au xénon haute pression dont les puissances peuvent atteindre 100 kW;
- ✓ la fabrication des masques de gravure des circuits intégrés électroniques;
- ✓ la désinfection d'instruments ou de produits alimentaires...

## II.6 Effet du rayonnement UV sur les polymères

### II.6. 1 Mécanismes de la dégradation par UV

Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible d'absorber l'énergie des radiations UV tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques puis la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Ces dernières incluent l'oxydation radicalaire, le dégagement de produits volatils, le jaunissement, la réticulation, etc [30].

Il est bien établi que la photooxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement les radiations UV et l'on doit envisager l'existence de

groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photooxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photooxydation des matériaux polymères [30].

Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique [30].

La décomposition des hydroperoxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, provenant des coupures de chaînes et conduit également à des processus de réticulation des chaînes[30].

Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène et s'accompagne d'une réduction sensible des propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères [30].

La photooxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les polymères [30].

Les mécanismes chimiques d'oxydation des polymères peuvent être représentés de la façon suivante :

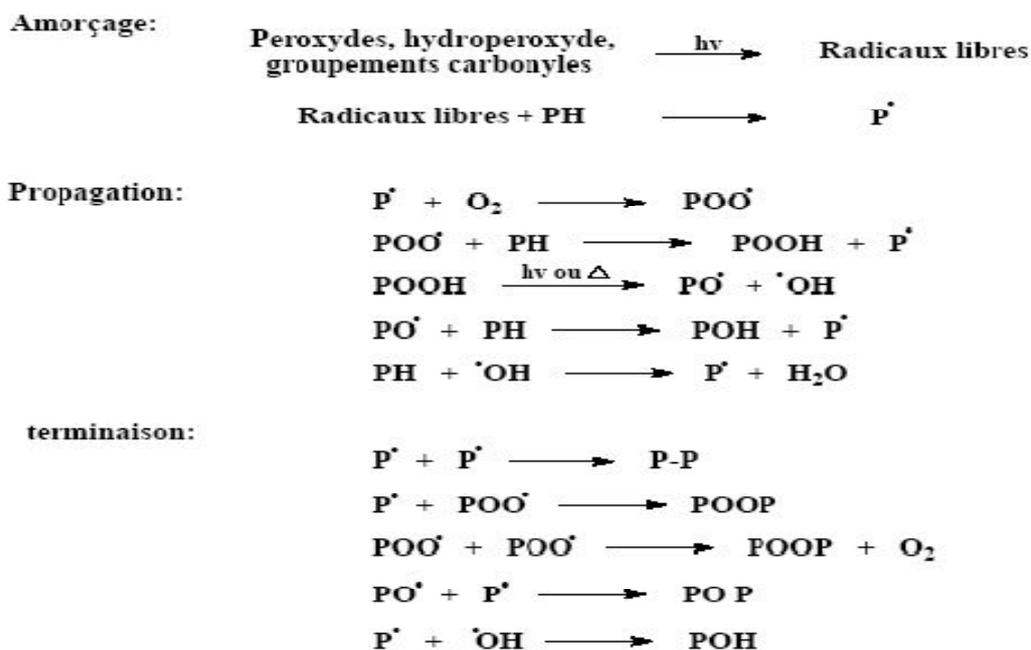


Figure II.2: Mécanisme de photooxydation des polymères [30]

Où PH représente la chaîne de polymère, P<sup>•</sup> et POO<sup>•</sup>, des radicaux macromoléculaires. POOH, hydroperoxydes de chaîne [30].

Par ailleurs, l'exposition de ces matériaux aux radiations UV provoque la formation de radicaux libres qui vont réagir avec les chaînes de polymère et l'oxygène présent d'où une photooxydation. Ainsi, les radiations lumineuses, et surtout la lumière UV amorcent le processus de vieillissement [30].

Ce processus est dépendant de la nature de liaison, de l'énergie de dissociation et du seuil de longueur d'onde en dessous duquel la liaison casse (Tableau II.2) [31].

**Tableau II.2 : Energie de dissociation nécessaire et le seuil de longueur d'onde en dessous duquel la liaison correspondante casse [31].**

Liaison	Energie de dissociation (Kcal/gmol)	Seuil de long. d'onde en dessous duquel la liaison casse (nm)
C-N	72,8	392,7
C-Cl	81,0	353,0
C-C	82,6	346,1
S-H	83,0	344,5
N-H	85	336,4
C-O	85,5	334,4
C-H	98,7	289,7

### II.6.2 Stratégie de protection contre la dégradation UV

Les revêtements destinés à un usage extérieur, sont dégradés sous l'action conjuguée de la lumière (rayon UV), de l'oxygène, de l'humidité ainsi que des polluants présents dans l'air. Cette dégradation se manifeste sur le revêtement par une série de modifications macroscopiques : la perte de brillant, la perte de couleur, la friabilité, la fissuration, le cloquage ou le décollement [33].

Ainsi le revêtement ne perd pas uniquement son aspect esthétique, qui est un critère commercial très important, mais il perd sa fonction protectrice [33]

Les connaissances sur la photodégradation des matériaux nous conduisent à adopter les actions de protection suivantes :

- Empêcher la lumière solaire d'atteindre le support (écrans UV) ;
- Absorber préférentiellement et de manière inoffensive le rayonnement UV (absorbants UV) ;
- Désactiver les états excités avant qu'une réaction nuisible n'ait lieu (quencher) ;

- Interrompre la chaîne d'oxydation (antioxydants) par piégeage ou en décomposant les peroxydes.

A chaque mode d'action correspond une famille de stabilisation (Figure II.3), outre l'effet stabilisant, ces agents doivent présenter une grande stabilité, une coloration nulle ou faible, une mise en œuvre facile, une faible volatilité et une bonne compatibilité avec le matériaux de base [33].

Pour assurer une protection efficace des polymères contre la dégradation par la lumière UV, plusieurs systèmes de stabilisants ont été développés et sont couramment utilisés dans beaucoup d'applications [30].

Avec l'utilisation croissante des polymères dans des applications extérieures, les photostabilisants offrent un excellent moyen pour lutter contre le vieillissement naturel [30].

Les stabilisants UV sont donc des substances chimiques qui sont ajoutés aux polymères en faible quantité (1 – 2.5 %) et qui peuvent agir de différente manière dans le processus de photooxydation pour capter les espèces amorçant et stopper le processus de dégradation en chaîne [30].

Les photostabilisants représentent une classe importante de composés organiques et inorganiques. Ils peuvent intervenir dans les différentes étapes d'initiation ou de propagation de la dégradation en chaîne. Le mécanisme de stabilisation diffère d'un composé à un autre selon leur structure chimique et selon leur mode d'action. Leurs structures doivent être ajustées à la nature chimique du polymère à stabiliser et aux conditions d'application. Les principaux types de photostabilisants qui existent sont :

- Les absorbeurs UV;
- Les capteurs radicaux ;
- Les quenchers.

L'utilisation de ces agents est liée à la nature du polymère et aux propriétés d'absorption demandées [30].

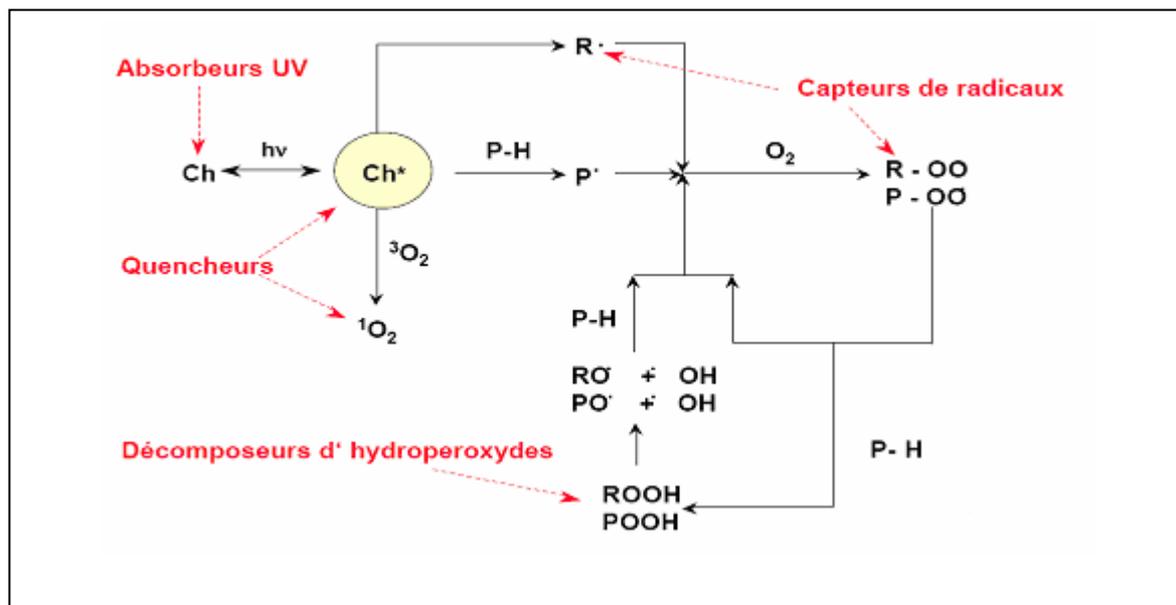


Figure II. 3 : Mécanisme de photodégradation et modes d'action de stabilisation [33].

### II.6.2.1 Additifs anti-ultraviolet (Absorbeurs UV)

#### II.6.2.1.1 Généralités

Une des stratégies de protection contre l'action des Ultraviolets consiste à créer un effet de filtre en ajoutant dans les formulations des résines ou en appliquant sur les surfaces à protéger, des composés qui absorbent fortement dans la même région spectrale que les chromophores impliqués dans la photodégradation des matériaux. Ces composés sont désignés sous le nom d'agents anti-UV ou d'absorbeurs UV. Le principe de protection se base sur une compétition de l'absorption des photons UV par l'absorbeur UV et la formation de l'état excité du chromophore  $Ch^*$  responsable de l'amorçage de la photodégradation (**Figure II.2**). L'effet stabilisant de l'absorbeur UV réside dans sa capacité à désactiver et à transformer le rayonnement UV nocif en énergie calorifique inoffensive [33]

Dans la zone des longueurs d'onde entre 290 et 380, les absorbeurs UV doivent avoir un coefficient d'absorption aussi élevé que possible et, en même temps, une absorption très réduite dans la région du visible, pour que les couleurs ne soient pas dénaturées. En outre, un bon absorbeur UV doit présenter les caractéristiques photochimiques et photo-physiques suivantes [33] :

- Une grande stabilité photochimique ;
- Une solubilité complète dans les résines pour éviter un aspect maté ;
- Une absence de coloration particulière pour les finitions transparentes ;

- Une bonne compatibilité avec la formulation ;
- Une absence de réactivité chimique.

Selon les applications industrielles (santé, automobile, bois, polymères...), différents absorbeurs UV ont été proposés pour limiter voire annuler l'effet destructeur des UV. On trouve sur le marché deux familles d'absorbeurs UV : Les absorbeurs UV organiques dont l'action de protection est chimique et des absorbeurs UV inorganiques (minéraux) dont l'action de protection est physique [33].

La dégradation d'un plastique se manifeste d'abord sur la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène. Il en résulte que l'efficacité d'un agent anti UV peut être diminuée à cause de ses caractéristiques physiques car son appauvrissement par volatilisation et son extraction par lavage compromettent la tenue à la lumière si sa migration ne compense pas la perte en surface. Dans le cas de films minces, l'emploi de stabilisants de faible masse moléculaire conduit à un appauvrissement en surface global et rapide qui leur fait préférer des stabilisants de masse moléculaire élevée [2].

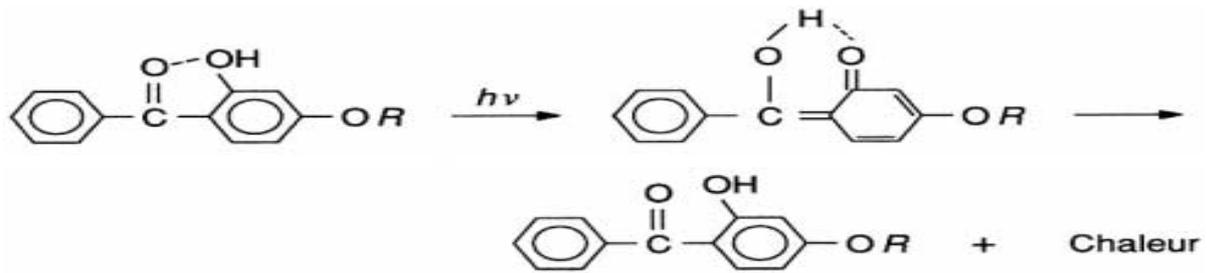
#### **II.6.2.1.2 Absorbeurs UV organiques**

Les absorbeurs UV organiques les plus couramment utilisés dans les formulations de revêtements de surface transparents sont soit de nature phénolique, soit de squelette oxalanilide. La classe des hydroxyphénylbenzotriazoles est la plus importante, car dans la zone des longueurs d'onde dangereuses, ces produits ont la bande d'absorption la plus large et sont photochimiquement plus stables que les oxalanilides ou les hydroxybenzophénones [2].

Les absorbeurs UV présentent des bandes d'absorption dans le proche UV (autour de 300 nm). De coefficient d'extinction molaire élevé, ils absorbent, en faible concentration, une grande partie des radiations dans la faible épaisseur de polymère traversée. L'énergie photochimique absorbée est dissipée dans la formation de structures isomères ou mésomères avec dégagement de chaleur [2].

#### **➤ Hydroxybenzophénones**

Leur mécanisme d'action est le suivant :

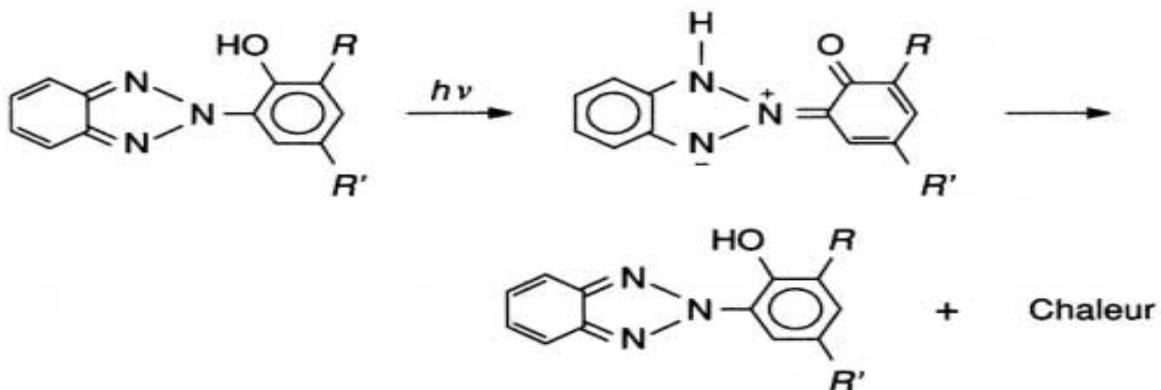


**Figure II.4 :** Mécanisme d'action des Hydroxybenzophénones  
Avec  $h\nu$  énergie d'un photon [2].

Les **hydroxy-2-benzophénones** ont deux bandes d'absorption intenses vers 290-300 nm et 330-340 nm. Ces absorbeurs sont utilisés dans la plupart des polymères. Il en existe un grand nombre de variétés commerciales. Les principaux types sont donnés dans le tableau 3. Les **dihydroxybenzophénones** absorbent aux longueurs d'onde voisines de celles de la lumière visible, ce qui leur confère une coloration propre qui limite leur concentration d'usage [2].

#### ➤ Benzotriazoles

Leur mécanisme d'action est le suivant :



**Figure II.5 :** Mécanisme d'action des Benzotriazoles [2].

Comme les hydroxybenzophénones, les benzotriazoles absorbent dans le proche UV et sont utilisés dans les mêmes domaines d'application [2].

### ➤ Autres absorbeurs organiques

Il existe d'autres absorbeurs d'usage moins répandu : salicylates, benzoates, cinnamates, oxalamides, oxanilides, qui absorbent à des longueurs d'onde plus basses que les benzophénones ou les benzotriazoles [2].

#### II.6.2.1.3 Absorbeurs UV minéraux

Les minéraux ont été utilisés dans un premier temps comme pigments. Parmi les plus utilisés pour la photoprotection, on retrouve le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) ou encore le noir de carbone et l'oxyde de fer. Les pigments se présentent sous forme de poudre de taille de particules de l'ordre du nanomètre. La taille des particules limite les domaines d'application de ces poudres, par une forte coloration qu'elles causent, liée à des phénomènes d'absorption (noir de carbone, oxyde de fer) et ou de diffusion ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) ; et par les effets négatifs sur les revêtements (mauvaise texture et fragilisation mécanique). Détournés de leur première utilisation comme pigments, ces minéraux ont été utilisés comme des absorbeurs UV dits de première génération et ont vite montré leur limite [33].

Les produits minéraux doivent répondre à deux critères physiques essentiels.

Le premier concerne la capacité à absorber dans le domaine UV, qui doit être maximale, ce qui suppose :

- Une absorption dès 3,1 eV pour absorber tout rayonnement de  $\lambda < 400 \text{ nm}$  (les UVA) ;
- Un pic d'absorption suffisamment large pour absorber tous les UVA et UVB ;
- Un pic d'absorption intense pour permettre un ajout minimal de produit dans la matrice à protéger .

Le deuxième critère physique concerne la transparence du matériau dans le visible.

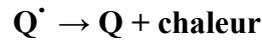
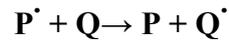
Ceci suppose :

- L'absence d'absorption dans le visible (en dessous de 3,1 eV) ;
- Une diffusion très faible de la partie visible du rayonnement, d'où un faible indice de réfraction dans le visible.

La fabrication de particules nanométriques (quelques dizaines de nanomètres) conduit à l'amélioration de la transparence des poudres d'absorbeurs et des qualités protectrices contre les UV. Cependant, cette faible taille des particules implique des contraintes de fabrication essentiellement lors de la mise en suspension des poudres dans les formulations [33].

#### II.6.2.1.4 Quenchers

Les quenchers (ou extincteurs) sont des substances capables de désactiver les états excités dans le polymère par une réaction de transfert:



Avec :

**P** : polymère

**Q** : Quenchers

La molécule de quenchers à l'état excité revient rapidement à l'état fondamental.

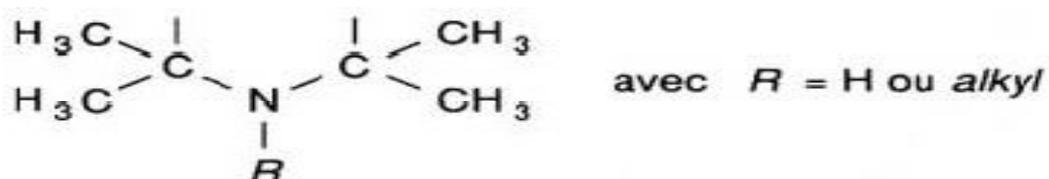
Les principaux types sont des **complexes de nickel**, mais leur innocuité est mise en cause et leur utilisation pourrait être interdite à plus ou moins long terme.[2]

### II.6.2.1.5 Capteurs de radicaux (AES ou HALS)

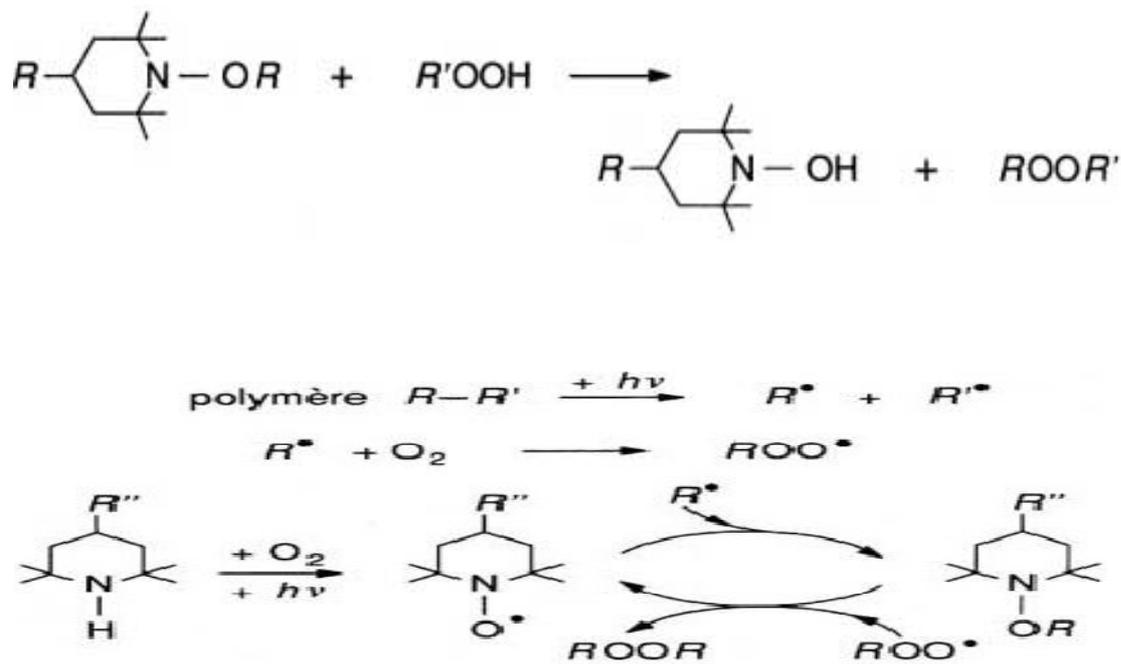
Ces produits n'empêchent pas la formation de radicaux réactifs par les rayons UV, mais ils les interceptent et les transforment en produits stables. Une des classes utilisées est celle des antioxydants phénoliques. Ce type de produits possède un hydrogène labile facile à arracher par une attaque radicalaire. L'inconvénient majeur des antioxydants est qu'ils ne peuvent réagir qu'avec un seul radical. Par contre, il existe une autre classe : Les HALS qui sont des antioxydants redox régénératifs, par opposition aux antioxydants phénoliques qui sont dits sacrificiels. Ce sont des molécules portant des fonctions amines encombrées (d'où la dénomination HALS pour Hindered Amine Light Stabilizer) dérivées de la 2, 2, 6,6-tétraméthylpipéridine . Les HALS sont utilisées pour une photo-protection de longue durée [33].

Bien que des réactions d'inhibition radicalaire aient été décrites pour les molécules diverses comme les benzophénones, sont les principaux stabilisants de ce type [2].

N'absorbant pas la lumière solaire et ne pouvant pas jouer un rôle de quenchers, les **AES** assurent une bonne protection à la lumière des polymères sensibles à l'oxydation. Leur groupe fonctionnel actif peut s'écrire :

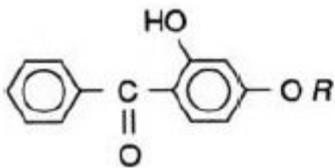
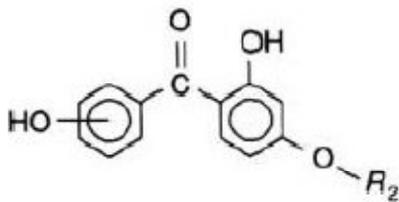
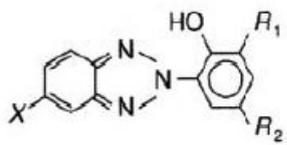
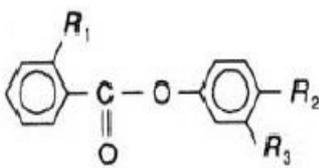
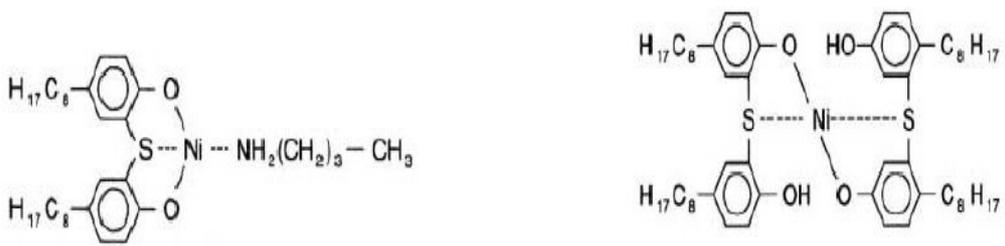
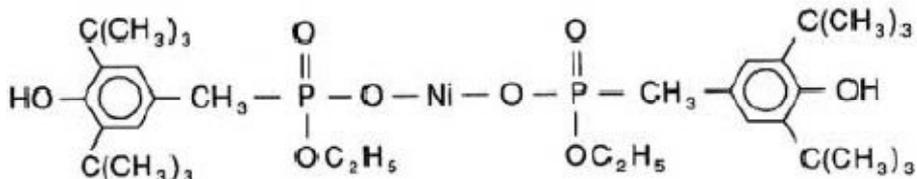


On constate que, sous rayonnement et en présence d'oxygène, les AES agissent sous la forme d'un oxyradical (nitroxyl). Un mécanisme explique en partie le rôle inhibiteur radicalaire de ces molécules. Ce cycle est initié par la formation d'un radical nitroxyl qui est régénéré en fin de cycle pour réagir à nouveau. D'application industrielle plus récente que les autres agents anti UV, les HALS font encore l'objet d'études qui, non seulement, confirment leur rôle d'inhibiteur radicalaire, mais encore leur attribuent d'autres actions, par exemple, sur les hydroperoxydes :



**Figure II.6 :** Mécanisme cyclique d'inhibition radicalaire des amines à empêchement stérique AES [2]

Tableau II.3 Principaux agents anti-UV commercialisés [2]

Formule Chimique	
Benzophénones	 $\begin{cases} R = \text{CH}_3 \\ R = (\text{CH}_2)_7\text{—CH}_3 \\ R = (\text{CH}_2)_{11}\text{—CH}_3 \end{cases}$
Dihydroxybenzophénones	 $\begin{cases} R_2 = \text{CH}_3 \\ R_2 = (\text{CH}_2)_7\text{—CH}_3 \end{cases}$
Benzotriazoles	 $\begin{cases} R_1 = \text{H} & R_2 = \text{C}_8\text{H}_{17} & X = \text{H} \\ R_1 = \text{H} & R_2 = \text{CH}_3 & X = \text{H} \\ R_1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3 & R_2 = \text{CH}_3 & X = \text{Cl} \\ R_1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3 & R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3 & X = \text{Cl} \\ R_1 = R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 & X = \text{H} \end{cases}$
Benzoates	 $\begin{cases} R_1 = \text{OH} & R_2 = \text{H} & R_3 = \text{H (salol)} \\ R_1 = \text{H} & R_2 = \text{H} & R_3 = \text{OH} \\ R_1 = \text{OH} & R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3 & R_3 = \text{H} \end{cases}$
Quenchers	 

*CHAPITRE III*  
*METHODOLOGIE EXPERIMENTALE*

### III. Méthodologie expérimentale

#### III .1 Types de matériaux

##### III .1.1 Résine

La résine utilisée est le polychlorure de vinyle polymérisé en suspension d'abréviation PVC. S (suspensions).70 sous forme d'une poudre blanche avec une structure fortement poreuse.

- ❖ *Nom commercial* : SHINTECH SE 1200 ITOCHU (France).
- ❖ *Caractéristique* : les caractéristiques du PVC.S.70 utilisé sont résumées dans le tableau III.1 suivant :

**Tableau III.1 : Caractéristique de la résine PVC.S.70**

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Aspect</i>	<i>Poudre blanche</i>
<i>Valeur K</i>	<i>67 – 72</i>
<i>Degré de polymérisation</i>	<i>1250 – 1450</i>
<i>Densité apparente sans tassage</i>	<i>0.43 – 0.50</i>
<i>Densité apparente après tassage</i>	<i>0.53 – 0.63</i>
<i>Ecoulement libre</i>	<i>≥10g/s</i>
<i>Teneur en humidité</i>	<i>≤0.3%</i>
<i>Cendres sulfatées</i>	<i>≤0.1%</i>
<i>Yeux de poissons (nombre)</i>	<i>≤20</i>
<i>Refus au criblage par méthode humide</i>	
<i>-Tamis 315microns</i>	<i>≤ 0.01%</i>
<i>-Tamis 250microns</i>	<i>≤ 0.1%</i>
<i>-Tamis 63microns</i>	<i>≥ 90%</i>

##### III.1.2 Additifs

###### III.1.2.1 Charge

- ❖ **Carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>**

Le carbonate de calcium (craie) en forme de poudre avec une granulométrie très fine et qui a subi un traitement de surface. Le carbonate de calcium est utilisé comme une charge dans les compounds PVC pour les câbles électriques.

- ❖ *Nom commercial* : Microcarb LB 10 T.PMS.
- ❖ *Caractéristique* : les caractéristiques du la craie  $\text{CaCO}_3$  utilisé sont résumées dans le tableau III.2 suivant :

**Tableau III.2 : Caractéristiques de la carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$**

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Aspect</i>	<i>Poudre blanche</i>
<i>Forme des particules</i>	<i>Microcristaux</i>
<i>Densité</i>	$2.7 \text{ g/cm}^3$
<i>Teneur en humidité</i>	$\leq 0.2 \%$
<i>Densité apparente sans tassage</i>	$\geq 0.9$
<i>Diamètre statistique moyen (sedigraph)</i>	$\leq 2 \text{ microns}$
<i>Taux de particules inférieures à 2microns</i>	$\geq 40 \%$
<i>Refus au criblage par méthode humide</i> <i>-Tamis 32microns</i>	$\leq 0 \%$

### III.1.2.2 Plastifiant

Le plastifiant utilisé est le di- isodécyle phtalate DIDP.

- ❖ *Nom commercial* : DIDP STABILISE PLASTIMED 2003 STAB-SGP SARL (TUNISIE)
- ❖ *Caractéristique* : Les caractéristiques du DIDP utilisé sont résumées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Caractéristiques du plastifiant DIDP

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Aspect</i>	<i>Liquide</i>
<i>Masse volumique à 20°C</i>	<i>0.965 – 0.975 g/cm<sup>3</sup></i>
<i>Indice de réfraction n<sub>D</sub> à 20°C</i>	<i>1.474 – 1.494</i>
<i>Viscosité dynamique à 20°C</i>	<i>120 – 130 mPa.s</i>
<i>Teneur en eau</i>	<i>≤ 0.05 %</i>
<i>Point de solidification</i>	<i>&lt; -50°C</i>
<i>Point d'inflammation (point éclair)</i>	<i>&gt;200</i>
<i>Indice d'acidité</i>	<i>≤ 0.10 mg KOH/g</i>
<i>Indice de saponification par la soude</i>	<i>≤ 250mg</i>
<i>Taux de perte par évaporation 10grs – 2heures/150°C</i>	<i>≤ 0.3%</i>
<i>Perte par évaporation dans le mélange ST2 Sur plaques à 100°C / 7jours</i>	<i>≤ 1.3 mg/cm<sup>2</sup></i>

### III.1.2.3 Stabilisant

Le stabilisant utilisé est à base de Ca/Zn sans métaux lourds sous forme de poudre, écailles ou granulés. Le produit doit garantir une excellente stabilité thermique, facilite l'opération d'extrusion.

❖ *Nom commercial : BAEROPAN MC 9917 KA*

### III.1.2.4 Noir du fumé

Le noir de fumé est utilisé comme adjuvant en tant que colorant noir pour apporter une protection contre les UV dans les gaines PVC des câbles électriques.

❖ *Nom commerciale: PRINTEX P.*

❖ *Caractéristique : les caractéristiques Noires de fumé utilisé sont résumées dans le tableau suivant :*

Tableau III.4 : Caractéristiques du Noir de Carbone

<i>Paramètre</i>	<i>Valeurs</i>
<b>Type et classification</b>	Noir furnace non conducteur
<b>Aspect</b>	Poudre ou perle
<b>Profondeur de noir (valeur M)</b>	Min145 <sup>+</sup> .5

### III.1.2.5 Anti- UV

L'Anti-UV en forme de pellets. Le produit est utilisé comme adjuvant et un agent de protection contre les UV des gaines PVC des câbles électriques.

➤ *Nom commerciale* : 8-FT-30 FPVC UV MASTERBATCH

Les caractéristiques de l'anti-UV utilisé sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Caractéristiques de l'anti-UV

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
<b>Application</b>	extrusion
<b>Résistance à chaleur</b>	200
<b>Densité apparente</b>	0.87
<b>Forme physique</b>	pellets

## III.2 Méthodologie

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

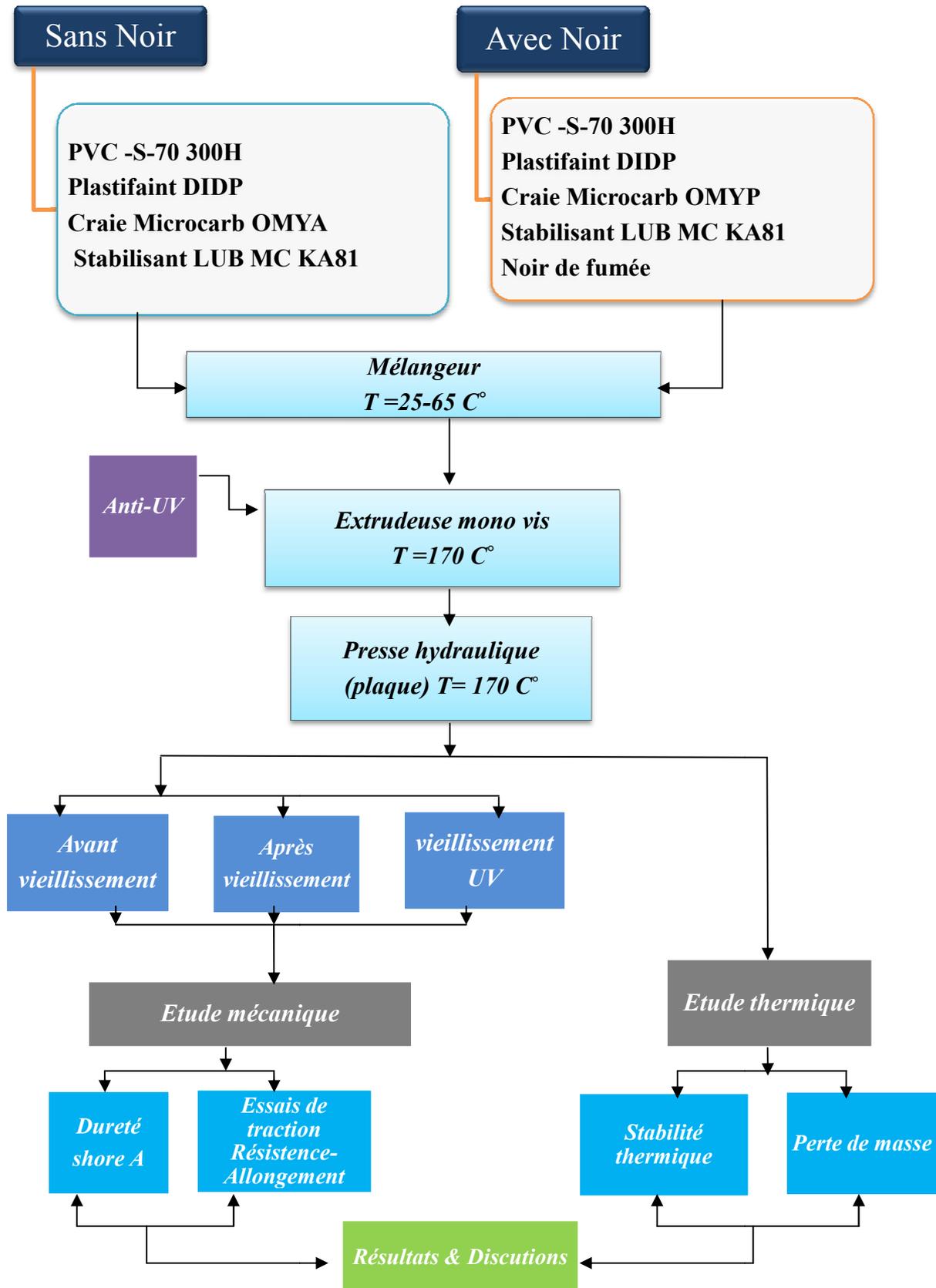


Figure III.1 : Organigramme du protocole expérimental

### III.3 Préparation des mélanges

Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos échantillons sont données dans le tableau suivant :

**Tableau III.6 : Composition des mélanges**

<i>Formulation</i>	<i>Quantité de la Matière (g)</i>		
	<i>PVC .S.70 + Craie (CaCO<sub>3</sub>)</i>	<i>DIDP + Stabilisant</i>	<i>Noir de fumé</i>
<i>PVC 08A (A)</i>	3404	1310	-
<i>PVC NOIR (F)</i>	3404	1310	14
<i>B</i>	99% PVC 08A+1% Anti UV		
<i>C</i>	98.5% PVC 08A + 1.5% Anti-UV		
<i>D</i>	98% PVC08A+ 2 Anti-UV		
<i>E</i>	97.5% PVC08A +2.5 Anti-UV		

#### III.3.1 Préparation De Dry-blend

Le PVC et les additifs en poudre ont été introduits dans le petit mélangeur de type MSH25 à une température de 25 C° et sous une vitesse de rotation de 3000 tours/min. On ajoute après le plastifiants lorsque le mélange atteint une température 45 C°, on continue le malaxage avec l'augmentation de la température jusqu'à 65C°. En dernier lieu on effectue un refroidissement.

#### III.3.2 Extrusion de dry –blend

Les mélanges à base de PVC ont été préparé à l'aide d'une extrudeuse mono-vis (plasticorder) de type PLE330 sous une température de 170°C

#### III.3.3 Préparation des plaques (pressage)

Les bandelettes obtenues par extrusion et qui sont destinées à la réalisation des différents tests ont été préparées par compression sur une presse type « polystat 300 S Schwabenthan » à 170°C et sous les conditions suivantes :

- Température de chauffage 170C°.
- Temps de la mise en pression 8 min :
  - A 0 bar pendant 4 min.
  - A 50 bar pendant 1 min.
  - A 100 bar pendant 1 min.

- A 150 bar pendant 1 min.
- A 200 bar pendant 1 min.
- A 300 bar pendant 1 min.

À la fin de l'opération, un refroidissement par de l'eau.

#### ❖ Préparation des éprouvettes

La préparation des éprouvettes a été effectuée par découpeuse où l'épaisseur de ces éprouvettes a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse, l'épaisseur considérée est la moyenne des trois valeurs mesurées.

### III.4 Caractérisation des mélanges

#### III.4.1 Etude de vieillissement

- ❖ Les éprouvettes préparées ont été introduit dans une étuve de type (**WSU100**) pendants 7 jours à une température de 100C° dont le but est l'étude de :
  - L'influence de la température sur le comportement mécanique (allongement et résistance à la rupture) des mélanges à base PVC ;
  - Taux de vieillissement ;
  - La perte de masse ;
- ❖ Pour le vieillissement par UV, les éprouvettes préparées ont été introduit dans un appareil (ultra violet) de type (**UV aa 150.1**)(voir annexe) pondant 7 jours cet essai a été fait 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 ;
  - La dureté ;
  - La stabilité thermique ;

#### III.4.2 Etude mécanique

##### III.4.2.1 Test de traction

Cet étude a été réalisée à l'aide d'une machine de traction de type **Zuick/Roell Z 100** assisté par un micro-ordinateur. Les résultats obtenus ont été regroupés dans les tableaux (voir annexe).

##### *Condition de travail*

- vitesse d'élongation est de 80 mm/min.

- l'essai a été fait à la température ambiante.

Les essais de traction permettent d'obtenir la contrainte et l'allongement en accord avec les relations suivantes :

$$\sigma_r = F/S \quad (\text{N/mm}^2) \dots \dots \dots \text{III.1}$$

Où :

F : la force appliquée en (N)

S : la section de l'éprouvette en (mm<sup>2</sup>)

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

Où :

I<sub>0</sub> : allongement initial mesuré en mm.

I : allongement final mesuré en mm.

Les dimensions des éprouvettes sont représentées sur la figure suivante

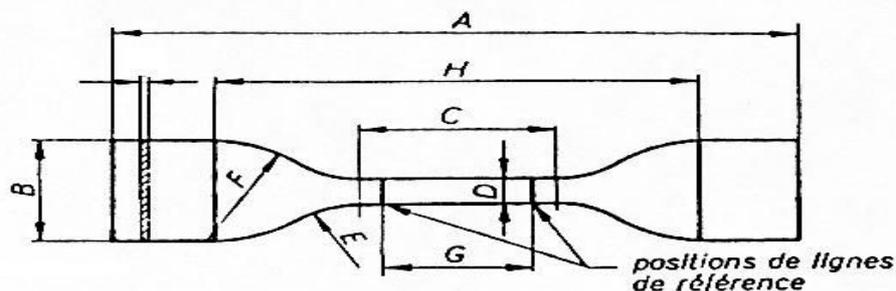


Figure III.2 : Eprouvette altère pour le test de traction selon la norme ASTM VE 501

Dimensions de l'éprouvette :

- A : Longueur totale minimale ..... 75.00 mm.
- B : Largeur des extrémités ..... 12.5 ± 1.0 mm.
- C : Longueur de la partie calibrée..... 25.0 ± 2.0 mm.
- D : Largeur de la partie calibrée..... 4.00 ± 0.4 mm.
- E : Petit rayon..... 8.00 ± 1.0 mm.
- F : Grand rayon..... 12.5 ± 2.0 mm.
- G : Distance entre les lignes de référence..... 20.0 ± 1.0 mm.
- H : Distance initiale entre mâchoires..... 62.5 ± 5.0 mm.

### III.4.2.2 Dureté shore A

La dureté Shore A a été déterminée à l'aide d'un appareil de type **Zuick/Roell** pour toutes les formulations étudiées. selon la norme ISO 868 par un duromètre Shore A. Les résultats obtenus ont été regroupés dans les tableaux (voir annexe).

### III.4.3 Etude thermique

#### III.4.3.1 Stabilité thermique

Dans cette étude, on évalue la stabilité thermique statique des formulations étudiée grâce à une machine qui sert à détecter le temps de stabilisation ou le temps nécessaire pour le dégagement du gaz HCl à travers la coloration du papier pH (selon le test de **Belstein**).

On a posé les tubes en verre fermés à une extrémité dans un thermostat chargé par un thermomètre.

La température fixé a 200 C°, ce thermostat contient des orifices qui sont remplis avec l'huile (IRM 902-ASTM2) où les tubes sont émergés.

Le but de ce test est de connaitre de dégradation des chaque formulations (le dégagement de Cl donne la couleur rouge).

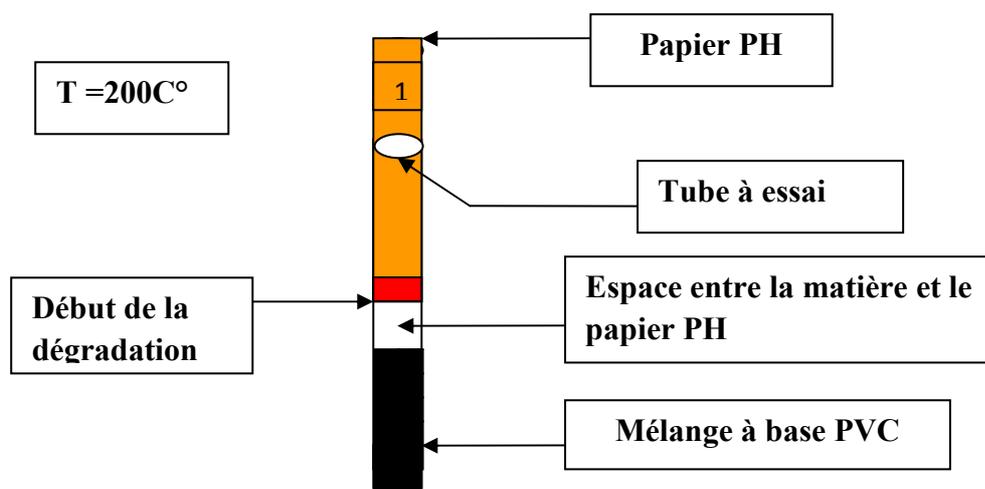


Figure III.3 : Procédure de la stabilité thermique

#### III.4.3.2 Perte de masse

La perte de masse est basée sur les poids des éprouvettes qui ont été pesées avant et après les mettre dans l'étuve à 100 C° pendant 7 jours. Le calcul de la perte de masse se fait selon la formule suivante :

$$P = [(P_e - P_s) * 1000] / S \quad (\text{mg}) \dots \dots \dots \text{III.3}$$

Où :

$P_e$  : le poids d'éprouvette à l'entrée en mg.

$P_s$  : le poids d'éprouvette à la sortie en mg

$S$  : la surface de l'éprouvette en  $\text{mm}^2$ .

Cette surface a été déterminée par la formule suivante :

$$S = [(E \cdot 180) + 1256] / 100 \quad \text{mm}^2 \dots \dots \dots \text{III.4}$$

Où :

$E$  : épaisseur de l'éprouvette en mm.

Les résultats tableau (annexe).

#### III.4.4 Taux de Vieillessement

Le calcul du taux de vieillissement (La norme : [-25, +25]) se fait selon la formule suivante :

$$T = [R_{\text{après}} - R_{\text{avant}}] \cdot 100 / R_{\text{avant}} \dots \dots \dots \text{III.5}$$

Où :

$T$  : taux de vieillissement pour chaque mélange (résistance et l'allongement).

$R_{\text{avant}}$  : résistance d'avant des éprouvettes pour chaque mélange.

$R_{\text{après}}$  : résistance d'après des éprouvettes pour chaque mélange.

*CHAPITRE IV*  
*INTREPRITATION DES RESULTATS*

## IV. Interprétation des Résultats

### IV.1 Propriétés mécaniques

#### IV.1.1 Test de traction

##### *A) Résistance à la rupture*

La figure IV.1 montre la variation de la contrainte à la rupture des mélanges à base de PVC en fonction du pourcentage de l'anti-UV avant et après vieillissement (four) et après vieillissement à UV(en exposant les éprouvettes sous une lampe à UV pendant une semaine).

Il est à noter en premier lieu que les valeurs de la résistance de tout les formulations des mélanges (A, B, C, D, E, F) sont conforme à la norme internationale (CEI 60502) qui prédit que la résistance à la rupture est supérieure à ( $10 \text{ N.mm}^2$ ).

Il est à remarqué que la contrainte à la rupture montre une certaine variation en fonction du % de l'anti-UV pour tous les mélanges :

- Avant vieillissement, la contrainte à la rupture diminue jusqu'au point B puis augmente jusqu'au point C, recommence a diminuer de nouveau jusqu'au point D puis augmente de nouveau ;
- Après vieillissement, la contrainte à la rupture augmente jusqu'au point B, puis diminue jusqu'au point D après une augmentation est observé ;
- Pour l'autre type de vieillissement (sous UV), la contrainte à la rupture augmente jusqu'au point C puis diminue jusqu'au point D puis une certaine stabilisation est observée pour les dernières pourcentages.

Ces résultats indiquent clairement que la contrainte à la rupture est liée directement :

- au mode de malaxage, création de zone de contrainte dû essentiellement à la l'homogénéisation des mélanges ;
- au mode de traitement qui ont subit les différents mélanges dont la température joue un rôle essentielle ;
- En dernier lieu pour l'ajout de l'anti-UV il ne faut pas dépasser un certain pourcentage.

En conclusion, la contrainte à la rupture est liée directement à la nature du matériau du point de vue rigidité.

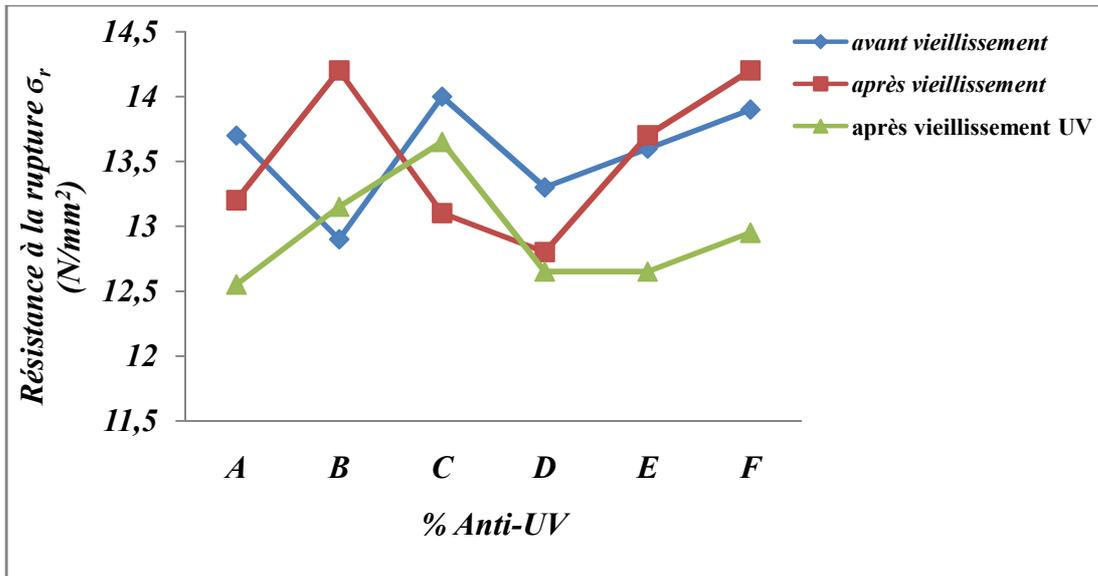


Figure IV.1 Variation de la résistance à la rupture en fonction du % de l'anti-UV

### B) Allongement à la rupture

La variation de l'allongement à la rupture est présentée dans la figure IV-2.

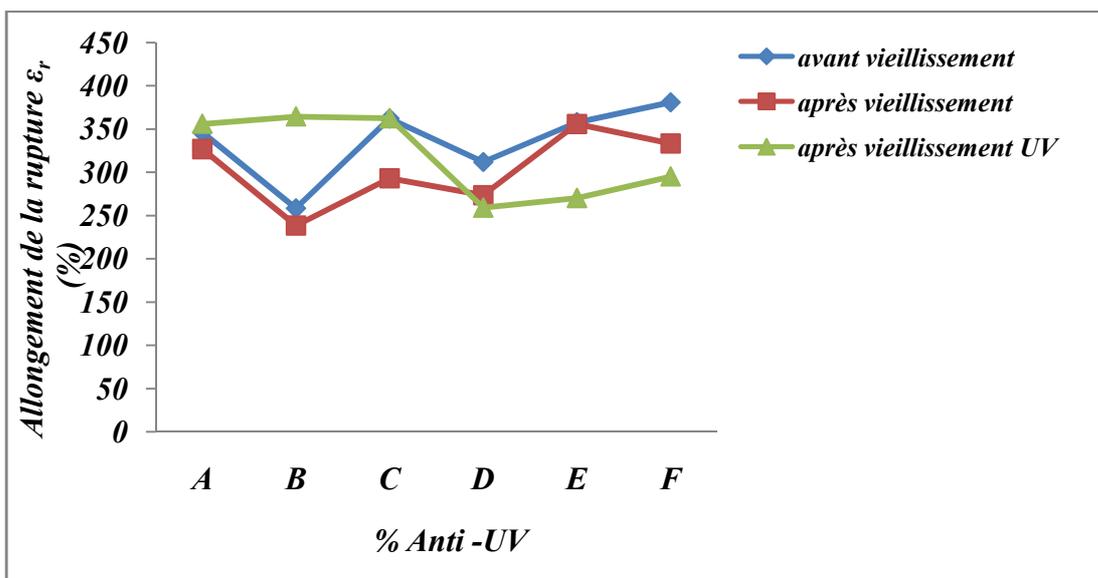
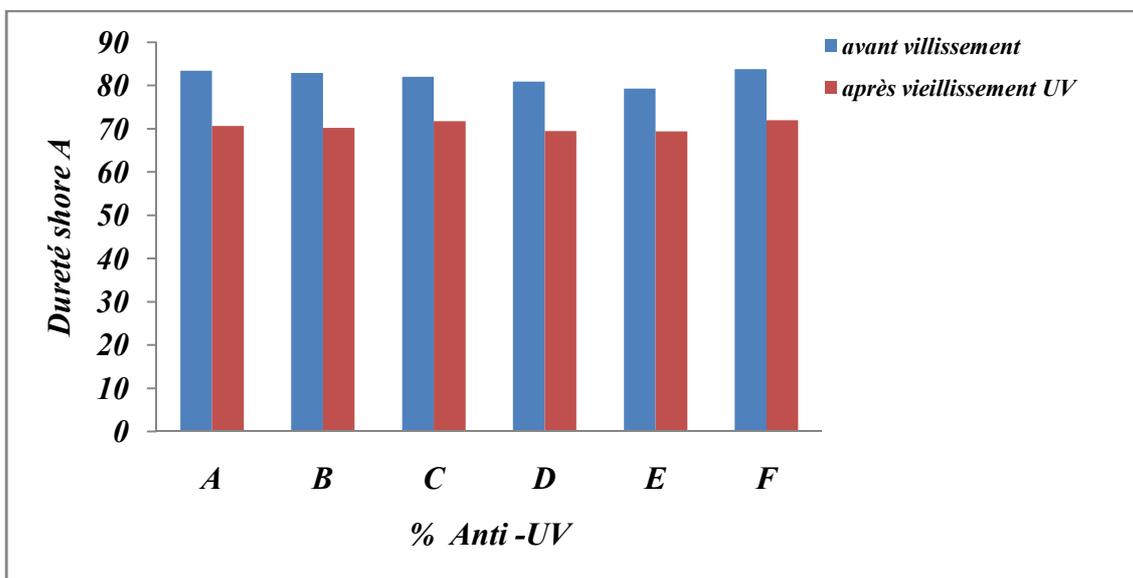


Figure IV.2 Variation de l'allongement à la rupture en fonction du % de l'anti-UV

Il est à noter que l'allongement à la rupture varie en fonction du pourcentage de l'anti-UV. On observe aussi que les résultats de l'allongement à la rupture avant et après vieillissement (four) sont presque identiques et que la température n'affecte pas l'allongement à la rupture. Par ailleurs le vieillissement réalisée sous UV, l'allongement à la rupture montre une stabilité jusqu'au point C puis diminue pour rester stable en dernier lieu. On peut dire que l'addition d'un anti-UV améliore l'allongement à un certain pourcentage.

### IV.1.2 Dureté shore A

La figure IV.3 présente la variation de la dureté en fonction du % de l'anti-UV



*Figure IV.3* Variation de la dureté en fonction du % de l'anti-UV

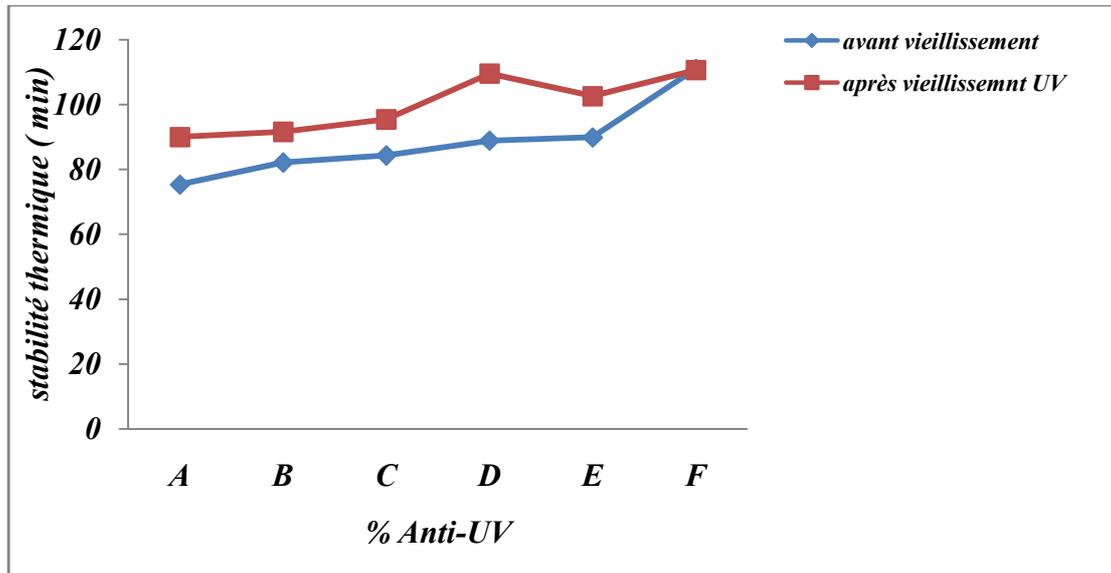
D'après les valeurs de la dureté Shore A, les mélanges présentent des duretés plus ou moins constantes pour les différents % de l'anti-UV ce qui signifie que ce dernier n'affecte pas la dureté et même le type de vieillissement n'a pas une grande influence sur la dureté des différents mélanges.

## IV.2 Propriétés thermique

### IV.2.1 Stabilité thermique

Les résultats de la stabilité thermique sont illustrés sur la figure IV.4 où on remarque une amélioration de la stabilité en fonction du % de l'anti-UV et encore du mode de traitement. Une différence significative est observée pour les deux type de vieillissement et que les

mélanges ayant subi un vieillissement par UV montrent une meilleure stabilité que ce qui veut dire que l'anti-UV a joué son rôle de protection contre les UV.



*Figure IV.4 Variation de stabilité thermique en fonction du % de l'anti-UV*

#### IV.2.2 Perte de masse

La variation de la perte de masse des différentes formulations est montrée dans la figure IV.5. On note qu'il y'a une différence significative de la perte de masse pour les mélanges et cela selon le type de vieillissement. Pour les mélanges qui ont subi un vieillissement par UV montre une très faible perte de masse par rapport à ceux qui ont subi un vieillissement au niveau du four. Cette faible perte est due à la présence de l'anti-UV qui a absorbé les rayonnements UV en protégeant ainsi la matrice du PVC.

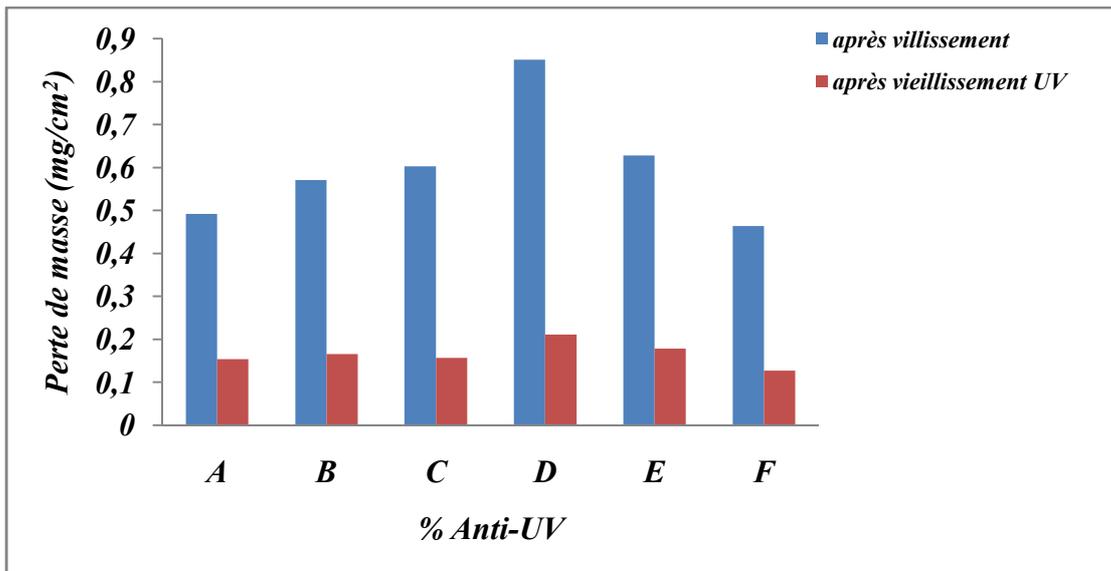


Figure IV.5 Variation de la perte de masse en fonction du % de l'anti-UV

### IV.3 Taux du vieillissement

#### a) Résistance

La figure VI.6 et IV .7 illustre la variation du taux de vieillissement de la résistance et de l'allongement à la rupture en fonction du % de l'anti-UV.

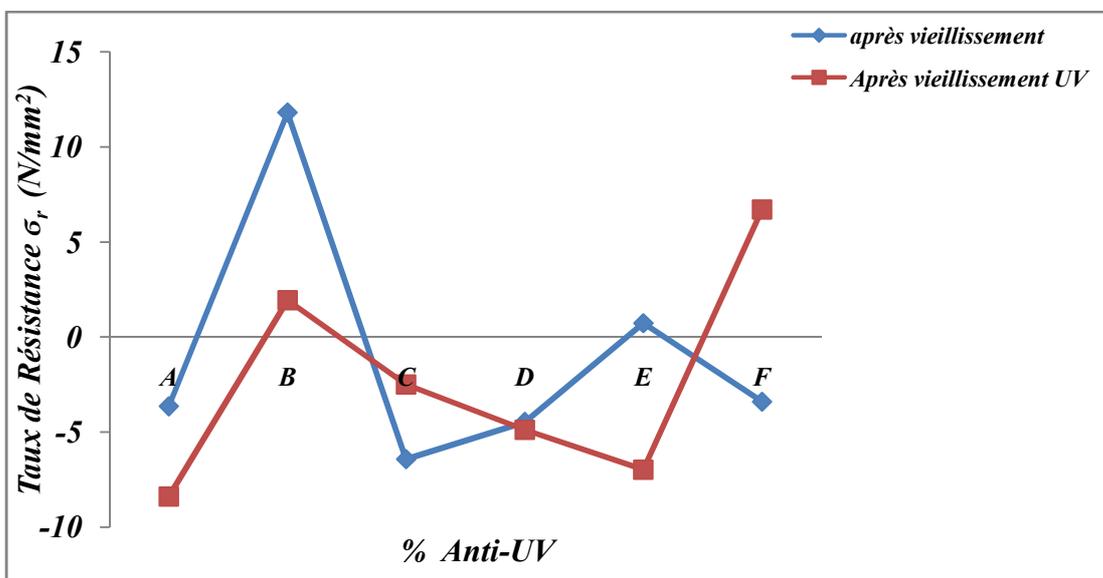
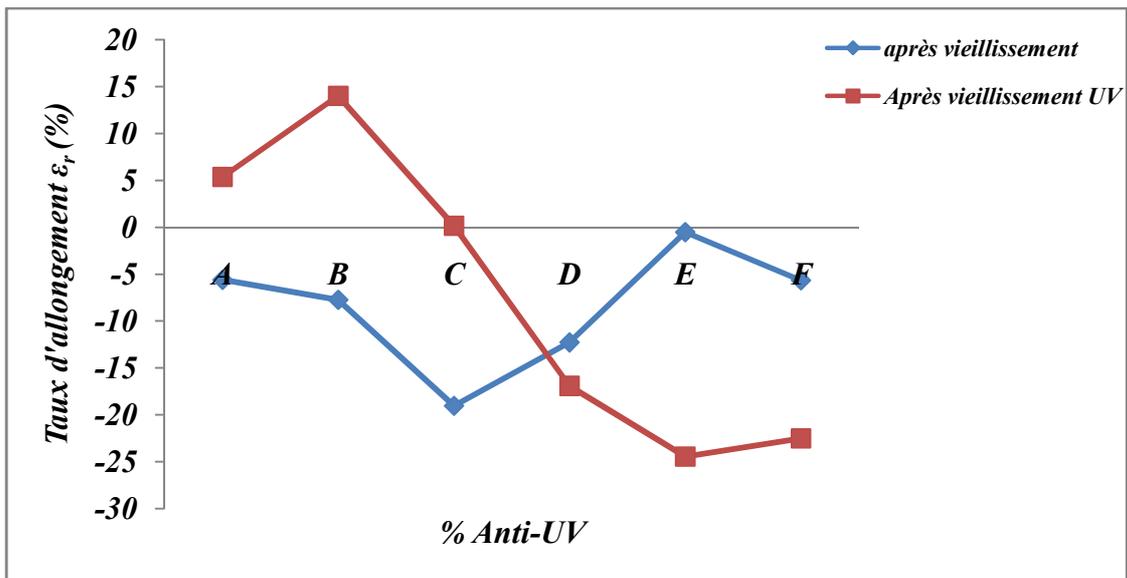


Figure IV.6 Variation de Taux du vieillissement de résistance en fonction du % de l'anti-UV

## b) L'allongement



**Figure IV.7** Variation de Taux de vieillissement de l'allongement en fonction du % de l'anti-UV

D'après l'allure des deux figures et selon les valeurs, on note que le taux de vieillissement soit pour la contrainte et l'allongement est dans la norme qui est entre [+25, -25].

## *CONCLUSION GENERALE*

## Conclusion générale

Ce travail avait comme objectif l'étude de l'influence de l'ajout d'un anti UV sur les mélange a base de PVC afin d'améliorer ces propriétés parmi lesquelles la photodégradation et la stabilité thermique.

Cette étude a été réalisée par :

- Une étude des propriétés mécaniques : allongement et contrainte à la rupture, dureté Shore avant et après vieillissement (four et UV).
- Perte de masse et stabilité thermique avant et après vieillissement (four et UV).

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure les points suivant :

- la contrainte à la rupture est liée directement à la nature du matériau du point de vue rigidité ;
- l'addition d'un anti -UV améliore l'allongement à un certain pourcentage ;
- L'ajout de l'anti-UV n'affecte pas la dureté et même le type de vieillissement n'a pas une grande influence sur la dureté des différents mélanges ;
- Pour la stabilité thermique, l'anti-UV a joué son rôle de protection contre les UV et à améliorer à un certain pourcentage la photodégradation du PVC ;
- En ce qui concerne la perte de masse, elle est faible due à la présence de l'anti-UV qui a absorbé les rayonnements UV en protégeant ainsi la matrice du PVC .

L'addition d'un anti UV a prouvé son efficacité sur la photodégradation du PVC où a été joué un rôle de protection contre les UV.

*REFIRENCE BIBLIOGRAPHIE*

## ***Références bibliographie***

- [1] : Guillaume Monin : « Stabilisation chimique des électrolytes polymères pour pile à combustible » ; thèse de doctorat, Université de Grenoble , France, 2012. En ligne disponible sur le site : [http://hal.archivesouvertes.fr/docs/00/72/81/76/PDF/35838\\_MONIN\\_2012\\_archivage.pdf](http://hal.archivesouvertes.fr/docs/00/72/81/76/PDF/35838_MONIN_2012_archivage.pdf) ,consulté le 09/04/2013.
- [2] : Louis Carette : « stabilisants » . En ligne : disponible sur le site : [www.patrickroch.com/ingemeca/docs/genie.../Stabilisants.pdf](http://www.patrickroch.com/ingemeca/docs/genie.../Stabilisants.pdf) , consulté le 27/12/2012.
- [3] : [www.tapeten.de](http://www.tapeten.de). papier peints, PVC. et plastifiants, wall papier-PVC-plasticers , consulté le 25/02/2013 .
- [4] : Le PVC dans la construction , en ligne : [www.laplasturgie.fr/communiqués/PVC-construction-mars2010.pdf](http://www.laplasturgie.fr/communiqués/PVC-construction-mars2010.pdf) , consulté le
- [5] : Maou Samira, « Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation », Mémoire Magister, Université Kasdi Merbeh, Ourgla, 2012. En ligne disponible sur le site : <http://bu.univ-ouargla.dz/MAOU-Samira.pdf?idthese=878>, UNI OURGLA , consulté le 28/02/2013.
- [6] : La chimie de PVC. En ligne disponible sur le site : [www.polidou.fr/fichiers/chimie\\_du\\_PVC.pdf](http://www.polidou.fr/fichiers/chimie_du_PVC.pdf) consulté le 17/12/2012.
- [7] : Production de CVM. En ligne disponible sur le site : <http://www.PVCinfo.be/home>. Consulté le 12/02/2013
- [8] : Poly (chlorure de vinyle) ou PVC . En ligne disponible sur le site : [inocite.wikispaces.com/file/view/TI-am3325.pdf](http://inocite.wikispaces.com/file/view/TI-am3325.pdf) , consulté le 14/01/2013.
- [9] : Chimique Associés Études de cas , polymérisation en émulsion ensemencée .En ligne disponible sur le site : <http://www.chimical-associates.co.uk/chimical-associates-case-studies.com>, consulté le 11/02/2013.
- [10] : Produits PVC - Détails techniques ; Foamalite Ltd .En ligne disponible sur le site : [www.gilmanbrothers.com/foamalitetechmanual.pdf](http://www.gilmanbrothers.com/foamalitetechmanual.pdf) , consulté le 11/02/2013.
- [11]:Charges et Additifs . En ligne disponible sur le site : [www.scribd.com/doc/3-6charges-et-additifs](http://www.scribd.com/doc/3-6charges-et-additifs), consulté le 12/02/2013
- [12] : Additifs pour polymères . En ligne disponible sur le site : <http://www.PVCinfo.be/home.asp?Page=141>, consulté le : 24/02/1/2013.
- [13] : Wilkes, Charles E. ; Summers, James W. ; Daniels, Charles Anthony; Berard, Mark

T., PVC Handbook, Hanser Verlag, (2005) consulté le 11/11/2012.

[14] : Structure et propriétés des polymères-chap-3-a-5,D.GRIDAINE , IUT de Troves L.P.MCA.2009/2010 . En ligne

disponible sur le site : [Liberty.1.free.fr/.../structure%20et%20proprietés%20](http://Liberty.1.free.fr/.../structure%20et%20proprietés%20), consulté le 25/03/2013.

[15]: J. G. Speight, Norbert Adolph Lange, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, (2005).

[16] : Transformation du PVC en produit fini. En ligne

disponible sur le site : <http://www.pvcinfo.be/home.asp?page=163>, consulté le 27/12/2012.

[17] : IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans,

«Evaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme, Groupe 3 : Inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme». En ligne

disponible sur le site : <http://monographs.iarc.fr>, CIRC, 16 janvier 2009. Consulté le 22/08/2012.

[18] : Polychlorure de vinyle (pvc).En ligne

disponible sur le site : [www.gaggione.fr/downloads/polychloruredevinylepvc.pdf](http://www.gaggione.fr/downloads/polychloruredevinylepvc.pdf), consulté le 22/12/2012.

[19] : Peacock A.J, Handbook of polyethylene : Structure, Properties, and Applications, New York: Marcel Dekker, 534, (2001).

[20] : J. Dupuy, « Synthèse de nouveaux catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène », thèse de doctorat, Université Lyon 1, 171, (1994), consulté en : 23/12/2012.

[21] : J-P.TROGNON , J.VERDU ;M.PIPERAUD : « structures-propriétés mise en œuvre et normalisation , précis de matières plastiques», Paris.

[22] : Propriétés physiques du PVC , Propriétés de fluage . En ligne

disponible sur le site : [http://www.pvc.org/en/p/creep-propertes\\_fluage](http://www.pvc.org/en/p/creep-propertes_fluage), consulté le 27/12/1013.

[23] : Propriétés ignifuges. En ligne

disponible sur le site : [http://www.latrach.net/PVC-proprieté\\_leur](http://www.latrach.net/PVC-proprieté_leur), consulté le 27/12/2012.

[24] : Les avantages sur les PVC. En ligne

disponible sur le site : <http://www.profialis.com/be/fr/gamme-de-produits/avantages/> , consulté le 22/12/2012.

[25] : Les avantages et les inconvénients, PVC. En ligne

disponible sur le site : <http://www.partnaire-europeen.fr/Actualites-consiels/actualites-deimmobilier/L-actualites-nationale/PVC-utilisation-avantages-incovinients-20100812> , consulté le 17/12/2012.

- [26] : PVC, histoire et applications. En ligne  
disponible sur le site : <http://www.gralon.net/articles /matérielle-et-consommables/materiels-industriels/article-le-PVC---histiore-et-applications Industrielles-1170.html>, 17 Décembre 2012, consulté le 11/02/2013.
- [27] : Secteur Médical, PVC. En ligne  
disponible sur le site : <http://www.PVC application info./home. htm>, consulté le 12/02/2013.
- [28] : Les avantages, PVC ? . En ligne  
disponible sur les sites : <http://www.menuisierspevecites.com/les avantages-du-pvc-qualite.html> , consulté en 12/01/2013.
- [29] : Les dangers PVC. En ligne  
disponible sur les sites : <http://www.maison desservices.com /Habitation /page 68.html>, consulté le 12/02/2013.
- [30] : Lakhdari Fatiha ; « Synthèses de Polymères Photorésistants », thèse de magister , faculté des sciences, Oran, 2008 .En ligne  
disponible sur le site : [www.univ-usto.dz/LPPMCA.../ magister/ Lakhdari% 20magister.pdf](http://www.univ-usto.dz/LPPMCA.../ magister/ Lakhdari% 20magister.pdf) , consulté le 28/02/2013.
- [31] : Foued Aloui ; « rôle des absorbeurs UV inorganiques sur la photostabilisation des systèmes bois – finition transparente », thèse de doctorat, faculté des sciences et techniques , Nanney1,France ,2006 . En ligne  
disponible sur le site : [www.amazon.com>.....> chemistry, physicol & theoreticol tel, archives-ouvertes, fr/docs/00/08/07/30/..../thèses S.pdf](http://www.amazon.com>.....> chemistry, physicol & theoreticol tel, archives-ouvertes, fr/docs/00/08/07/30/..../thèses S.pdf), consulté le 03/01/2013.
- [32]:<http://canadienssante.gc.ca/environnement-environnement/sun-soliel/radiation-rayonnent.fra.php>, consulté le 28/02/2013.
- [33] : irmouli youcef, « étude de système de finition pour le bois : application de nouvelle formulation, vieillissement et amélioration des performances », thèse de doctorat, Université Henri Pouicaré, 2007,Nancy I, France. En ligne  
disponible sur le site : [www.theses.fr/2007 NANU10128](http://www.theses.fr/2007 NANU10128), consulté le 10/02/2013.
- [34] : Les facteurs influés sur la lumière UV. En ligne  
disponible sur le site : <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs305/fr/>, consulté le 26/02/2013.
- [35] : les applications de la lumière UV. En ligne  
disponible sur le site : <http://www.sante.gouv.fr/les rayonnement-ultraviolets-définition-et-sources.html>, consulté le 15/05/2013.

# *ANNEXE*

## V. Liste des Tableaux

### V.1 Tableaux des compositions des mélanges

✓ *Recette de Mélange PVC08A (A)*

*Tableau (1) : Composition du mélange (A)*

<i>Matériaux</i>	<i>Quantités en gramme (g)</i>
<i>PVC-S-70 +Craie Microcarb</i>	<i>3404</i>
<i>Plastifiant (DIDP) +Stabilisant (Ca/Zn)</i>	<i>1310</i>

✓ *Recette de Mélange (B)*

*Tableau (2) : Composition du mélange (B)*

<i>Matériaux</i>	<i>Quantités en gramme (g)</i>
<i>PVC08A</i>	<i>99</i>
<i>Anti -UV</i>	<i>1</i>

✓ *Recette de Mélange (C)*

*Tableau (3) : Composition du mélange (C)*

<i>Matériaux</i>	<i>Quantités en gramme (g)</i>
<i>PVC08A</i>	<i>98.5</i>
<i>Anti -UV</i>	<i>1.5</i>

✓ *Recette de Mélange (D)*

*Tableau (4) : Composition du mélange (D)*

<i>Matériaux</i>	<i>Quantités en gramme (g)</i>
<i>PVC08A</i>	<i>98</i>
<i>Anti -UV</i>	<i>2</i>

✓ *Recette de Mélange (E)*

*Tableau (5) : Composition du mélange (E)*

<i>Matériaux</i>	<i>Quantités en gramme (g)</i>
<i>PVC08A</i>	<i>97.5</i>
<i>Anti -UV</i>	<i>2.5</i>

✓ *Recette de Mélange (F)**Tableau (6) : Composition du mélange (F)*

Matériaux	Quantités en gramme (g)
PVC-S-70 + Craie Microcarb	3404
Plastifiant (DIDP) + Stabilisant (Ca/Zn)	1310
Noir	14

## V.2 Essais Mécanique de traction

## ➤ Avant vieillissement

*Tableau (7) : Essai mécanique du mélange (A) avant vieillissement*

N°	Paramètres					Moyenne		Médiane	
	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.08	3.8	100	360.3	13.8	345.00	13.54	346.40	13.70
2	2.09			399.9	13.7				
3	2.02			307.0	12.5				
4	2.08			346.4	14.2				
5	2.09			312.8	13.5				

*Tableau (8) : Essai mécanique du mélange (B) avant vieillissement*

N°	Paramètres					Moyenne		Médiane	
	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.13	3.8	100	234.8	12.9	254.74	13.10	258.50	12.90
2	2.20			258.5	13.5				
3	2.18			230.1	12.9				
4	2.09			279.8	13.5				
5	2.16			270.5	12.7				

*Tableau (9) : Essai mécanique du mélange (C) avant vieillissement*

Paramètres	Moyenne	Médiane							
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.10	3.8	100	343.1	13.8	356.96	13.82	362.2	14.00
2	1.95			340.2	12.6				
3	1.95			376.2	14.5				
4	1.98			363.1	14.0				
5	1.98			362.2	14.2				

Tableau (10) : Essai mécanique du mélange (D) avant vieillissement

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.12	3.8	100	275.9	13.6	317.70	13.35	312.00	13.30
2	2.04			370.9	12.5				
3	2.14			321.8	14.1				
4	2.07			302.2	13.2				

Tableau (11) : Essai mécanique du mélange (E) avant vieillissement

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	218	3.8	100	297.0	14.5	344.40	13.80	357.90	13.60
2	2.1			329.6	13.4				
3	2.18			357.9	14.8				
4	2.2			359.3	13.6				
5	2.3			378.2	12.9				

Tableau (12) : Essai mécanique du mélange (F) avant vieillissement

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.08	3.8	100	324.4	14.0	345.98	13.68	381.00	13.90
2	2.00			381.0	13.9				
3	2.00			383.0	12.1				
4	2.11			353.6	14.7				
5	1.98			388.9	13.7				

## ➤ Après vieillissement

Tableau (13) : Essai mécanique du mélange (A) après vieillissement

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.04	3.8	100	315.7	12.2	313.98	13.00	327.00	13.20
2	2.08			327.0	12.1				
3	2.05			348.1	13.6				
4	2.04			350.2	14.0				
5	2.11			228.9	13.2				

Tableau (14) : Essai mécanique du mélange (B) après vieillissement

Paramètres					Moyenne		Médiane		
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.10	3.8	100	205.3	13.3	235.70	14.10	238.50	14.20
2	2.14			231.0	14.7				
3	2.14			238.5	14.2				
4	2.08			256.7	13.8				
5	2.12			246.9	14.5				

Tableau (15) : Essai mécanique du mélange (C) après vieillissement

Paramètres					Moyenne		Médiane		
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	1.96	3.8	100	277.0	13.3	298.40	13.30	293.30	13.10
2	1.99			318.3	14.7				
3	2.1			271.4	14.2				
4	2.02			293.3	13.8				
5	1.96			331.9	14.5				

Tableau (16) : Essai mécanique du mélange (D) après vieillissement

Paramètres					Moyenne		Médiane		
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.07	3.8	100	248.9	12.7	283.10	12.70	273.70	12.80
2	2.13			336.5	12.9				
3	2.04			248.4	11.8				
4	2.09			298.5	13.4				

Tableau (17) : Essai mécanique du mélange (E) après vieillissement

Paramètres					Moyenne		Médiane		
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.13	3.8	100	332.9	13.7	357.68	13.70	356.00	13.70
2	2.13			396.4	14.5				
3	2.18			313.8	13.6				
4	2.24			389.6	13.8				
5	2.13			356.0	13.0				

**Tableau (18) : Essai mécanique du mélange (F) après vieillissement**

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.03	3.8	100	325.9	14.1	340.62	14.40	333.60	14.20
2	2.00			372.8	14.5				
3	1.99			355.5	14.0				
4	1.99			333.6	14.2				
5	2.04			315.3	15.2				

➤ **Après vieillissement UV****Tableau (19) : Essai mécanique du mélange (A) après vieillissement UV**

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.30	3.8	100	320.9	11.9	351.50	12.60	356.10	12.55
2	2.00			372.9	12.0				
3	2.19			343.1	13.1				
4	2.03			369.1	13.6				

**Tableau (20) : Essai mécanique du mélange (B) après vieillissement UV**

Paramètres						Moyenne			
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.14	3.8	100	314.0	13.2	357.25	13.20	364.55	13.15
2	2.14			375.9	13.7				
3	2.21			353.2	13.0				
4	2.13			385.9	13.1				

**Tableau (21) : Essai mécanique du mélange (C) après vieillissement UV**

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	1.97	3.8	100	392.2	13.3	361.12	13.60	362.65	13.65
2	2.07			360.0	13.6				
3	2.06			365.3	13.7				
4	2.06			327.0	13.8				

Tableau (22) : Essai mécanique du mélange (D) après vieillissement UV

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.28	3.8	100	246.4	12.1	260.8	12.7	259.25	12.65
2	2.09			265.9	13.0				
3	2.17			252.6	13.3				
4	2.23			278.1	12.3				

Tableau (23) : Essai mécanique du mélange (E) après vieillissement UV

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.22	3.8	100	237.5	12.3	273.8	12.80	270.45	12.65
2	2.14			316.6	13.5				
3	2.21			261.3	12.3				
4	2.23			279.6	13.0				

Tableau (24) : Essai mécanique du mélange (F) après vieillissement UV

Paramètres						Moyenne		Médiane	
N°	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Vitesse (mm/min)	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_r$ (%)	$\sigma_r$ (N/mm <sup>2</sup> )
1	2.25	3.8	100	293.7	12.9	299.6	13.10	295.25	12.95
2	2.03			296.8	13.0				
3	2.14			240.9	12.6				
4	2.17			367.0	13.8				

### V.3 La stabilité thermique statistique

Tableau (25) : Stabilité thermique de différents mélanges

Formulation	A	B	C	D	E	F
Temps (min) fourne	75.32	82.12	84.32	88.86	89.88	111
Temps (min) Vieillissement UV	89.98	91.57	95.40	109.5	102.56	110.57

## V.4 Etude de la Dureté shore A

Tableau (26) : Dureté shore de différents mélanges

<i>Formulation</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
<i>Dureté shore A</i>	83.45	82.90	82.02	80.90	79.27	83.77
<i>Dureté shore A vieillissement UV</i>	70.65	70.20	71.75	69.45	69.40	72.00

## V.5 Etude de la perte de masse

✓ Avant et Après vieillissement

Tableau (27) : Pertes de masse des échantillons du mélange (A)

<i>N°</i>	<i>Epaisseur (mm)</i>	<i>Surface (cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Poids d'entrée (g)</i>	<i>Poids de sortie (g)</i>	<i>P<sub>E</sub>-P<sub>S</sub></i>	<i>Perte de masse (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Médiane</i>
<i>1</i>	2.04	16.23	1.9035	1.8955	0.0080	0.492	0.449	0.492
<i>2</i>	2.08	16.30	1.9329	1.9284	0.0045	0.276		
<i>3</i>	2.05	16.25	1.8674	1.8594	0.0080	0.492		
<i>4</i>	2.04	16.23	1.9213	1.9144	0.0069	0.425		
<i>5</i>	2.11	16.35	1.9668	1.9576	0.0092	0.562		

Tableau (28) : Pertes de masse des échantillons du mélange (B)

<i>N°</i>	<i>Epaisseur (mm)</i>	<i>Surface (cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Poids d'entrée (g)</i>	<i>Poids de sortie (g)</i>	<i>P<sub>E</sub>-P<sub>S</sub></i>	<i>Perte de masse (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Médiane</i>
<i>1</i>	2.10	16.34	2.0830	2.0738	0.0092	0.563	0.617	0.571
<i>2</i>	2.16	16.44	2.0596	2.0502	0.0094	0.571		
<i>3</i>	2.14	16.41	2.0428	2.0327	0.0101	0.615		
<i>4</i>	2.08	16.30	1.9780	1.9671	0.0109	0.668		
<i>5</i>	2.12	16.37	2.0657	2.0547	0.011	0.671		

Tableau (29) : Pertes de masse des échantillons du mélange (C)

N°	Epaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	1.96	16.08	1.8714	1.8528	0.0186	1.156	0.634	0.603
2	1.99	16.14	1.8641	1.8604	0.0073	0.229		
3	2.10	16.34	1.9450	1.9359	0.0091	0.556		
4	2.02	16.19	1.9127	1.9025	0.0102	0.630		
5	1.96	16.08	1.8443	1.8346	0.0097	0.603		

Tableau (30): Pertes de masse des échantillons du mélange (D)

N°	Epaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.07	16.28	1.9166	1.9019	0.0174	0.902	0.820	0.851
2	2.23	16.57	2.0827	2.0708	0.0119	0.718		
3	2.13	16.39	2.0082	1.9960	0.0122	0.744		
4	2.04	16.23	1.9168	1.9024	0.0144	0.887		
5	2.09	16.32	1.9474	1.9335	0.0139	0.851		

Tableau (31) : Pertes de masse des échantillons du mélange (E)

N°	Epaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.13	16.39	2.0070	1.9967	0.0103	0.628	0.673	0.628
2	2.13	16.39	2.0534	2.0399	0.0135	0.823		
3	2.18	16.48	1.9976	1.9856	0.012	0.728		
4	2.24	16.59	2.1037	2.0942	0.0095	0.572		
5	2.13	16.39	1.9804	1.9703	0.0101	0.616		

Tableau(32) : Pertes de masse des échantillons du mélange (F)

N°	Epaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.03	16.21	1.9508	1.9451	0.0057	0.351	0.444	0.464
2	2.00	16.16	1.8780	1.8714	0.0066	0.408		
3	1.99	16.14	1.8613	1.8538	0.0075	0.464		
4	1.99	16.14	1.9597	1.9517	0.008	0.495		
5	2.04	16.21	1.9607	1.9525	0.0082	0.505		

✓ Après vieillissement UV

**Tableau (33) : Pertes de masse des échantillons du mélange (A)**

N°	Épaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.21	16.538	2.0259	2.0237	0.0022	0.133	0.154	0.154
2	2.18	16.484	1.9762	1.9733	0.0029	0.175		

**Tableau (34) : Pertes de masse des échantillons du mélange (B)**

N°	Épaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.14	16.412	1.9811	1.9782	0.0029	0.176	0.166	0.166
2	2.25	16.610	2.0499	2.0473	0.0026	0.156		

**Tableau (35) : Pertes de masse des échantillons du mélange (C)**

N°	Épaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.23	16.574	2.0427	2.0402	0.0025	0.150	0.157	0.157
2	2.10	16.34	1.9104	1.9077	0.0027	0.165		

**Tableau (36) : Pertes de masse des échantillons du mélange (D)**

N°	Épaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.22	16.556	2.0362	2.0324	0.0038	0.229	0.211	0.211
2	2.20	16.520	2.0076	2.0047	0.0032	0.193		

**Tableau (37) : Pertes de masse des échantillons du mélange (E)**

N°	Épaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	$P_E - P_S$	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.18	16.484	2.0555	2.0519	0.0036	0.218	0.178	0.178
2	2.28	16.664	2.1145	2.1122	0.0023	0.138		

**Tableau (38) : Pertes de masse des échantillons du mélange (F)**

N°	Épaisseur (mm)	Surface (cm <sup>2</sup> )	Poids d'entrée (g)	Poids de sortie (g)	P <sub>E</sub> -P <sub>S</sub>	Perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Moyenne	Médiane
1	2.16	16.448	2.0185	2.0166	0.0019	0.115	0.127	0.127
2	2.18	16.484	1.9843	2.19820	0.0023	0.139		

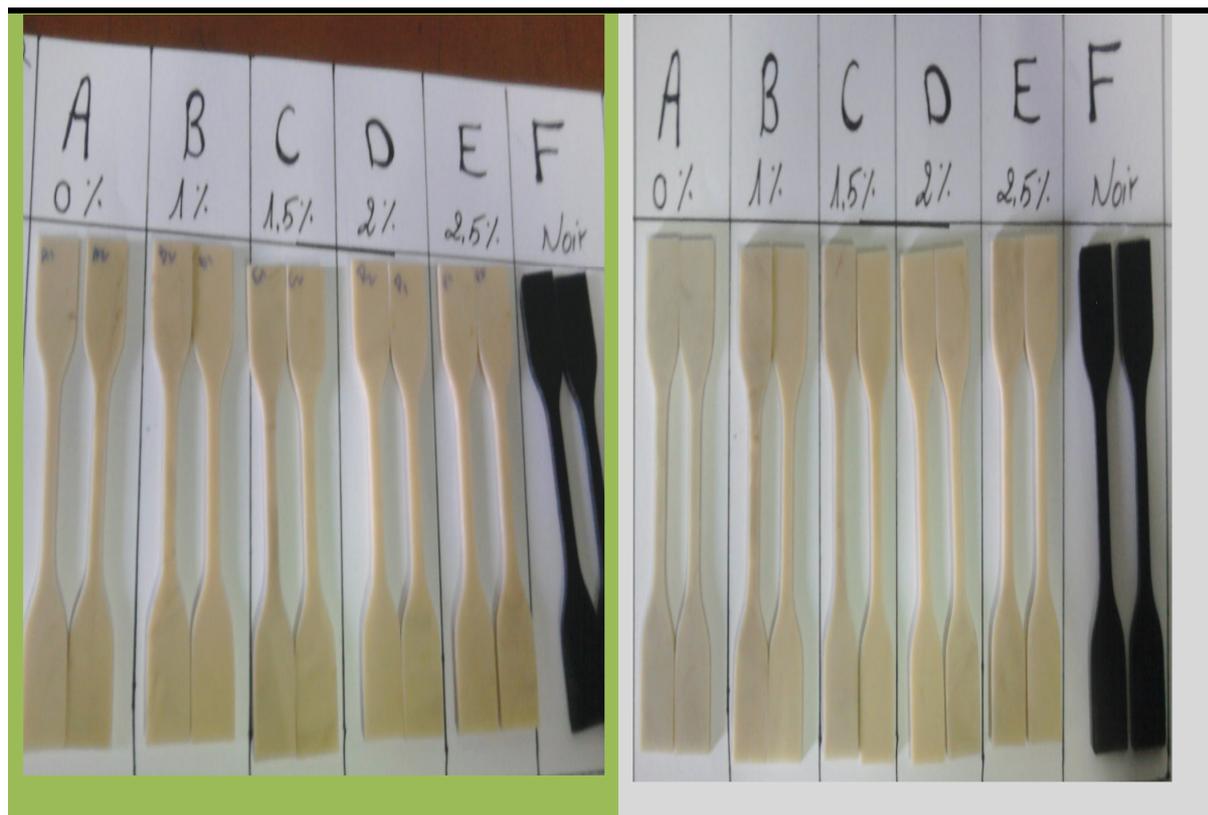
## V.6 Etude de la Taux de vieillissement

**Tableau(39) : taux de résistance et taux de l'allongement des mélanges**

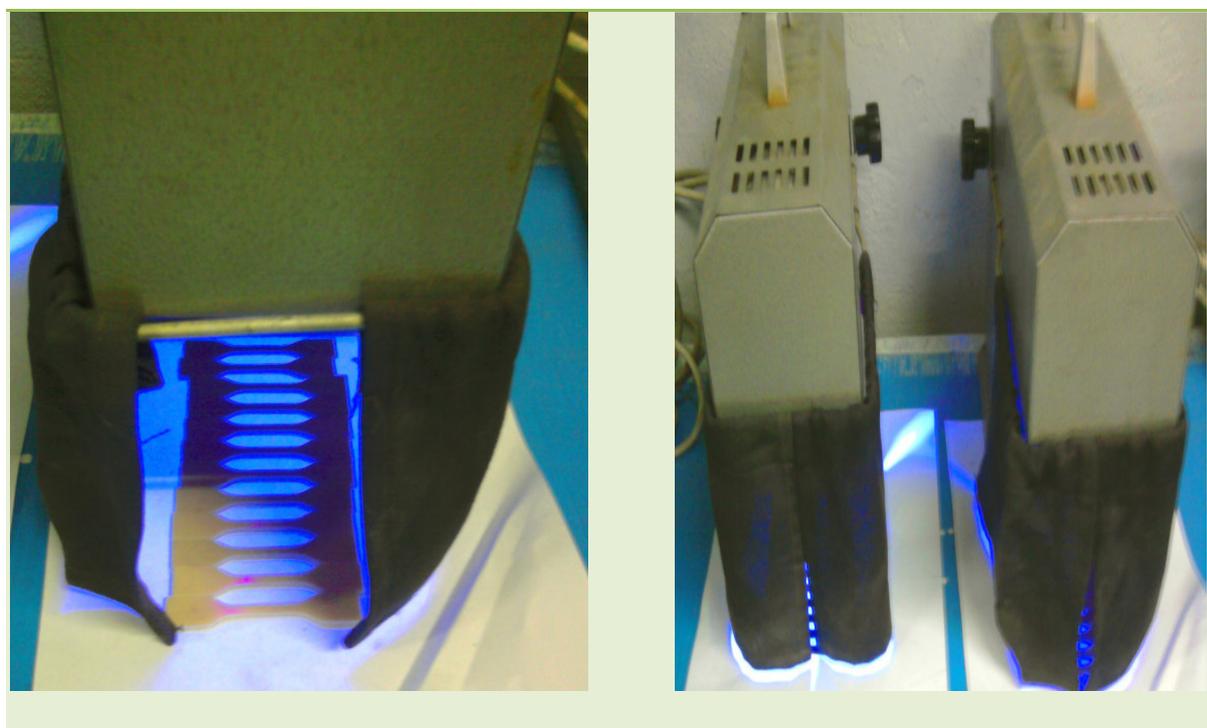
Mélanges	Taux de résistance		Taux de l'allongement	
	Après vieillissement	Après vieillissement UV	Après vieillissement	Après vieillissement UV
<i>A</i>	-3.64	-8.39	-5.60	5.39
<i>B</i>	11.81	1.93	-7.73	14.02
<i>C</i>	-6.42	-2.5	-19.02	0.17
<i>D</i>	-4.47	-4.88	-12.27	-6.90
<i>E</i>	0.73	-6.98	-0.53	-24.43
<i>F</i>	-3.40	6.70	-5.65	-22.50

**Tableau (40) : Les résultats obtenus par vieillissement UV (dégradation de couleur)**

Avant vieillissement UV	Après vieillissement V
-------------------------	------------------------



➤ *Appareille de la lumière UV*



## Résumé

Le thème étudié est proposé par l'UNICAB de Biskra . Cette étude avait comme objectif l'obtention d'un matériau à base de PVC coloré (un matériau sans couleur noir). La couleur noir est certainement liée au noir de carbone qui est un additif important dans les mélanges à base de PVC. Le noir de carbone doit être remplacé par un anti UV qui a pour fonction protéger le PVC.

Différentes formulations ont été préparées avec la résine PVC comme matière de base avec l'addition d'un anti UV. Les échantillons ont subi différentes étapes de préparation : extrusion, pressage et découpage. Ces échantillons ont été analysés à l'aide des tests mécaniques (traction, dureté Shore, perte de masse), et aussi à l'aide des tests thermiques (stabilité thermique).

Les résultats obtenus ont montrés clairement que l'anti UV a joué un rôle en amélioration son stabilité thermique, perte de masse.

Alors l'anti UV est un additif qui apporter quelques améliorations des propriétés de PVC mais ceci est réalisable à un certain pourcentage (1% à 2%).

**Mots clés :** PVC , anti UV, dégradation, photostabilisation.

---

## Summary

The topic studied is proposed by UniCab Biskra. This study had as objective to obtain a colored base material (PVC material without black color). The black color is certainly related to carbon black which is an important additive in PVC-based mixtures. Carbon black is to be replaced by a UV whose function is to protect the PVC.

Different formulations were prepared with the PVC resin as the base material with the addition of a UV anti. Samples have undergone various stages of preparation: extrusion, pressing and cutting. These samples were analyzed using mechanical tests (tensile, hardness Shore, weight loss), and also using the thermal tests (thermal stability)..

The results have clearly shown that UV has played a role in improving the thermal stability, mass loss.

Then UV is an additive that some improvements properties PVC but this can be done a certain percentage (1% to 2%).

**Keywords :** PVC , UV anti , degradation , photostabilisation.

---

## ملخص

الموضوع المدروس مقترح من طرف مؤسسة صناعة الكوابل بسكرة كانت هذه الدراسة كهدف للحصول على البولي كلورير الفينيل الملون (دون لون اسود). اللون الاسود هو اسود الكربون و هو مادة مضافة هامة في مخاليط البولي كلورير الفينيل. وذلك باستبدال اسود الكربون بمثبت الاشعة الفوق بنفسجية والذي تتمثل مهمته في حماية البولي كلورير الفينيل.

حضرت مختلف التركيبات مع الراتنج البلاستيكية كمواد اساسية مع اضافة مثبتات الضعة الفوق بنفسجية. خضعت العينات المراحل مختلفة من الاعداد: الشيق الكبس التفضيل. وقد تم تحليل هذه العينات باستخدام الاختبارات الحرارية (الاستقرار الحراري) .

وقد اظهرت النتائج بوضوح ان مثبت الاشعة الفوق بنفسجية لعبت دورا في تحسين الاستقرار الحراري و ضياع الكتلة. اذن مثبت الاشعة الفوق بنفسجية هي مادة مضافة لتحسين خصائص البولي كلورير الفينيل و ذلك بنسبة (1% الى 2%).

**كلمات البحث:** البولي كلورير الفينيل , مثبت الاشعة الفوق بنفسجية , انحطاط , الاستقرار بالاشعة .