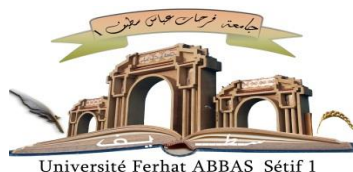


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS Sétif 1

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SÉTIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie des Polymères

Par

M^{elle} : CHELIL Ouassila

THÈME

**Préparation de savons métalliques de l'huile de tournesol
époxydée et applications comme stabilisants thermiques
des polymères chlorés**

Soutenue le 18 / 02 / 2019 devant le Jury:

HADDAOUI Nacereddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BELHANECHÉ-BENSEMRA Naima	Professeur	ENP. El Harrache-Alger	Encadreur
BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Encadreur
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Univ. A. M de Béjaia	Examinateur
BOUKERROU Amar	Professeur	Univ. A. M de Béjaia	Examinateur
DOUBI Abdelmalek	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinateur

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère ;

A mes sœurs ;

A mon frère ;

A toute ma famille ;

A toutes mes amies.

Je remercie Dieu pour la force qu'il m'a donnée pour accomplir ce modeste travail...Je ne remercierai jamais assez.

Notre travail a été réalisé au laboratoire des Matériaux Multiphasiques, de l'université FERHAT Abbas de Sétif avec la collaboration de l'unité CALPLAST de Sétif et de l'Institut de Science des Matériaux de Madrid (CSIC) en Espagne.

Je remercie l'université du 20 Aout 1955 de Skikda surtout le chef du département de génie des procédés, docteur Zoubida Marsa pour l'aide qu'elle m'a apportée et pour sa patience.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse, Madame Naima Belhaneche-Bensemra, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Je la remercie pour avoir été présente chaque fois que j'avais besoin d'elle, je la remercie d'avoir suivi mon travail avec patience et conscience et pour son accompagnement et ses précieux conseils qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail, pour son extrême gentillesse et pour avoir su m'épauler dans les moments les plus difficiles.

Je tiens à remercier mon co-encadreur, Monsieur M.T. Benaniba, professeur à l'université de Sétif (UFAS), pour son suivi le long de mon travail.

Je tiens à remercier, Monsieur N. Haddaoui, professeur à l'UFAS, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury.

Je suis, d'autre part, sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs T. Douibi, professeur à l'UFAS, H. Djidjelli et A. Boukerrou, professeurs à l'université de Béjaia, en acceptant d'examiner ce travail et en participant à ce jury.

Je remercie docteur Marta Fernández-García ainsi que docteur Daniel López García, directeur de l'Institut de Science des Matériaux de Madrid pour l'accueil et pour tout le temps qu'ils m'ont consacré. Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne...

Je tiens également à remercier les techniciens A. Benmekideche Abdelhakim et M. Khitas pour leur soutien et pour leur aide depuis le début de ma thèse.

Je n'oublie pas de remercier les collègues polyméristes qui ont été compréhensifs pour le partage du matériel.

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

Symbole	Nomenclature
HCl	Acide chlorhydrique
DMA	Analyse mécanique dynamique
ATG	Analyse thermogravimétrique
Ba	Barium
KBr	Bromure de potassium
Cd	Cadmium
Ca	Calcium
DSC	Calorimétries différentielles à balayage
BaCl₂.2H₂O	Chlorure de barium dihydraté
CdCl₂	Chlorure de cadmium
CaCl₂	Chlorure de calcium
ZnCl₂	Chlorure de zinc
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
pKa	Constante d'acidité
DHC	Déshydrochloruration
DOP	Dioctyle phtalate
COO⁻	Groupe carboxylate
HGC	Huile de graines de caoutchouc
HGCE	Huile de graines de caoutchouc époxydée
HGR	Huile de graines de ricin
HGX	Huile de graines de Ximenia
HSE	Huile de soja époxydée
HT	Huile de tournesol
HTE	Huile de tournesol époxydée
KOH	Hydroxyde de potassium
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
I	Iode
Ca²⁺	Ion de calcium (cation)
K⁺	Ion de potassium (cation)
Na⁺	Ion de sodium (cation)
Hg	Mercure

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

Cd (NO₃)₂.4H₂O	Nitrate de cadmium tétrahydraté
Pb (NO₃)₂	Nitrate de plomb (II)
O₂	Oxygène
O₃	Ozone
Pb	Plomb
PAA 29	Poly(acide acrylique)
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
PE	Polyéthylène
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PP	Polypropylène
pH	Potentiel d'hydrogène
ZnSO₄	Sulfate de zinc
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofuranne
UV	Ultraviolet
Zn	Zinc

N° du tableau	Titre du tableau	Page
Tableau I-1 :	Principales propriétés des différents types de PVC	6
Tableau I-2 :	Longueur d'onde d'absorption des maximums λ pour les polyènes de rang n du type $-(CH = CH)_n-$	12
Tableau I-3 :	Structures chimiques et application des métaux mixtes	18
Tableau I-4 :	Les différents facteurs externes qui agissent sur les polymères	30
Tableau II-1 :	Les différentes formulations réalisées. Les teneurs sont exprimées en PCR (Parties pour cent de résine)	39
Tableau III-1 :	Données de thermogravimétrie de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE	52
Tableau III-2 :	Résultats de DSC de l'HTE et des savons métalliques dérivés de l'HTE	55
Tableau III-3 :	Les degrés de coloration des formulations avant et après le vieillissement accéléré	57
Tableau III-4 :	Les bandes d'absorption des films de PVC préparés à 170 °C pendant 10 min	64
Tableau III-5 :	Masses moléculaires moyennes en nombre (\overline{M}_n), en poids (\overline{M}_w) et indice de polymolécularité (I_p) pour les échantillons de PVC	74
Tableau III-6 :	Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fréquence	79
Tableau III-7 :	Données thermogravimétriques des différentes formulations	91
Tableau III-8 :	Températures de transitions vitreuses observées pour le PVC pur et pour les différentes formulations du PVC	95

N° du tableau	Titre du tableau	Page
Tableau I-1 :	Principales propriétés des différents types de PVC	6
Tableau I-2 :	Longueur d'onde d'absorption des maximums λ pour les polyènes de rang n du type $-(CH = CH)_n-$	12
Tableau I-3 :	Structures chimiques et application des métaux mixtes	18
Tableau I-4 :	Les différents facteurs externes qui agissent sur les polymères	30
Tableau II-1 :	Les différentes formulations réalisées. Les teneurs sont exprimées en PCR (Parties pour cent de résine)	39
Tableau III-1 :	Données de thermogravimétrie de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE	52
Tableau III-2 :	Résultats de DSC de l'HTE et des savons métalliques dérivés de l'HTE	55
Tableau III-3 :	Les degrés de coloration des formulations avant et après le vieillissement accéléré	57
Tableau III-4 :	Les bandes d'absorption des films de PVC préparés à 170 °C pendant 10 min	64
Tableau III-5 :	Masses moléculaires moyennes en nombre (\overline{M}_n), en poids (\overline{M}_w) et indice de polymolécularité (I_p) pour les échantillons de PVC	74
Tableau III-6 :	Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fréquence	79
Tableau III-7 :	Données thermogravimétriques des différentes formulations	91
Tableau III-8 :	Températures de transitions vitreuses observées pour le PVC pur et pour les différentes formulations du PVC	95

N° de figure	Titre de la figure	Page
Figure II-1 :	Détermination des régimes linéaires et non-linéaires de viscoélasticité	44
Figure II-2 :	Tests en amplitude de contrainte à une fréquence donnée (0,5Hz)	44
Figure II-3 :	Grandeurs mesurées et imposées lors de l'essai	47
Figure II-4 :	Représentation schématique de l'évolution de $\tan \delta$ et E' d'un polymère non réticulé pour une sollicitation à fréquence constant (1Hz) et lors d'une montée en température	47
Figure II-5 :	Courbe d'élution en chromatographie sur colonne	49
Figure III-1.	Spectres IRTF de (a) l'HTE et des dérivés de savons métalliques de l'HTE: (b) Ba-HTE, (c) Zn-HTE, (d) Pb-HTE, (e) Cd-HTE	52
Figure III-2:	Courbes thermogravimétriques de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE	54
Figure III-3 :	Courbes dérivées thermogravimétriques de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE	54
Figure III-4 :	Courbes DSC de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE	56
Figure III-5:	Evolution de la coloration des formulations (a et b) témoins et des formulations à base (c) de savon de Ba-HT et (d) de savon de Ba-HTE	59
Figure III-6:	Evolution de la coloration des formulations (a et b) témoins et des formulations à base (c) de savon de Zn-HT et (d) de savon de Zn-HTE	59
Figure III-7:	Evolution de la coloration des formulations (a et b) témoins et des formulations à base (c) de savon de Pb-HT et (d) de savon de Pb-HTE	60
Figure III-8:	Evolution de la coloration des formulations (a et b) témoins et des formulations à base (c) de savon de Cd-HT et (d) de savon de Cd-HTE.	60
Figure III-9 :	Evolution de la coloration des différentes formulations en présence de l'huile de tournesol (HT)	61
Figure III-10 :	Evolution de la coloration des différentes formulations en présence de l'huile de tournesol époxydée (HTE)	61

Figure III-11 :	Variation de la stabilité thermique des différentes formulations	62
Figure III-12:	Spectre IRTF de la formulation à base de l'huile de tournesol témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	65
Figure III-13 :	Spectre IRTF de la formulation à base de l'huile de tournesol époxydée témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	65
Figure III-14 :	Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Barium de l'huile de tournesol (Ba-HT) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	66
Figure III-15 :	Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Barium de l'huile de tournesol époxydée (Ba-HTE) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	66
Figure III-16:	Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Zinc de l'huile de tournesol (Zn-HT) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	67
Figure III-17:	Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Zinc de l'huile de tournesol époxydée (Zn-HTE) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	67
Figure III-18:	Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Plomb de l'huile de tournesol (Pb-HT) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	68
Figure III-19:	Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Plomb de l'huile de tournesol époxydée (Pb-HTE) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	68
Figure III-20:	Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Cadmium de l'huile de tournesol (Cd-HT) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	69
Figure III-21:	Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Cadmium de l'huile de tournesol époxydée (Cd-HTE) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours	69
Figure III-22 :	Spectres UV-visible des formulations témoins à base de (a) HT, (b) HTE et des formulations à base (c) de savon de Ba-HT, (d) de savon de Ba-HTE, (e) de savon de Zn-HT et (f) de savon de Zn-HTE	71
Figure III-23 :	Spectres UV-visible des formulations vieilles à base de (a) HT, (b) HTE et des formulations à base (c) de savon de Ba-HT, (d) de savon de Ba-HTE, (e) de savon de Zn-HT et (f) de savon de Zn-HTE	71

Figure III-24 :	Spectres UV-visible des formulations témoins à base de (a) HT, (b) HTE et des formulations à base (c) de savon de Pb-HT, (d) de savon de Pb-HTE (e) de savon de Cd-HT et (f) de savon de Cd-HTE	72
Figure III-25 :	Spectres UV-visible des formulations vieillis à base de (a) HT, (b) HTE et des formulations à base (c) de savon de Pb-HT, (d) de savon de Pb-HTE, (e) de savon de Cd-HT et (f) de savon de Cd-HTE	72
Figure III-26 :	Chromatogrammes de (a) PVC seul, (b) l'HT et les dérivés de savons métalliques de l'HT témoins, (c) PVC/Ba-HT, (d) PVC/Zn-HT, (e) PVC/Pb-HT et (f) PVC/Cd-HT	75
Figure III-27 :	Chromatogrammes de (a) PVC seul, (b) l'HTE et les dérivés de savons métalliques de l'HTE témoins, (c) PVC/Ba-HTE, (d) PVC/Zn-HTE, (e) PVC/Pb-HTE et (f) PVC/Cd-HTE.	75
Figure III-28 :	Chromatogrammes de (a) PVC seul, (b) l'HT et les dérivés de savons métalliques de l'HT vieillis, (c) PVC/Ba-HT, (d) PVC/Zn-HT, (e) PVC/Pb-HT et (f) PVC/Cd-HT	76
Figure III-29 :	Chromatogrammes de (a) PVC seul, (b) l'HTE et les dérivés de savons métalliques de l'HTE vieillis, (c) PVC/Ba-HTE, (d) PVC/Zn-HTE, (e) PVC/Pb-HTE et (f) PVC/Cd-HTE	76
Figure III-30 :	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz	79
Figure III-31 :	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz	80
Figure III-32 :	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Ba-HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz	80
Figure III-33 :	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Ba-HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz	81
Figure III-34 :	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Zn-HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.	81
Figure III-35 :	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Zn-HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz	82

Figure III-36:	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E''), (b) module de conservation (E') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Pb-HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz	82
Figure III-37:	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E''), (b) module de conservation (E') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Pb-HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.	83
Figure III-38:	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E''), (b) module de conservation (E') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Cd-HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz	83
Figure III-39:	Courbe d'évolution du (a) module de perte (E''), (b) module de conservation (E') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Cd-HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz	84
Figure III-40:	Variation de la température de transition vitreuse en fonction des différentes formulations utilisées	84
Figure III-41	Variation des modules dynamiques des différentes formulations de PVC de l'HT en fonction du temps à 180°C (a) Module de conservation (G'), (b) Module de perte (G'') et (c) Tangente delta	86
Figure III-42:	Variation des modules dynamiques des différentes formulations de PVC de l'HTE en fonction du temps à 180°C (a) Module de conservation (G'), (b) Module de perte (G'') et (c) Tangente delta	87
Figure III-43:	Variation des viscosités complexes des différentes formulations de PVC de l'HT en fonction du temps à 180°C (a) Partie réelle (η') à 180°C, (b) Partie imaginaire (η'') et (c) viscosité complexe (η^*)	87
Figure III-44:	Variation des viscosités complexes des différentes formulations de PVC de l'HTE en fonction du temps à 180°C (a) Partie réelle (η'), (b) Partie imaginaire (η'') et (c) viscosité complexe (η^*)	88
Figure III-45:	Variation des propriétés rhéologiques des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HT en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à 180°C (a, c) et à 190°C à (b, d)	89
Figure III-46:	Variation des propriétés rhéologiques des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HTE en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à 180°C (a, c) et à 190°C à (b, d)	90
Figure III-47:	Courbes thermogravimétriques TG des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HT	93
Figure III-48:	Courbes dérivées thermogravimétriques DTG des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HT	93

Figure III-49:	Courbes thermogravimétriques TG des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HTE	94
Figure III-50:	Courbes dérivées thermogravimétriques DTG des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HTE	94
Figure III-51 :	Thermogrammes DSC (a) PVC, (b) PVC/ HT et dérivés de savons métalliques de l'HT (c) Ba-HT, (d) Zn-HT, (e) Pb-HT, (f) Cd-HT	96
Figure III-52 :	Thermogrammes DSC (a) PVC, (b) PVC/HTE et dérivés de savons métalliques de l'HTE (c) Ba-HTE, (d) Zn-HTE, (e) Pb-HTE, (f) Cd-HTE	96

	Page
DEDICACES.....	i
REMERCIEMENTS.....	ii
LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	v
LISTE DES FIGURES.....	vi
SOMMAIRE.....	xi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	3

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Etude bibliographique.....	5
I-1. Généralités sue le PVC.....	5
I-1-1. Caractéristiques.....	5
I-1-2. Synthèse du monomère.....	6
I-1-3. Voies de polymérisation.....	6
I-1-3-1. Polymérisation en suspension.....	7
I-1-3-2. Polymérisation en masse.....	7
I-1-3-3. Polymérisation en émulsion.....	7
I-1-3-4. Polymérisation en solution.....	8
I-1-4. Structure du PVC.....	8
I-1-5. Les raisons de la dégradation thermique du PVC.....	9
I-1-5-1. Les irrégularités de la structure.....	10
I-1-5-2. Masse moléculaire relative.....	10
I-1-5-3. Mode de polymérisation.....	10
I-1-5-4. Présence d'oxygène.....	10
I-1-6. La déshydrochloruration du PVC.....	10
I-1-7. La coloration du PVC.....	12
I-1-8. Additifs du PVC.....	13
I-1-8-1. Plastifiants.....	13
I-1-8-2. Lubrifiants.....	13

I-1-8-3. Stabilisants thermiques.....	14
I-2. Les savons.....	16
I-2-1. Définition du savon.....	16
I-2-2. Composition des savons.....	17
I-2-3. Les savons métalliques.....	17
I-2-4. Travaux antérieurs sur la stabilisation du PVC par les savons métalliques...	18
I-3. Processus de vieillissement.....	24
I-3-1. Définition de vieillissement.....	24
I-3-2. Les différents types de vieillissement.....	25
I-3-2-1. Vieillissement chimiques.....	25
I-3-2-2. Vieillissement physique.....	28
I-3-2-3. Vieillissement naturel.....	29
I-3-2-4. Vieillissement accéléré.....	29
I-3-2-5. Vieillissement artificiel (Xénotest).....	29
I-3-3. Les facteurs de dégradation.....	29
I-3-3-1. Facteurs internes.....	30
I-3-3-2. Facteurs externes.....	30
Références bibliographiques.....	31

**CHAPITRE II : METHODOLOGIES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES
DE CARACTERISATIONS**

II. Méthodologies expérimentales et Techniques de caractérisations	38
II-1. Produits chimiques.....	38
II-2. Epoxydation de l'huile de tournesol.....	38
II-3. Préparation des savons d'huile de tournesol et de l'huile de tournesol époxydée	39
II-4. Préparation des feuilles de PVC.....	39
II-5. Essai de vieillissement artificiel.....	39
II-6. Caractérisation physico-chimique des échantillons.....	39
II-6-1. Coloration.....	39
II-6-2. Détermination de stabilité thermique résiduelle.....	40
II-6-3. Analyses spectroscopiques.....	40
II-6-3-1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	40

II-6-3-2. Spectroscopie UV-visible.....	41
II-6-4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	41
II-6-5. Analyse thermogravimétrique.....	41
II-6-6. Rhéologie statique (rhéomètre à capillaire).....	41
II-6-7. Rhéologie oscillatoire.....	43
II-6-8. Analyse mécanique dynamique.....	45
II-6-9. Chromatographie d'exclusion stérique.....	48
Références bibliographiques.....	50

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III. Resultats et discussion.....	51
III-1. Caractérisation de savons métalliques de l'huile de tournesol époxydée.....	51
III-1-1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	51
III-1-2. Analyse Thermogravimétrique.....	52
III-1-3. Analyse thermique calorimétrique à balayage.....	55
III-2. Caractérisation des films de PVC	56
III-2-1. Coloration.....	56
III-2-2. Stabilité thermique résiduelle.....	62
III-2-3. Analyses spectroscopiques.....	63
III-2-3-1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	63
III-2-3-2. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	70
III-2-4. Chromatographie d'exclusion stérique.....	73
III.2. 5. Analyse mécanique dynamique.....	77
III.2. 6. Evolution du module dynamique.....	85
III.2. 7. Rhéologie statique (rhéomètre à capillaire).....	88
III.2. 8. Analyse thermogravimétrique.....	90
III.2. 9. Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	95
Références bibliographiques.....	97
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	101
ANNEXES.....	104

Les polymères halogénés et, plus particulièrement, le poly (chlorure de vinyle) (PVC) sont des polymères tellement particuliers qu'ils méritent d'être traités séparément des autres polymères. Le PVC est un des polymères les plus utilisés et les plus versatiles que l'on retrouve dans tous les aspects de la vie courante [1].

Le PVC est le polymère amorphe le plus couramment utilisé en raison de ses bonnes propriétés telles que légèreté, durabilité et excellente résistance biologique à l'eau, aux flammes et aux produits chimiques [2]. Cependant, le PVC est considéré comme l'un des polymères les moins stables à la chaleur [3] et aux rayons UV [4]. La chaleur et les rayons UV sont bien connus pour être les agents de dégradation les plus actifs [5, 6]. La dégradation thermique du PVC est causée par des structures irrégulières qui créent des atomes de chlore labiles, Un départ d'HCl est observé dès que le polymère est chauffé à 80°C alors que sa température de transformation est comprise entre 180°C et 200°C [7].

Il est bien connu que le PVC subit une dégradation avec l'augmentation de la température dans un processus appelé déshydrochloruration, impliquant l'élimination d' HCl en chaîne et la formation de doubles liaisons conjuguées, suivies d'un changement de couleur du polymère qui va du jaune à l'orange, au rouge, au marron et, enfin, au noir [8, 9]. Sous l'effet d'une source énergétique (mécanique, thermique ou lumineuse), le chlore labile va partir sous forme d'acide chlorhydrique et laisser place à une double liaison située en alpha du chlore suivant. Ce chlore, maintenant en position allylique, est particulièrement instable et va amener rapidement à l'élimination d'une autre molécule d'HCl et à la formation d'une double liaison conjuguée [1]. Lors de la mise en œuvre du PVC, les stabilisants thermiques sont des additifs de base. Leur utilisation est nécessaire pour surmonter la faible stabilité thermique du polymère [10, 11]. Les stabilisants thermiques doivent non seulement fixer l'HCl, remplacer les atomes de chlore labiles du PVC par des groupes plus stables, mais aussi agir de telle sorte à réduire la longueur des séquences polyéniques et ainsi diminuer le brunissement du polymère qui se dégrade [12]. De plus, ils doivent éliminer l'effet catalytique de certains produits de dégradation du stabilisant sur la déshydrochloruration du polymère [13].

L'incorporation des stabilisants thermiques dans le PVC permet de travailler à des températures élevées [4]. Les additifs qui ont trouvé des applications pratiques comme stabilisants thermiques du PVC incluent les savons métalliques d'acides organiques, les composés organométalliques et les inhibiteurs de réactions en chaîne [14, 15]. Parmi les stabilisants thermiques, les savons métalliques dérivés des huiles époxydées sont utilisés [10,

11, 16]. Dans des travaux antérieurs, Benaniba et coll. [17, 18] ont modifié l'huile de tournesol par la réaction d'époxydation et ont utilisé l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme stabilisant thermique du PVC en présence de carboxylates métalliques.

Le présent travail vise à préparer, caractériser et étudier les effets des savons métalliques à base de Ba, Zn, Pb et Cd de l'huile de tournesol époxydée sur la dégradation et la stabilisation thermique du PVC. A titre de comparaison, les savons métalliques de l'huile de tournesol ont été également préparés. Pour cela, des formulations de PVC souple stabilisées avec les savons métalliques de l'huile de tournesol ou de l'huile de tournesol époxydée ont été préparées et caractérisées.

Bien que la toxicité de certains métaux, notamment le cadmium et le plomb, soit reconnue même à de très faibles concentrations et que les phtalates figurent dans la liste des "substances préoccupantes" [19-21], ce travail a pour objectif d'étudier les effets de la stabilisation thermique de différents dérivés de savons métalliques de l'HTE sur du PVC plastifié par un dérivé des phtalates et de comparer le comportement des formulations à base des stabilisants thermiques préparés. Il est évident que, selon les limitations et restrictions actuelles de l'utilisation du PVC [21], l'HTE et les savons de Zn de l'HTE sont les candidats pour de futures applications en tant que stabilisants thermiques et plastifiants.

Ce travail de thèse comporte trois chapitres:

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique regroupant les aspects suivants

- Généralités sur le PVC, sa faible stabilité thermique ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques ;
- Généralités sur les savons métalliques et leurs rôles;
- Vieillessement thermique du PVC ;
- Travaux de recherche antérieurs sur la stabilisation thermique du PVC en présence de carboxylates métalliques.

Le deuxième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux où seront décrites les différentes méthodes de préparation de l'huile de tournesol, des savons métalliques ainsi que les techniques de caractérisation des différentes formulations préparées.

Les résultats obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le troisième chapitre.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale et des recommandations pour une éventuelle continuation de ce travail.

Références bibliographiques

1. S. Girois. Stabilisation du PVC (Traité Plastiques et Composites). *Technique de l'ingénieur*, AM 3233, Paris, France, 2004, 1-5.
2. J.S. Fabiyi, A.G. McDonald. Physical morphology and quantitative characterization of chemical changes of weathered PVC/Pine composites. *J. Polym. Environ.* 2010, 18, 57–64.
3. A.K. Mukherjee, A. Gupta. Structure and dehydrochlorination of poly (vinyl chloride). *J. Makromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1981, 20, 309-331.
4. M. Fontanille, Y. Gnanou. Chimie et physicochimie des polymères, 3^{ème} éd., *Dunod* : Paris, France, 2002.
5. J. Bost. Les matières plastiques (chimie et applications). *Technique et documentation*, 2^{ème} éd., *Lavoisier* : Paris, France, 1985.
6. M.E. Labib, R. Williams, The effect of processing additives on the surface properties of polycylnylechloride. *Colloid. Polym. Sci.* 1984, 262, 551-556.
7. D.C. Miles, J.H. Briston. Technologie des polymères. *Dunod*: Paris, France, 1968.
8. H.B. Baltacıoğlu, D. Balköse. Effect of zinc stearate and/or epoxidised soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 2488-2498.
9. S. Hollande, J. Laurent. Study of discolouring change in PVC plasticizer and plasticized PVC films. *Polym. Degrad. Stab.* 1997, 55, 141-145.
10. F.E. Okieimen, O.C. Eromonsele. Thermal stabilization of PVC with khaya seed oil: Thermogravimetric studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 1432–1438.
11. T.O. Egbuchunam, D. Balköse, F.E. Okieimen. Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels. *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1572-1582.
12. J. Stepek, H. Daoust. In *Additives for Plastics*, J. Stepeck, Z. Vymazal & E. Czako. Eds., *Preprints international symposium on polyvinyl chloride*: Lyon, France, 1976, 166.
13. J. Oremusová, P. Šimon, L. Valko, P. Kovařík. Influence of metal stearates on thermal stability of polyvinyl chloride. I. Calcium stearate. *Chem. Papers.* 1989, 43, 721-731.
14. G. Palma, M. Carezza. Degradation of poly (vinyl chloride). I. Kinetics of thermal and radiation-induced dehydrochlorination reactions at low temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, 14, 1737-1754.

15. S. Atakul, D. Balkose, S. Ulku. Synergistic effect of metal soaps and natural zeolite on poly(vinyl chloride) thermal stability. *J. Vinyl. Addit. Technol.* 2005, 11, 47-56.
16. O.M, Folarin, A.A. Ayinde. Thermal stability study of some metal carboxylates of castor seed oil on poly(vinyl chloride). *J. Chem. Sci.* 2016, 6, 23-28.
17. M.T. Benaniba, N. Belhaneche. Bensemra, G. Gelbard G. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride). *Polym. Degrad. Stab.* 2001, 74, 501-505.
18. M.T. Benaniba, N. Belhaneche. Bensemra, G. Gelbard. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of Zinc and Calcium Stearates. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 82, 245- 249.
19. CIRC: Centre International de Recherche sur le Cancer. Évaluation des risques de cancérogénicité pour l'Homme. *Dérivés inorganiques et organiques du plomb* : Canada, 2006, 87, 5-12.
20. G. Miquel. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques -*Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé* : Paris, France, 2001, 230-280.
21. Commission of the European Communities. Green paper on environmental issues of PVC, COM 469. COM, Brussels, Belgium, 2000.

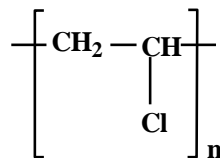
Le but de cette synthèse bibliographique est de montrer la stabilité thermique du PVC par les savons métalliques. Nous commençons par des notions générales sur le PVC (la dégradation et la stabilisation). Nous rappelons ensuite quelques notions sur la lubrification et nous présentons les savons métalliques (processus de fabrication jusqu'à leur utilisation). Nous insistons sur la relation qui existe entre leur composition, leur structure, leurs propriétés et les processus de vieillissement en nous appuyant sur des résultats d'essais de PVC expérimentaux. En dernier lieu, nous donnons une conclusion générale.

I. Etude Bibliographique

I-1. Généralités sur le poly (chlorure de vinyle)

I-1-1. Caractéristiques

La formule générale de PVC est illustrée par la structure I-1 :



Structure I-1 : Formule chimique du PVC [1, 2].

La découverte de cette réaction de polymérisation fut réalisée par le chimiste français Regnault en 1835 [1, 2].

Le polymère est une poudre blanche inodore. Sa teneur en chlore est de 56.7% [2, 3]. Le polychlorure de vinyle est livré sous des formes commerciales très diverses : poudres (polymère ou prémélanges, dry-blend), granulés (mélanges maitres), pâtes (plastisols), émulsions, dissolutions (organosols), etc [4].

Le PVC est un polymère linéaire de grande consommation obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle. On distingue, habituellement le PVC non plastifié, qu'on appelle (PVC rigide), du PVC plastifié qui contient une grande quantité de plastifiant et qu'on appelle (PVC souple) [5].

Ces deux matériaux présentent des propriétés physiques et mécaniques différentes (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Principales propriétés des différents types de PVC [5, 6]

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g.cm^{-3}	1,4	1,2 à 1,3
Cristallinité	%	7 à 15	< 7
Température de fusion	$^{\circ}\text{C}$	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse	$^{\circ}\text{C}$	75 à 105	-40 -50 à 80
Contrainte à la rupture	MPa	50	10 à 20
Allongement à la rupture	%	10 à 50	200 à 500

I-1-2. Synthèse du monomère

La synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM) est réalisée suivant deux principaux procédés [7] :

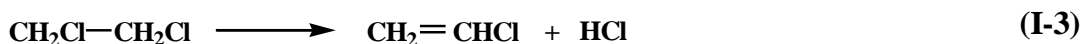
- L'addition du gaz chlorhydrique sur l'acétylène :



- La chloration de l'éthylène en 1,2-dichloroéthane :

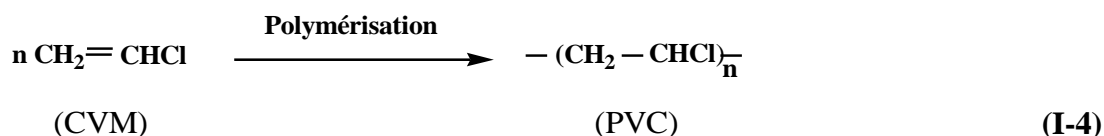


puis pyrolyse de ce dernier :



I-1-3. Voies de polymérisation

Le PVC est un polymère synthétique obtenu par polymérisation par voie radicalaire du chlorure de vinyle monomère (CVM) de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ (réaction I-4). La polymérisation par voie radicalaire du PVC conduit à des macromolécules linéaires ou peu ramifiées de masse moléculaires moyennes déterminées en fonction des utilisations envisagées [8]. Quel que soit le procédé, le PVC se présente alors sous forme d'une poudre blanche (résine). Cette résine n'est jamais utilisée telle quelle. Elle nécessite en effet d'être formulée afin de permettre une mise en œuvre optimale. La formulation consiste à mélanger divers adjuvants jouant un rôle spécifique non seulement pour la mise en œuvre de la résine mais également dans l'utilisation future qui lui sera faite [8].



Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du PVC :

- En suspension ;
- En masse ;
- En émulsion ;
- En solution.

I-1-3-1. Polymérisation en suspension

Ce procédé consiste à disperser le monomère dans l'eau, ou dans une solution aqueuse, milieu dans lequel il est insoluble, par agitation énergique, jusqu'à l'obtention de fines gouttelettes [9, 10]. Pour éviter leur agglomération, on ajoute des polymères solubles dans l'eau qui jouent le rôle de stabilisants de la suspension [6, 11-13]. La polymérisation débute dans les gouttelettes de monomère, par réaction des amorceurs radicalaires. Les plus connus sont le peroxyde de benzoyle et le peroxyde de lauryle. Le PVC se présente sous forme de perles ayant des diamètres de 10 à 1000 μm . Le polymère préparé selon ce procédé est très pur [6].

I-1-3-2. Polymérisation en masse

Dans ce procédé de polymérisation radicalaire, un amorceur soluble dans le monomère est ajouté au chlorure de vinyle. Ce procédé conduit donc à un polymère très pur qui précipite dans le milieu réactionnel sous forme de particules ayant un diamètre moyen de 120 à 150 μ [1]. Le procédé comporte deux étapes :

- Une étape de pré-polymérisation dans laquelle 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 où sont ajoutés du monomère et des initiateurs ; la polymérisation se poursuit par croissance de grains initiaux.

I-1-3-3. Polymérisation en émulsion

Ce procédé est le plus ancien. Le monomère est dispersé dans l'eau sous forme de gouttelettes, ces dernières sont stabilisées par des tensioactifs pour former des micelles [6,

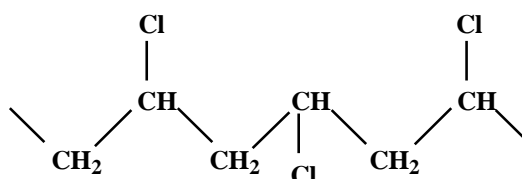
13]. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau, les micelles détruites au cours de la croissance des macromolécules, empêchant les autres particules de coaguler. Des particules de polymère ayant un diamètre d'environ 0,05-0,1µm se développent.

I-1-3-4. Polymérisation en solution

Cette technique est fréquemment utilisée au laboratoire, car elle permet d'atteindre des conversions élevées sans risque d'effet de gel [13]. Les molécules monomères sont ajoutées dans un solvant inerte dont la température d'ébullition coïncide avec la température souhaitée ou requise pour la polymérisation, ce qui permet un bon dégagement thermique lors de la réaction [6]. Le solvant le plus courant est le n-butène. On sépare le polymère par filtration [1].

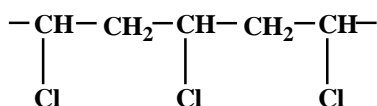
I-1-4. Structure du PVC

C'est un polymère amorphe et donc il ne présente pas de température de fusion nette, mais il arrive que, localement, sur de courts segments de chaîne, il soit syndiotactique (structure I-2) [14, 15].

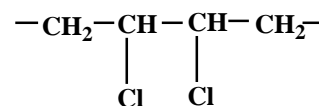


Structure I-2 : Forme syndiotactique du PVC [14, 15].

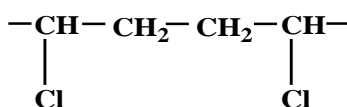
Des études ont montré que le polymère est formé de structures tête à queue (structure I-3) ou tête à tête et queue à queue et (structure I-4 et structure I-5) [16].



Structure I-3 : Tête à queue



Structure I-4 : Tête à tête

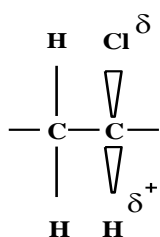


Structure I-5 : Queue à queue

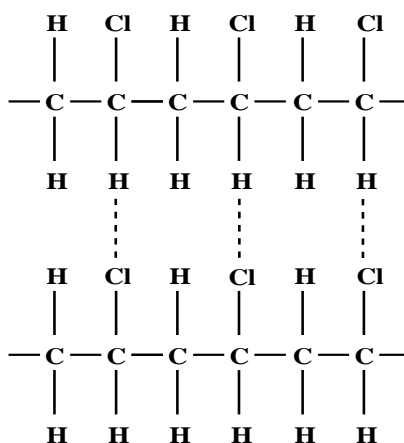
Par conséquent, le PVC ne correspond à aucune structure régulière avec une répétition d'unités tête à queue seulement. On peut le voir comme un mélange complexe de plusieurs entités différentes formant une chaîne droite et branchée à la fois [17].

D'après la structure I-2, on peut voir que les atomes de chlore se trouvent des deux cotés de la chaîne. Le PVC est essentiellement amorphe et ne cristallise pas facilement.

Il existe de puissantes forces de cohésion dans le PVC qui sont dues en grande partie aux moments dipolaires exercés par les atomes de chlore [18]. Dans le PVC, l'atome de chlore est plus négatif que les atomes de carbone et d'hydrogène (structure I-6-a), la présence de tels dipôles dans les chaînes polymères engendre des forces d'attraction (dipôle – dipôle) sur les chaînes voisines (structure I-6-b), et l'atome de chlore chargé négativement attire à lui un atome d'hydrogène de charge positive de la chaîne voisine.



(I-6-a)



(I-6-b)

Structure I-6 : Dipôles du PVC et création de forces dipôle –dipôle.

I-1-5. Les raisons de la dégradation thermique du PVC:

Sous l'influence de la chaleur, le PVC subit une dégradation profonde accompagnée d'une coloration parasite [1, 19]. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés physiques du PVC diminuent [19]. La dégradation commence par une réaction d'initiation sur des points faibles de la structure du polymère [13]. Il est généralement admis que l'instabilité thermique du PVC est due aux irrégularités structurales formées lors de la polymérisation [17, 20, 21].

Le PVC est l'un des polymères les moins stables à la chaleur [22] et parmi les facteurs qui peuvent agir sur sa résistance thermique, on peut citer :

I-1-5-1. Les irrégularités de la structure

La structure tête à tête est moins stable que la structure tête à queue, et par conséquent, elle commence à se dégrader à des températures plus basses [17, 20-22].

Les insaturations aux extrémités ou au milieu de la chaîne polymère, les branchements, la tacticité, les chlores allyliques, les chlores liés aux carbones tertiaires, les structures oxygénées [17, 21], et les résidus d'amorceurs [17] ont été considérés.

I-1-5-2. Masse moléculaire relative

Le polymère ayant une faible masse moléculaire est le moins stable à la chaleur. Il existe une relation entre la vitesse de la déshydrochloruration (V_{DHC}) et la masse moléculaire (M) du PVC, illustrée par la relation suivante [23] :

$$V_{DHC} = a + K \cdot 1 / M \quad (I-5)$$

Dans laquelle a et K sont des constantes expérimentales.

I-1-5-3. Mode de polymérisation

Il a été trouvé que le PVC préparé en émulsion, habituellement préstabilisé par les carbonates de sodium, a une stabilité thermique supérieure à celle du PVC préparé en suspension, mais si cet adjuvant est enlevé, on observe le contraire.

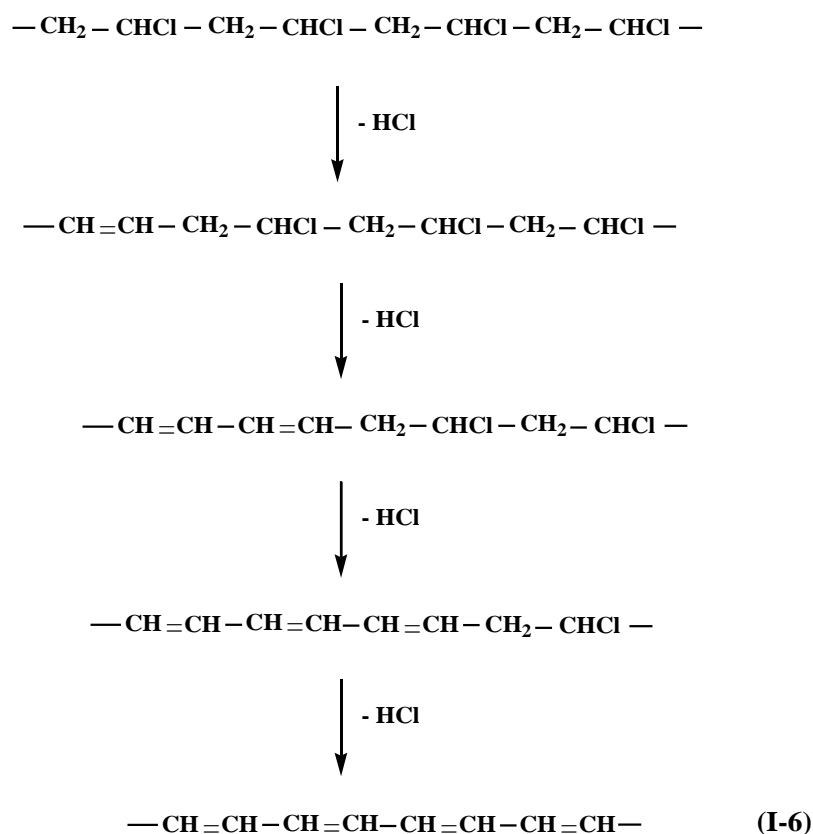
D'autre part, la polymérisation initiée par la lumière ultraviolette donne un polymère plus stable que la polymérisation initiée chimiquement puisque les résidus des initiateurs influencent la déshydrochloruration du PVC [17, 24].

I-1-5-4. Présence d'oxygène

La déshydrochloruration (DHC) du PVC est activée en présence de l'oxygène qui a un rôle significatif dans la formation des groupes caractéristiques responsables de la diminution de la stabilité thermique du PVC [22, 23]. Le mécanisme peut causer des scissions des chaînes et des réticulations [17].

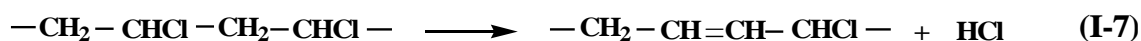
I-1-6. La déshydrochloruration du PVC

Sous l'effet de la lumière, du cisaillement, de la chaleur, le PVC se décompose en libérant le chlorure d'hydrogène comme produit volatil [25-27]. Il se dégrade selon un mécanisme de non-scission de la chaîne principale. La DHC commence à un endroit de la macromolécule, d'où elle continue ensuite [19].

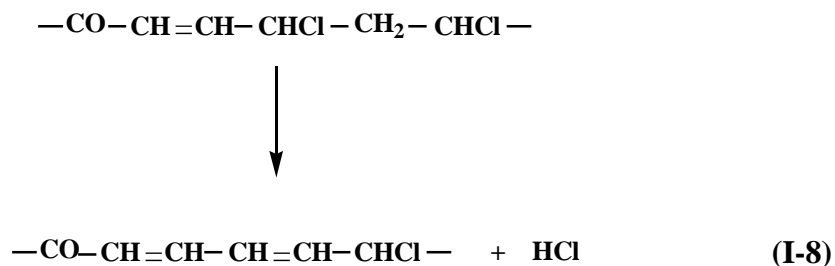


La déshydrochloruration du PVC est un processus à multiétapes d'au moins quatre réactions parallèles et consécutives [23].

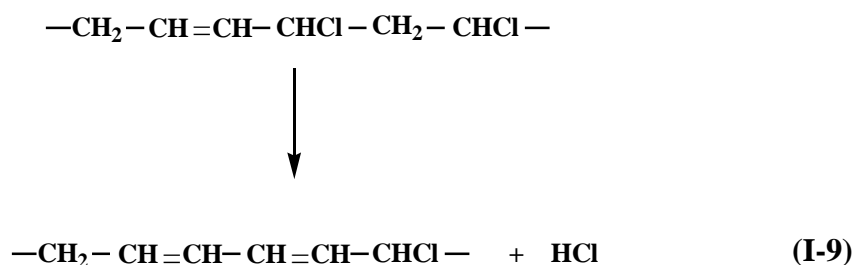
- 1- Elimination statistique d'HCl du PVC pour donner les groupes chloroallyliques.



- 2- Elimination d'HCl avec formation de liaisons polyconjuguées initiées par les groupes externes.



- 3- Elimination d'HCl avec formation de liaisons polyconjuguées initiées par les groupes chloroallyliques internes.



4- Elimination d'HCl avec formation de système polyconjugué de liaisons C=C.



I-I-7. La coloration du PVC

La déshydrochloruration du PVC est accompagnée par un changement de la couleur du polymère lors de la dégradation et le responsable de cette coloration parasite c'est les séquences de liaisons conjuguées formées. Il en suffit de 5 à 7 pour provoquer la coloration visible [22, 28]. Les structures polyéniques ainsi formées absorbent la lumière normale et ultraviolette, ce qui se traduit par une coloration visible [29]. Le PVC chauffé montre plusieurs couleurs caractérisant son état de dégradation [22]:

Claire → Pale → Jaune → Orange → Rouge-Orange → Rouge → Marron → Noire

Les séquences polyinsaturées (polyènes) du type $\text{—(CH = CH)}_n\text{—}$, avec $n = 1, 2, 3, \dots$ sont facilement mises en évidence par spectroscopie UV-visible. Ainsi l'absorption en UV varie de 230 nm pour les diènes jusqu'à environ 400 nm pour les octènes. Au delà de 8 liaisons doubles conjuguées, l'absorption se déplace dans le domaine du visible et la coloration du polymère apparaît [30]. Les polyènes sont classés en [31, 32]:

- Séquences longues de rang ($n = 9, 10, \dots$);
- Séquences moyennes de rang ($n = 6-8$);
- Séquences courtes de rang ($n \leq 5$).

Tableau I-2 : Longueurs d'ondes d'absorption des maximums λ pour les polyènes du type $\text{—(CH = CH)}_n\text{—}$ [31]

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11
λ (nm)	275	310	336	364	386	410	430	450	471

I-1-8. Additifs du PVC

Un mélange à base de PVC contient, généralement, les ingrédients suivants [29] : Polymère, stabilisant, plastifiants et lubrifiant.

I-1-8-1. Plastifiants

Pour faire passer le PVC d'un état rigide et fragile à un état souple et ductile, on lui incorpore un ou plusieurs plastifiants (co-plastifiants). Les plastifiants de type phtalate sont les plus courants [33].

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau rigide en matériau souple, flexible [34]. Il est ajouté à la résine à des doses variables (de quelques pourcents jusqu'à 50% du mélange) [34, 35], il existe deux types [34]:

A. Plastifiants primaires

Ils ont un effet plastifiant qui permet de les utiliser seuls. On trouve des esters phtaliques, phosphoriques, ..., ils ont en général un bon pouvoir gélifiant [34].

B. Plastifiants secondaires

La compatibilité de ces plastifiants avec le dioctyle phtalate (DOP) étant limitée, ils sont utilisés plus pour leurs propriétés spécifiques que pour leur effet plastifiant [36].

I-1-8-2. Lubrifiants

Suivant le but recherché qui est, soit d'éviter l'adhérence de la matière plastique sur les parois métalliques des machines de transformation, soit de modifier les propriétés rhéologiques des mélanges fondus, on a recours à des lubrifiants externes et des lubrifiants internes [34, 36].

Ces lubrifiants sont par exemple des cires, des acides gras (acide stéarique), des alcools gras, des stéarates ou laurates de métaux alcalinoterreux [34].

A. Lubrifiants externes

Ils visent à limiter les frottements sur les parois métalliques des outillages en facilitant le glissement de la matière plastique, c'est-à-dire ils forment une couche protectrice sur la surface métallique, ce qui évite le contact direct conduisant au collage superficiel, à la stagnation et la décomposition [15].

B. Lubrifiants internes

Un lubrifiant interne améliore l'écoulement du polymère fondu dans la machine de transformation en abaissant la viscosité ce qui permet de réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et risquent d'entraîner sa dégradation thermique [15].

I-1-8-3. Stabilisants thermiques

La complexité des mécanismes de dégradation du PVC (oxydation, deshydrochloruration) conduisent les industriels à introduire, dans le PVC, des stabilisants thermiques aux fonctions multiples [37, 38]:

- La capture des atomes de chlore labile réduit la vitesse d'amorçage de la deshydrochloruration ;
- L'absorption des molécules d'HCl libérées ;
- La consommation des polyènes conjugués pour réduire la coloration du PVC ;
- La capture des radicaux libres responsables de l'oxydation du polymère.

Les stabilisants doivent donc non seulement fixer l'acide chlorhydrique, mais aussi agir de telle sorte qu'ils soient capables d'éliminer les séquences polyéniques ou leur caractère chromophorique et ainsi diminuer le brunissement du polymère qui se dégrade, éventuellement, éliminer l'action de tout catalyseur de la deshydrochloruration [37, 38].

Le PVC peut être protégé par une grande variété de stabilisants. Ces derniers sont généralement classés selon leur mécanisme d'action [39].

Les stabilisants sont employés à raison de quelques % par rapport au poids de la résine, ce sont généralement [34] :

- Des sels minéraux (carbonates, sulfates, silicates, phosphates) de métaux tels que le plomb ;
- Des sels organiques de métaux : stéarate et phtalate de plomb ; stéarate de calcium ; palmitate de zinc ; dilaurates ; maléates ; mercaptides de dibutyl et dioctyl-étain ; heptanoates ; hexoate ; ricinoléate de calcium ou de barium ;
- des composés organiques : époxydes, phosphite, alphaphénylindole, diphénylthiourée, esters de l'acide amino-crotonique, etc.

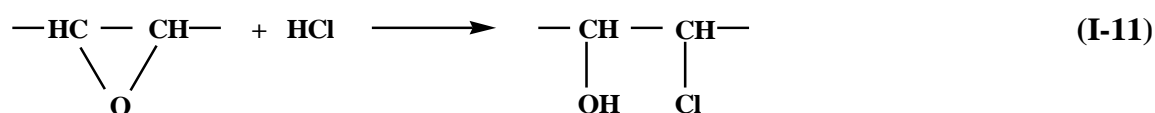
On divise les stabilisants thermiques du PVC en deux principaux groupes: organiques et métalliques [40] :

A. Stabilisants organiques

Ils sont connus comme stabilisants secondaires. La coloration acceptable et la stabilisation à long terme ne peuvent être obtenues qu'à l'aide de ces costabilisants organiques tels que les composés époxydés [28].

Des substances solides, telles que pigments, activateurs, ..., peuvent être mieux dispersées dans des plastifiants époxydés que dans d'autres plastifiants parce que le caractère polaire du groupement époxydé diminue la tension interfaciale entre plastifiants primaires et substances solides [41].

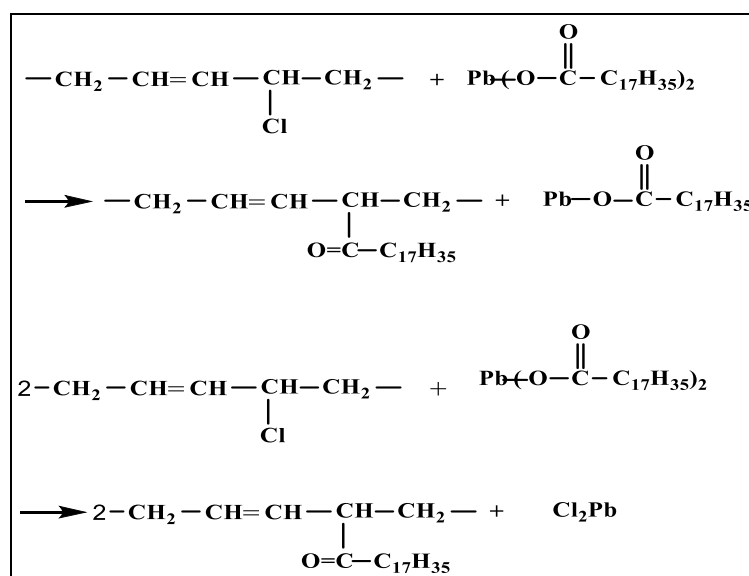
Les époxydes sont des agents très réactifs transportant l'HCl de la source de formation à l'accepteur jusqu'à consommation du stabilisant [42]:



B. Stabilisants métalliques

- Stabilisants à base de Plomb

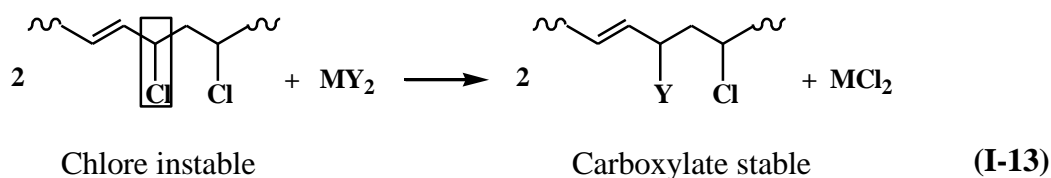
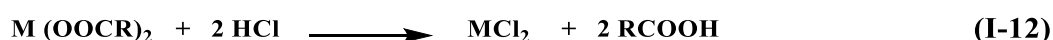
Ce sont de bons stabilisants thermiques du PVC grâce à leur bonne dispersion dans le polymère [43]. Leur mécanisme d'action est illustré dans la structure I-7. Le représentant le plus important est le stéarate de plomb Pb (C₁₇H₃₅CO₂)₂.



Structure I-7 : Mécanisme de réaction des stabilisants à base de plomb sur le PVC [44].

- **Stabilisants à base des sels de barium, cadmium, calcium et zinc**

Leur première fonction est la capture d'HCl libéré par le polymère (réaction I-12), le remplacement des chlores labiles (réaction I-13) et la diminution de la couleur du polymère dégradé [37]. Ces stabilisants sont efficaces au début du traitement thermique du PVC mais après leur consommation, on remarque une augmentation rapide du taux de dégagement d'HCl et de la coloration du polymère [42]. Cela est dû à l'effet catalytique du CdCl₂ ou du ZnCl₂, sur la dégradation thermique du PVC [45].



M: Cd, Zn
Y: RCOO

Le chlorure de Zn ou de Cd formé (catalyseur de DHC du PVC, comme tous les acides de LEWIS) est neutralisé par réaction avec le carboxylate de calcium ou de barium (réaction I-14). Les carboxylates peuvent être des stéarates, des laurates, des phénates, des benzoates, ... [34, 46].



Les stéarates de Ca/Zn sont autorisés dans presque tous les pays pour la fabrication (avec ou sans adition de plastifiant) d'emballages pour denrées alimentaires [41].

- Parmi les stabilisants qui absorbent l'HCl libre, on distingue [38]:
 - ✓ les organoétains ;
 - ✓ les phosphites organiques.

I-2. Les savons

I-2-1. Définition du savon

Un savon est un produit obtenu par l'action d'une base (soude ou potasse) sur un corps gras (graisses animales ou végétales) [47, 48]. Les savons sont des sels d'acides gras, ces

acides gras sont faibles, non stables, sur lesquels on fait agir une base, aboutissant ainsi à la formation de sels alcalins solubles dans l'eau de formule générale: $(R-COO^- + Na^+)$ ou $(R-COO^- + K^+)$. Les savons peuvent être liquides, pâteux, ou solides [47, 49].

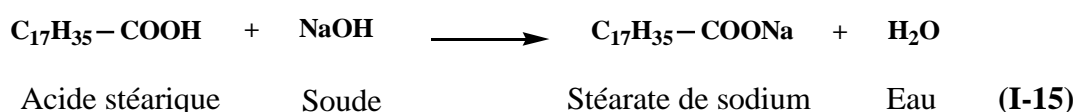
I-2-2. Composition des savons :

Les savons "purs" sont des sels métalliques d'acides gras. Ils sont mis en œuvre par saponification [34, 45] c'est-à-dire par réaction entre un ester d'acide gras et une base. D'une manière générale, ils ont pour formule : $[CH_3 - (CH_2)_{n-2} - COO]_m M^{m+}$

Où M désigne le cation métallique et m sa valence.

Il existe différentes familles de savons suivant la longueur de la chaîne carbonée. La plus fréquemment utilisée en filetage est celle des stéarates (C_{18}), notamment, les stéarates de sodium (où le cation métallique est Na^+) et les stéarates de calcium (où le cation métallique est Ca^{2+}).

Nous donnons ici, à titre d'illustration, un exemple de réaction permettant d'obtenir un stéarate de sodium :



1-2-3. Les savons métalliques

Les savons métalliques sont utilisés comme lubrifiants dans plusieurs procédés de mise en forme. On leur demande en général de former des films épais [42].

D'autres types de sels métalliques ont, de longue date, été utilisés pour stabiliser le PVC suivant le mécanisme standard décrit par Frye et Horst [50] (réaction I-13).

Les carboxylates de zinc et de cadmium ont été très tôt identifiés comme des stabilisants très efficaces avec l'inconvénient de former comme sous-produits de réaction des sels de chlore ayant un caractère acide de Lewis très marqué pouvant catalyser la déshydrochloruration du PVC et nuire dramatiquement à la stabilité long terme. Des mélanges de sels métalliques ont alors été développés pour réduire l'effet catalytique de ces chlorures métalliques [43].

Les systèmes de métaux mixtes se retrouvent dans de nombreuses applications du PVC (tableau I-3).

Tableau I-3 : Structures chimiques et application des métaux mixtes [43]

Structure		Application
MA	MB	
Cadmium	Barium	Bâtiment (profilés fenêtre)
Zinc	Barium	Applications semi-rigides et souples Plastisols Gaines électrique pour les Ba /Zn solide
Zinc	Calcium	Applications alimentaires Bâtiment (profilés fenêtre ; canalisations) Applications semi-rigides et souples

MA : Milieu acide ; MB : Milieu basique.

Les carboxylates les plus courants ont les sels de stéarate et oléate ($R = C_{18}$), de laurate ($R = C_{12}$), et de dérivés benzoates. Les longues chaînes carboxylates ont des propriétés autolubrifiantes qui leur permettent d'être utilisées dans de nombreux modes de transformations et les dérivés aromatiques donnent une excellente transparence. Comme pour les stabilisants au plomb, les métaux mixtes se commercialisent sous forme de *one-pack* contenant le mélange de savons métalliques mais aussi tous les costabilisants et parfois les lubrifiants. Les principaux avantages des stabilisants métaux mixtes sont [43]:

- Grande versatilité d'utilisation (opaque à transparent, rigide à souple) ;
- Stabilisants de choix pour les applications souples (Ca/Zn pour souple alimentaire) ;
- Bonne tenue aux UV dans applications extérieures ;
- Bonnes propriétés organoleptiques de certains sels.

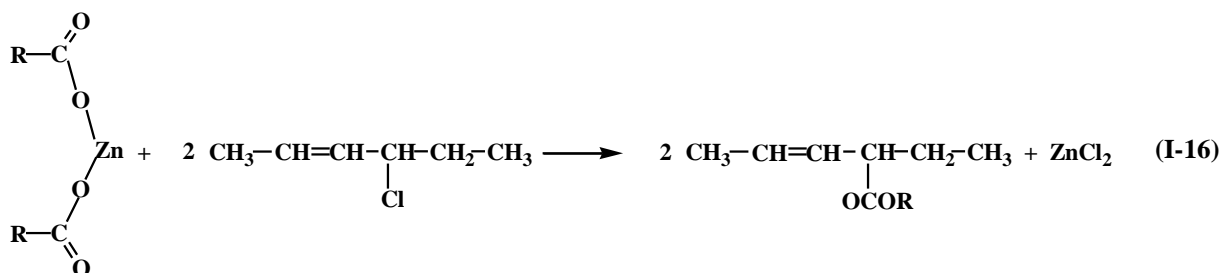
Il est à noter que progressivement les sels de Ca/Zn tendent à remplacer ceux à base de barium dans la plupart des applications.

I-2-4. Travaux antérieurs sur la stabilisation du PVC par les savons métalliques

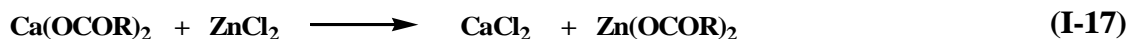
Au cours des opérations de transformation du PVC qui nécessitent des températures relativement élevées, l'action essentielle du stabilisant sera donc de provoquer la substitution rapide de l'atome de chlore allylique, issu du dégagement de la première molécule d'HCl, pour empêcher la déshydrochloruration en chaîne qui provoquerait la coloration intense et la réticulation du polymère [51].

Frye et Horst [50] ont montré que les carboxylates métalliques de cadmium ou de zinc pouvaient réagir avec des atomes de chlore labiles du PVC en les substituant par des groupements esters plus stables (réaction I-13).

Bengough et Onozuka [52] ont montré à l'aide de molécules modèles, dont le chloro-4-hexène-2 (C₆H₁₁Cl), que seuls les atomes de chlore allylique sont facilement remplacés par un groupe ester même à des températures modérées (réaction I-16).



Onozuka [53], toujours avec les molécules modèles a suggéré que les savons métalliques à bas potentiel d'ionisation tels que les savons de calcium agissaient comme échangeurs de groupements ester en présence de chlorures de métaux à haut potentiel d'ionisation tel que le chlorure de zinc, sous-produit de la réaction de stabilisation, pour régénérer le savon de zinc (réaction I-17). Onozuka a donc apporté une explication qualitative du phénomène de synergie observé dans la stabilisation du PVC par les systèmes à base de stéarate de zinc et stéarate de calcium. Cette théorie fut d'ailleurs vérifiée en dégradant du PVC en présence du chlorure de zinc et du laurate de calcium [54].



Les mécanismes de la stabilisation thermique du PVC avec des additifs tels que les carboxylates de métaux, les composés organo-étain, les composés époxy, les composés issus de matériaux zéolithiques et d'oxydes métalliques ont été discutés au cours des derniers commentaires [55-57].

C'est à partir des années 1999 que les études sur la stabilisation du PVC par les savons métalliques se sont intensifiées. Okieimen et Eromonsele [58] ont extrait l'huile de graines de Khaya avec du n-hexane. L'huile obtenue possède une valeur d'iode de 68,0 g I₂/100 g, une valeur d'acide de 24,0 mg KOH/100 g, acides gras libres de 7,64% en poids, et une valeur de peroxyde de 26,0 meq/kg. Le profil de l'acide gras de l'huile a montré que l'acide oléique (54,34% en poids), l'acide palmitique (19,05% en poids) et l'acide stéarique (10,42% en poids) étaient les composants majeurs en acides gras de l'huile de graines. Les savons de barium, calcium, cadmium, plomb et zinc de l'huile de graines et de ses dérivés époxydés ont été préparés en utilisant la méthode de précipitation et la stabilité thermique caractérisée par thermogravimétrie. L'effet stabilisant des savons métalliques de l'huile de graines de Khaya

sur la dégradation thermique du PVC a été évaluée à 180°C et 190°C à partir des mesures des vitesses de déshydrochloruration à 1% de dégradation et du temps nécessaire pour la dégradation pour atteindre 1% de conversion par déshydrochloruration, des variations de la viscosité intrinsèque et des degrés d'insaturation des échantillons de PVC dégradé. Les savons métalliques de l'huile de graines de Khaya ont prouvé leur efficacité dans la stabilisation du PVC contre les dégradations thermiques non-oxydante et oxydante. Cette efficacité de la stabilisation variait avec la nature des stabilisants selon l'ordre suivant: savons métalliques de l'huile de graines époxydée > savons métalliques de l'huile de graines non époxydée > huile de graines.

Okieimen et Eromonsele [59] ont aussi étudié la dégradation thermique non-oxydante et oxydante du PVC à différentes températures en présence de l'huile de graines de Khaya, l'huile de graines de Khaya époxydée, et les savons métalliques de l'huile des grains de Khaya et leurs dérivés époxydés. La mesure des vitesses de dégradation à 1%, le temps requis pour la déshydrochloruration pour atteindre 1% de conversion et les variations de la viscosité intrinsèque et des degrés d'insaturation dans les échantillons dégradés ont été utilisés afin d'évaluer les effets des dérivés de l'huile de graines de Khaya sur la susceptibilité thermique du PVC à se dégrader. Les résultats montrent que, bien que les valeurs de la vitesse de déshydrochloruration à 1% de conversion aient été du même ordre de grandeur ($10^{-2} \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$), les valeurs de la vitesse de déshydrochloruration et du temps requis pour que la dégradation atteigne 1% de conversion obtenues en présence des dérivés de l'huile des graines de Khaya étaient inférieures (d'environ 70%) et considérablement supérieures (plus de 100%), respectivement, aux valeurs obtenues en l'absence des additifs. Les données tirées à partir des mesures de la viscosité de la solution et des estimations du nombre de liaisons doubles trouvées dans les échantillons du polymère dégradé dans l'air indiquent que les savons de métaux de l'huile des graines de Khaya et de ses époxydes exercent un effet stabilisant sur la dégradation oxydante du PVC. Les mesures par spectroscopie IR sur les films de PVC dégradé contenant les dérivés de l'huile de grains de Khaya et l'analyse thermogravimétrique du PVC contenant des savons de barium et de cadmium de l'huile de grains de Khaya au delà de 500°C montrent que les savons métalliques de l'huile de graines confèrent une stabilité thermique efficace au PVC contre la dégradation thermique.

Okieimen et Eromonsele [60] ont étudié la dégradation thermique du PVC stabilisé avec les savons de barium et cadmium de l'huile de graines de Khaya senegalensis par thermogravimétrie au delà de 500°C en chauffant à une vitesse constante de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. A

des températures inférieures à 300°C, les degrés de déshydrochloruration des échantillons non stabilisés et stabilisés du PVC étaient inférieurs à 6% de conversion. A partir des valeurs de la perte de masse, il a été conclu que l'HCl était le seul produit volatil issu de la dégradation du PVC entre 170 et 200°C. La vitesse de déshydrochloruration à environ 200°C était de l'ordre de $10^{-2} \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$, approximativement du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues à partir des études cinétiques. Les températures auxquelles des vitesses maximales de dégradation ont été obtenues, $t_{d\text{max}}$, et les températures auxquelles différents degrés de dégradation ont été atteints ont été utilisées pour évaluer l'efficacité des savons de métaux de l'huile de graines de Khaya dans la stabilisation du PVC contre la dégradation thermique.

L'huile de graines de caoutchouc (HGC) est un triglycéride insaturé abondamment disponible au Nigeria, en Inde et en Australie et est un excellent matériau de départ pour de nombreux produits tels que les savons métalliques et les composés époxy pour le traitement de polymères [55, 61, 62], résines alkydes et la production de bio-diesel [63, 64].

Les doubles liaisons insaturées présentes dans l'HGC ont été converties en un fragment oxyrane plus réactif par réaction avec des peracides ou des peroxydes et il a été montré que l'huile de graines de caoutchouc époxydée retarde la déshydrochloration du PVC [55, 61, 65]. Cependant, ces études ont été consacrées à l'étude du polymère pur bien que le PVC est le plus souvent utilisé dans sa forme plastifiée. L'HGC est très soluble dans le plastifiant le plus connu, le phtalate de dioctyle (DOP) et est un bon candidat en tant que stabilisant thermique pour le PVC plastifié avec du DOP.

Un résultat très intéressant a été obtenu par Egbuchunam et coll. [66] sur les savons de zinc de l'huile de graines de caoutchouc (HGC) et l'huile de graines de caoutchouc époxydée (HGCE). La caractérisation des savons de Zn de l'HGC et de l'HGCE préparés par différentes techniques ont donné des informations sur la pureté, la structure et le comportement thermique de ces matériaux. A partir de l'analyse, la production de ces matériaux utilisés comme stabilisants thermiques du PVC pourrait être optimisée du fait que leur présence améliore nettement la stabilité du PVC comme le montrent les résultats de la mesure de la conductivité. La quantité minimale de dégagement d'HCl a été obtenue pour les échantillons avec les savons de Zn et de l'HGCE indiquant un effet synergétique.

Les savons métalliques de Zn sont connus aussi comme des stabilisants efficaces pour le PVC [67] et la stabilité thermique peut être renforcée par l'addition de composés époxydés [68].

Il y a un certain nombre d'études concernant l'utilisation du stéarate de zinc et / ou de l'huile époxydée comme stabilisant thermique pour le PVC [57, 65, 69]. Les carboxylates dérivés du zinc ont une forte acidité de Lewis et sont capables de piéger l'HCl en réagissant avec l'atome de chlore allylique conduisant à la formation de $ZnCl_2$ qui favorise la déshydrochloration du PVC [70, 71]. Cependant, en présence du catalyseur $ZnCl_2$, l'époxyde réagit avec le chlorure pour produire une espèce chimique qui est capable de retirer des atomes de chlore dans les chaînes allyliques du PVC [71, 72].

Belhaneche et coll. [73] ont époxydé l'huile de tournesol et l'ont caractérisée par spectroscopies RMN 1H et FTIR. L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été utilisée comme stabilisant thermique du PVC en présence de stéarates de Ca/Zn et comparée à l'huile de soja époxydée commerciale (HSE). La dégradation thermo-oxydante du PVC plastifié à 170°C a été étudiée. Les stabilités thermiques évaluées sur la base du chlorure d'hydrogène dégagé déterminées par titration potentiométrique et les degrés de coloration ont été discutés. Il a été trouvé que l'HTE exerçait un effet stabilisant sur la dégradation du PVC par diminution de la vitesse de déshydrochloruration (DHC) et par retardement du jaunissement.

La dégradation thermique du PVC plastifié a été étudiée par analyses thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrique différentielle (DTG) dans un rang de températures de 20-800°C [75]. D'une part, la présence de l'HTE en combinaison avec les savons métalliques a diminué la perte de masse dans les deux étapes du processus de dégradation. D'autre part, elle a augmenté les valeurs de la température de la perte maximale de masse dans les deux étapes. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'HTE en comparaison avec l'HSE.

Les effets de trois plastifiants (dioctyl phthalate, diiso décyl phthalate et diiso nonyl adipate) et trois concentrations des plastifiants (15, 30 et 45 % en poids) sur la dégradation thermique non oxydante du PVC stabilisé avec l'HTE en combinaison avec des stéarates de Ca/Zn à 185°C et sur la stabilité thermique résiduelle à 200°C ont été étudiés [73]. Un bombardement par un faisceau de neutrons, suivi d'une caractérisation par spectroscopie FTIR a été réalisé [73]. Il a été trouvé que la nature et le taux de plastifiant influent sur le comportement du PVC.

Les échantillons rigides et plastifiés stabilisés avec HTE ou HSE ont été exposés au climat naturel (méditerranéen) durant une année [73]. L'évolution de la coloration, des propriétés en traction et rhéologiques avec le temps a été suivie. Les résultats ont montré l'efficacité de l'HTE en comparaison avec l'HSE commerciale.

Taghizadeh et coll. [74] ont utilisé l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme co-stabilisant thermique organique pour le PVC rigide en présence du dicitrate de tricalcium ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$) et d'acétate de mercure (II) ($\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). La dégradation thermo-oxydante du PVC a été étudiée en présence de ces systèmes stabilisants ternaires à 170, 180, 190 et 200°C dans une atmosphère de N_2 . Les effets de la combinaison de carboxylates de métaux Ca/Hg en l'absence et en présence de l'huile de tournesol époxydée sur le traitement par chaleur statique du PVC ont été étudiés. La formation de séquences de polyènes a été étudiée par spectroscopies UV-visible et IRTF et par comparaison des données de la viscosité obtenues en présence et en l'absence des additifs. Il a été trouvé que les additifs retardent la vitesse de dégradation et réduisent la propagation de la scission de chaînes du polymère associée à la dégradation thermique du PVC. Des effets synergiques ont été trouvés lorsque les stabilisants sont été mélangés dans le rapport de masse de 50:50.

Il a été trouvé que l'HTE exerce un effet stabilisant sur la dégradation du PVC. L'énergie d'activation pour le PVC dégradé en l'absence de stabilisants était de $38,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et en présence de Ca/Hg et Ca/Hg/HTE, les valeurs étaient de $53,3$ et $64,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement.

La cinétique de dégradation thermique du PVC en présence de savons de plomb, cadmium, barium, calcium et zinc de l'huile de graines de Ximenia (HGX) a été étudiée par Folarin et coll. [75] sous atmosphère d'azote dans un domaine de températures allant de 170 à 190°C. Les effets de stabilisation des savons de métaux ont été évalués par la mesure du temps de dégradation pour atteindre 1% de conversion (t_{DH}) et la vitesse de dégradation correspondante (R_{DH}). Le PVC a été stabilisé par les savons de métaux à l'exception du dérivé du zinc, et les résultats ont montré un ordre de stabilisation relatif de $\text{Pb-HGX} > \text{Ba-HGX} > \text{Ca-HGX} > \text{Cd-HGX}$. Ce dernier a été vérifié par la mesure de la viscosité intrinsèque des échantillons de PVC dégradés et par analyse thermogravimétrique. Le savon de zinc a accéléré la dégradation du PVC à une vitesse 5 fois supérieure à la valeur en l'absence d'additifs à 190°C. Les énergies d'activation calculées pour le processus de dégradation sont de l'ordre de $79,76 - 85,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le PVC seul et la composition de PVC/Ba-XSO. Les mélanges binaires de carboxylates de Ca/Zn et Ba/Cd avec des compositions 9:1 ont montré un effet synergique sur la stabilisation du PVC.

Folarin et Ayinde [76] ont préparé des carboxylates de barium, de calcium, de magnésium et de zinc de l'huile de graines de ricin (HGR) par métathèse dans l'éthanol aqueux. Le spectre FTIR des carboxylates a montré deux vibrations asymétriques et deux

vibrations symétriques du groupe carboxylate. Les deux vibrations asymétriques se sont produites dans la gamme 1573 - 1535 cm^{-1} tandis que les deux vibrations symétriques ont été observées dans la gamme 1491 - 1409 cm^{-1} indiquant le mode de liaison des groupes carboxylates à l'ion métallique et confirmé leur formation. La stabilité thermique du PVC a été réalisée par le test de stabilité statique à 160 et 180°C et analyse thermogravimétrique. Les résultats ont révélé que l'huile, les carboxylates métalliques et leurs mélanges ont stabilisé le PVC contre la dégradation thermique. Basé sur le temps de stabilité statique, t_{ss} et la température de début de la dégradation thermique, T_{onset} , Ba-HGR a été la plus efficace et l'ordre de stabilisation du PVC par les carboxylates métalliques est Ba-HGR>Mg-HGR>Ca-HGR>Zn-HGR. Les résultats indiquent également que les carboxylates métalliques mixtes sont plus efficaces que les carboxylates métalliques individuels.

I-3. Processus de vieillissement

I-3-1. Définition du vieillissement

Le terme vieillissement définit l'ensemble des processus chimiques et physiques lents et irréversibles se produisant, au cours du temps dans un matériau [77]. Pour des conditions extérieures connues (température, agents chimiques, sollicitation) [39, 77- 80], cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assure la cohésion mécanique de la composition ou la morphologie [80].

On peut assimiler le vieillissement à une combinaison de plusieurs processus physiques et chimiques [81]:

- Les processus chimiques conduisent à un changement de la structure chimique du matériau ;
- Les processus physiques amènent progressivement le polymère vers un équilibre thermodynamique. Dans le cas des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique (tel que le PE ou le PP), ils peuvent conduire à une augmentation de la cristallinité du polymère. D'après la littérature, le matériau que nous allons étudier dans cette thèse devra subir à la fois un vieillissement physique et/ou un vieillissement chimique.

Les principaux mécanismes de vieillissement chimique sont :

- La thermooxydation (dans le cas du PE et à moindre échelle du PVC) après consommation chimique ou perte physique des antioxydants ;

- L'hydrolyse (de certains antioxydants) ;
- La déshydrochloruration (dans le cas du PVC).

Les principaux mécanismes de vieillissement physique seraient :

- La sorption des gaz/solvants (oxygène/eau) ;
- La perte physique des additifs (plastifiants et antioxydants).

Le facteur principal qui induit le vieillissement du PVC et accélère la prise d'eau est la perte de plastifiant. En effet, la perte de plastifiant fait passer le matériau de l'état caoutchoutique (souple, ductile) à l'état vitreux (rigide, fragile). Ainsi, le matériau devient très sensible et vulnérable aux sollicitations mécaniques. Il peut, donc facilement se fissurer.

Dans cette section, nous détaillerons, pour chaque matériau, les différents mécanismes de vieillissement chimique et physique mis en jeu.

I-3-2. Les différents types de vieillissement

I-3-2-1. Vieillessement chimique

On désigne par vieillissement chimique tout processus impliquant une modification de la structure chimique du polymère ou de ses adjuvants, on peut citer [20] :

- La fissuration sous contrainte ou de fatigue ;
- Contraintes thermiques (avec ou sans influence de l'oxygène) ;
- Action d'agents chimiques agressifs, ou de radiations (rayonnement UV en particulier).

Les différents mécanismes de vieillissement chimique des polymères sont de type : thermochimique, thermo-oxydatif, photochimique, radiochimique, hydrolytique et biochimique [77].

Les principaux types généraux de réactions intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants [82-84]:

Réactions de chaînes principales :

- Coupure de chaînes statistiques ;
- Réticulation ;
- Dépolymérisation ;
- Oxydation ;
- Déshydrochloruration.

Réactions de structure :

- Réactions d'élimination ;
- Réactions de cyclisation.

A. Réactions de chaînes principales :

Ces réactions ont lieu principalement selon un mécanisme radicalaire.

1. Coupures de chaînes statistiques :

Les coupures de chaînes sont les réactions prédominantes observées durant la décomposition à l'abri de l'oxygène du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du polypropylène (PP) et du polyéthylène (PE). La dépolymérisation de la chaîne principale pour produire le monomère est rencontrée avec les polymères alcènes 1-1 disubstitués $-(CH_2 CXY)-$ et certains monomères cycliques [82, 83].

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire.

Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupures statistiques des chaînes. On peut citer la thermolyse, la coupure β , l'hydrolyse et la radiolyse [77].

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques telles que les propriétés optiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques.

Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau [77].

2. Dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes, elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire.

Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules du monomère. La dépolymérisation est donc

l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère – monomère est faible [77].

3. Réticulation

La réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées de masses moléculaires plus élevées que les chaînes initiales [77].

Ces réactions de réticulation sont souvent observées en photodégradation et en dégradation oxydante. Et si les processus y conduisant sont multiples le résultat observé est le même: la formation de produits insolubles ou gels [82, 83].

4. Oxydation

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres, elle se traduit par l'accumulation de groupes tels que – OH et C=O, la stabilité d'un matériau dépend de la présence de liaisons faibles. Elle se produit essentiellement dans la phase amorphe du polymère [85] et elle conduit à :

- Des coupures le long de la chaîne polymère qui réduisent la masse moléculaire du polymère (les chaînes deviennent plus courtes) et génèrent des petites molécules volatiles si elles se produisent près des extrémités de chaînes [86], mais aussi, parfois, des ramifications voire une réticulation du polymère [87] ;
- Une modification des groupes latéraux de la chaîne polymère, en particulier :
 - ✓ des doubles liaisons susceptibles de réagir avec les radicaux et, ainsi, de contribuer à la réticulation.
 - ✓ des produits d'oxydation : acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, esters, lactones, etc... [88].

Lors de la dégradation thermo-oxydative du PVC, deux processus compétitifs ont lieu simultanément :

- L'oxydation radicalaire en chaîne du polymère [89] ;
- L'élimination séquentielle du chlorure d'hydrogène (HCl) conduisant à la formation de séquences polyenes (doubles liaisons conjuguées). Signalons ici que les hydrogènes allyliques sont des sites privilégiés d'oxydation [90].

5. Vieillissement du PVC par déshydrochloruration

En absence d'oxygène, la dégradation thermique du PVC a lieu par élimination d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore sur des carbones adjacents créant ainsi une molécule de HCl et une double liaison. Il s'agit de la déshydrochloruration [91, 92].

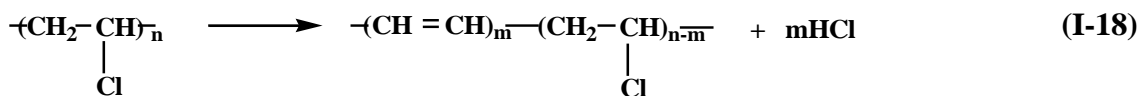
Plusieurs actes de déshydrochloruration créent, le long de la chaîne, des séquences polyènes qui provoquent, à terme, un jaunissement du matériau et une modification de ses propriétés thermiques, optiques et électriques [27, 90, 93, 94]. Le PVC commence à jaunir quand le nombre de ces doubles liaisons conjuguées devient supérieur ou égal à 5 [44]. Outre le jaunissement, ces doubles liaisons peuvent favoriser l'apparition d'une réticulation au sein du polymère.

B. Réactions de structure

Les réactions de structure peuvent être classifiées en deux grandes catégories [82].

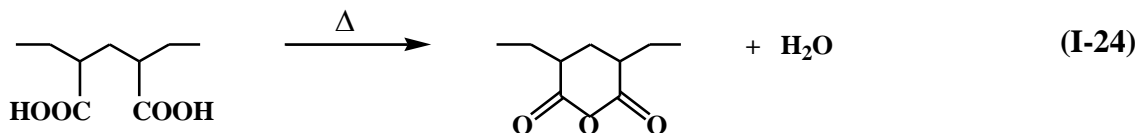
1. Réactions d'élimination

Elimination d'une partie ou tous les groupes terminaux pour libérer les produits volatiles.



2. Réactions de cyclisation

Réaction entre les groupements adjacents avec ou sans perte de petite molécule comme dans le cas du polyacide acrylique (PAA).



I-3-2-2. Vieillissement physique

Il est lié à l'instabilité des états thermodynamiques d'un polymère [20]. C'est un phénomène d'évolution irréversible du matériau non induit par une modification chimique des macromolécules [95, 80]. Parmi les phénomènes les plus rencontrés, on peut citer [20, 39, 79] :

- Les modifications morphologiques (la postcristallisation, relaxation d'orientation, destruction des contraintes internes) ;
- La séparation de phase dans les systèmes à plusieurs composés ;
- La migration des plastifiants ;
- Absorption d'un solvant suivie d'un gonflement.

I-3-2-3. Vieillessement naturel

Il correspond au vieillissement d'un matériau sous l'influence des éléments naturels (intempéries, rayonnement solaire, ...) ou vieillissement d'un matériau dans ses conditions d'utilisation [80].

I-3-2-4. Vieillessement accéléré

Le vieillissement accéléré a pour objectif l'obtention des éléments permettant d'élaborer un modèle de comportement à long terme utilisable pour des prédictions de durée de vie en utilisation normale.

Les deux principaux paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour obtenir une accélération significative du vieillissement sont [80] :

- L'utilisation des éléments naturels (rayonnement solaire) pour réaliser ce que nous appellerons le vieillissement naturel accéléré ;
- La réalisation d'ambiance synthétique (sources de lumières artificielles pour réaliser le vieillissement artificiel).

I-3-2-5. Vieillessement artificiel (Xénotest)

Cas particulier du vieillissement accéléré dans lequel l'expérimentateur contrôle des conditions d'exposition qui sont maintenues constantes ou varient selon des cycles simples et réguliers. Le vieillissement artificiel est réalisé dans des appareils de vieillissement appelés xénotest simulant de façon plus ou moins fidèle un climat naturel [80].

Une autre possibilité consiste en la distinction entre les processus de vieillissement chimiques et les processus physiques [20, 39].

I-3-3. Les facteurs de dégradation

Le vieillissement des films plastiques est du à la détérioration des propriétés physico-chimiques des polymères. Ce vieillissement est du à plusieurs facteurs [80] :

I-3-3-1. Facteurs internes

La dégradation des polymères est inséparable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. Cette dégradation est liée à quelques éléments internes du polymère tels que [13, 79, 82] :

- La composition ;
- La structure chimique ;
- Les conditions de mise en œuvre du polymère ;
- Les impuretés.

I-3-3-2. Facteurs externes

Ce sont ceux qui conduisent à des transformations irréversibles du matériau sous l'action de contraintes telles que: le rayonnement solaire, la température, les polluants atmosphériques,...

Les différents facteurs qui agissent sur le matériau sont représentés dans le tableau I-4:

Tableau I-4 : Les différents facteurs externes qui agissent sur les polymères [79]

Facteur	Phénomène on action
Lumière solaire (UV)	Photodégradation
Température	Thermo-oxydation, migration d'adjuvants
Humidité	Hydrolyse, gonflement
Pluie	Extraction d'adjuvants par lavage
Air (O ₂ , O ₃ , polluants)	Oxydation
Vent, grêle, sable	Fissuration

Références bibliographiques

1. J. Bost. Les matières plastiques (chimie et applications). *Technique et documentation*, 2^{ème} éd., *Lavoisier* : Paris, Reance, 1985.
2. S. Fenichell. Plastic (the marking of synthetic centry). *Harper Collins*: New York, USA, 1996.
3. J. Gossot. Matières plastiques (aide mémoire), Tome I et II., *Dunodo* : Paris, France, 1968.
4. Z. Hruska, C. Salin, P. Guesnet, J. J. Couchoud, Poly(chlorure de vinyle). *Techniques de l'ingénieur*, AM 3325, 2007, Paris, France, 2007, 1-13.
5. J.E. Mark. Polymer data Handbook. Oxford press : Oxford, England, 1999.
6. G. W. Ehrenstein, F. Montagne. Matériaux polymères (structure, propriétés et applications). *Hermes Science Publications* : Paris, France, 2000.
7. G. Odian. Principals of polymerization. *Polytechnica* : Paris, France, 1994.
8. P. Queehen. Etude de la dégradation de la fonction isolant de cables HT isolés au PVC. *Thèse de doctorat*. Université de Grenoble, France, 2006.
9. D. Ausseur. Poly (chlorure de vinyle). *Techniques de l'ingénieur*, AM 3325, Paris, France, 2002, 1- 14.
10. J.P.Trognon, J.Verdu. A. DOBRACZYNSKI, M. Piperaud. Précis de matières plastiques (structures-propriétés, mise en œuvre et normalisation), 2^{ème} éd., *Nathane* : Paris, France, 2006.
11. J.P Mercier. Polymérisation des monomères vinyliques; *Presses Polytechniques; Romandes; Lausanne, Suisse*, 1983.
12. J.Y. Cavaille, J.Y. Ramires, M.G. Vigier. Propriétés de la polymérisation polymères. *Polytechnica*: Paris, France, 1996.
13. M. Fontanille, Y. Gnanou. Chimie et physicochimie des polymères, 3^{ed} éd., *Dunod* : Paris, France, 2002.
14. D. Ausseur. Traité plastiques; *Techniques de l'ingénieur*, AM 3232, Paris, France, 1996, 4-9.
15. D. Ausseur. Polychlorure de vinyle. *Techniques de l'ingénieur*, AM 3325, Paris, France, 1999, 2-4.
16. J.A. Brydson. Plastics materials. *Nevers-Butterworths* : London, England, 1975.

17. N. Bensemra. Stabilisation thermique du polychlorure de vinyle en solution influence des défauts de structure, *Thèse de doctorat*. Université Claude Bernard. Lyon, France, 1989.
18. D. C. Miles, J.H. Briston. Technologie des polymères. *Dunod* : Paris, France, 1968.
19. H. Cartier. Plastiques. *Techniques de l'ingénieur, AM 3325*, Paris, France, 1982, 1-6.
20. F. Rocaboy. Comportement thermique des polymères synthétiques. *Masson et Cie* : Paris, France, 1972.
21. M.T. Benaniba. Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation du polychlorure de vinyle. *Thèse de doctorat*. Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie 2003.
22. A.K. Mukherjee, A.J. Gupta. Structure and dehydrochlorination of poly (vinyl chloride). *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* 1981, 20, 309-320.
23. K.S. Minsker, R.B. Pancheshnikova, G.E. Zaikov. New developments in degradation and stabilisation of polymers based on vinyl chloride. *Polym. Degr. Stab.* 1987, 19, 1-14
24. J. Botrel. Les polymers chimie et réglementation des emballages. *Masson* : Paris, France, 1982.
25. K. Mitani, K. O. Takayaki, N. Michio, M. Yukio. Stability behavior of PVC. *J. Poly. Macromol.* 1980, 21, 1349-1484.
26. W.H. Starnes, Jr. Poly (vinyl chloride) degradation (recent progress and unsolved problems). *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1988, 58, 220.
27. B. Iván, B. T. Kelen, F. Tüdös. The main elementary events of degradation and stabilisation of PVC. *Macromol. Chem; Macromol. Symp.* 1989, 29, 59-72.
28. L. Carette. Adjuvants des plastiques. *Techniques de l'ingénieur, AM 3232*, Paris, France, 1992, 8-12.
29. G. Palma, M. Caraenza. Thermal degradation of PVC. *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, 14, 1734-1737.
30. C. Decker. Degradation and stabilization of PVC. *Elsevier. Applied Science Publishers*; London, England, 1989.
31. B. Iván, T. Kelen, F. Tüdös. Effect stearate stabilizers on the thermal degradation of PVC in solution (the reversible blocking mechanism of stabilization). *J. Vinyl. Addit. Technol.* 1990, 12, 126-135.
32. K. Patel, A. Velazquez, H.S. Calderon, G.R. Brown. Chemical dehydrochlorination of PVC. *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 46, 179-187.

33. N. Gonzalez. Application of Fourier transform infrared spectroscopy in the study of interactions between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility versus chemical structure of plasticizer. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 731-1737.
34. L. Carette, J.P. Vairon. Généralités sur les adjuvants. *Techniques de l'ingénieur, AM 3230*, Paris, France, 1993, 1-3.
35. R. Farhi, C. Morel, J. Chéron. Matière plastiques et adjuvants, (hygiène et sécurité). 3^{ème} ed., *INRS*, Paris, France, 2006.
36. Y. Georget. Mise en œuvre des plastisols. *Techniques de l'ingénieur, AM 3665*, Paris, France, 1996, 8-11.
37. S. Girois. Stabilisation du PVC (Traité Plastiques et Composites). *Technique de l'ingénieur, AM 3233*, Paris, France, 2004, 1-5.
38. R. Bacaloglu, M.H. Fisch. PVC Stabilizers, in *Plastics Additives Handbook*, H. Zweifel, editor. 5th ed., *Hanser* : Munich, Germany, 2001.
39. M. Reyne. L'utilisation industrielle des plastiques. *L'usine nouvelle* : Paris, France, 1982.
40. J. Stepeck, H. Daoust. Additives for plastics. *Springer Verlag*: New York, USA, 1983.
41. G.H. Wypych. PVC degradation and stabilization, 2nd ed., *ChemTech Publishing*: Toronto, Canada, 2008.
42. Z. Vymazal, K. Volka, Z. Vymazalová, L. Mastny, M.W. Sabaa. Effects of stabilizers in the thermal treatment of PVC-XVIII (action of calcium stearate). *Eur. Polym. J.* 1987, 23, 331-335.
43. A. Guyot, A. Michel. Stabilization of PVC with metal soap and organic compounds, Development in polymer degradation, 2nd ed., *Wiley*: New York, USA, 1980.
44. L. Carette. Stabilisants. *Techniques de l'ingénieur, AM 3232*, Paris, France, 1992, AM 3232, 1-8.
45. D. AUSSEUR. Poly chlorure de vinyle. *Techniques de l'ingénieur, AM 3225*, Paris, France, 1990, 1-5.
46. M.T. Benaniba, N. Belhaneche. Bensemra, G. Gelbard. Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of PVC. *Polym. Degrad. Stab.* 2001, 74, 501-505.
47. P. Frimat, M.B. Cleenewerck. Progrès en dermato-allergologie. 4^{ème} éd., *J. Libbery* : Lille, France, 2004.
48. M. Moyen, L. Van puyvelde. Le savon. *Elocution* : Paris, France, 2009.

49. N. Boulkras. Chimie organique expérimentale recueil de travaux pratiques. *Office des publications universitaires* : Oran, Algérie, 2014.
50. A.H. Frye et R. W. Horst, The mechanism of poly(vinyl chloride) stabilization by barium, cadmium, and zinc carboxylates. I. Infrared studies. *Eur. Polym. Sci.*, 1959, 40, 419-431.
51. T.V. Hoang, A. Michel, A. Guyot, Etude de stabilisation du polychlorure de vinyle avec des composés modèles-III (action des stéarates de zinc et de calcium). *Eur. Polym. J.* 1976, 12, 337-346.
52. W.L. Bengough, M. Onozuka. Influence of lanthanum stearate and calcium/zinc stabilizers on stabilization efficiency of dibutyltin dilaurate to polyvinyl chloride. *Polym.* 1965, 6, 625-634.
53. G. Briggs, N.F.Wood. An investigation of mechanisms of synergistic interactions in PVC stabilization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 25-37.
54. J. Stepek, C. Jirkal, J. Henniker. In *Applied polymer science*. ed., J. Stepek, H. Daoust, *Springer science, Business media*: New York, USA, 1984.
55. F.E. Okieimen, J.E. Ebhoaye. Thermal deshydrochlorination of PVC in the presence of rubber seed oil. *Angew. Makromol. Chem.* 1993, 206, 11-20.
56. M.C. Gupta, S.G. Viswanath. Role of metal oxides in the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 2707-2712.
57. H. Baltacioglu, D. Balköse. Effect of zinc stearate and/or apoxidised soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 2488-2498.
58. F.E. Okieimen, O.C. Eromonsele. Thermal stabilisation of PVC with metal soaps of khaya seed oil, *Die. Angew. Makromol. Chem.* 1999, 269, 8-15.
59. F.E. Okieimen, O.C. Eromonsele. Stabilising effect of derivatives of khaya seed oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 525-537.
60. F.E. Okieimen, O.C. Eromonsele. Thermal stabilization of PVC with khaya seed oil: Thermogravimetric studies, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 1432-1438.
61. F.E. Okieimen, J.E. Ebhoaye. Studies in the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 1853-1858.
62. R. Joseph, R. Alex, V.S. Vinod, C.K. Premalatha, B. Kuriakose. Studies on epoxidised rubber seed oil as plasticizer for acrylonitrile rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 668-673.
63. F.E. Okieimen, C.Pavithran, I.O. Bakare. Epoxidation and hydroxylation of rubber seed oil: one-pot multi-step reactions. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 2005, 107, 330-336.

64. I.O. Bakare, C. Pavithran, F.E. Okieimen, C.K.SPillai Polyesters from renewable resources: preparation and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 3748-3755.
65. M.T. Benaniba, N.Belhaneche. Bensemra, G. Gelbard. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 82, 245-249.
66. T.O. Egbuchunam, D. Balkose, F.E. Okieimen. Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels, *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1572-1582.
67. D. Balköse, H.I. Gökçel, S.E. Göktepe. Synergism of Ca/Zn soaps in poly(vinyl chloride) thermal stability. *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 1191-1197.
68. W.H. Starnes, B. Du, S. Kim, V.C. Zaikov, X. Ge, E.K. Culyba. Thermal stabilization and plasticization of poly(vinyl chloride) by ester thiols : Update and current status. *Thermochim. Acta.* 2006, 442, 78-80.
69. F.E. Okieimen. Studies in the utilisation of epoxidized vegetable oils as thermal stabiliser for poly(vinyl chloride). *Indus. Corps. Prod.* 2002, 15, 71-75.
70. H.I. Gökçel, D. Balköse. Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastigels. *Adv. Polym. Tech.* 1998, 17, 63-71.
71. L.J. Gonzalez-Ortiz, M. Arellano, C.F. Jasso, E. Mendizabal, J.M. Sanchez-Pena. Thermal stability of plasticized poly(vinyl chloride) compounds stabilized with pre-heated mixtures of calcium and/or zinc stearates. *Polym. Degrad. Stab.* 2005, 90, 154-161.
72. M.H. Fisch, R. Bacaloglu. Kinetics and mechanism of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *J. Vinyl. Addit. Technol.* 1995, 4, 233-240.
73. N.B. Bensamra, M.T. Benaniba, N. Lardjane, N. Gallouze, W. Chellil, G. Gelbard. In Polymer Degradation and Stability Research Development. Albertov, L.B. ed., *Nova Science Publishers*: New York, 2007, 255-281.
74. M.T. Taghizadeh, N. Nalbandi, A. Bahadori. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil as a secondary stabilizer for Ca/Hg stabilized PVC, *Express. Polym. Lett.* 2008, 2, 65-76.
75. O.M. Folarin, I.C. Eromosele, C.O. Eromosele, Thermal Stabilization of poly(vinyl chloride) by metal carboxylates of ximenia americana seed oil under inert condition, *J. Mater. Environ. Sci.* 2012, 3, 507-514.
76. O.M. Folarin, A.A. Ayinde. Thermal Stability Study of some Metal Carboxylates of Castor (*Ricinuscommunis*) Seed oil on Poly(vinyl chloride). *Res. J. Chem. Sci.* 2016, 6, 23-28.
77. J. Verdu. Veillissement des plastiques. AFNOR Technique, ed., *A.F.d. Normalisation. eyrolles*: Paris, France, 1984.

78. G. Scott. Atmospheric Oxidation and Antioxidants. *Elsevier*: London and New York, France and USA, 1965.
79. P. Dubois. Plastiques modernes, tome II., *Masson et Cie* : Paris, France, 1963.
80. M. Reyne. Les plastiques-polymères (transformation et application). *Hermès* : Paris, France, 1991.
81. Y.G. Hsuan, R.M. Koerner. Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes. *J. GEOTECH. GEOENVIRON. Eng.* 1998, 124, 532-541.
82. L. W. Hawkins. Polymer stabilization. *John Wiley and sons*: New York, USA, 1972.
83. N. Grassie. Developpement in polymer degradation. *Applied Science Publishers*: London, England, 1977.
84. J.P. Trotigon, M. Piperaud. Polyéthylènes et polypropylènes, Matières plastiques, structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation, ed I., Hennebique, OSBN, 1999.
85. F.H. Winslow, C.J. Aloisio, W.L. Hawkins, W. Matreyek. Oxidative crystallization of polythene. *Chem. Ind.* 1963, 35, 1465-1470.
86. Y. Sun, L. Fan , K. Watkins, J. Peak. An electrical approach to monitor wire and cable thermal oxidation aging condition based on carbon black filled conductive polymer composite. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 93, 513-520.
87. X. Colin, Rapport de synthese du Groupe, Vieillissement et durabilite des materiaux, in ARAGO 28 Vieillissement et durabilite des materiaux, I.O.F.d.T. ed., *Avancees*, 2003.
88. F. Khabbaz, A.C. Albertsson, S. Karlsson. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* 1999, 63, 127-138
89. T.T. Nagy, B. Turcsányi, T. Kelen, F. Tüdös. On the most significant processes of thermooxidative PVC degradation. *React. Kinet. Mech. Cat.* 1978, 8, 7-11.
90. R. Benavides, B.M. Castillo, A.O. Castaneda, G.M. Lopez, G. Arias. Different thermo-oxidative degradation routes in poly(vinyl chloride). *Polym. Degrad. Stab.* 2001, 73, 417-423.
91. W.H. Starnes. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Progress. Polym. Sci.* 2002, 27, 2133-2170.
92. B. Iván, J.P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdös, T.T. Nagy. Degradation of PVCs obtained by controlled chemical dehydrochlorination. *J. Polym. Sci.* 1983, 21, 2177-2188.

93. L. Valko, E. Klein, P. Kovaric, T. Bleha, P. Simon. Kinetic study of thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of oxygen : III. Statistical thermodynamic interpretation of the oxygen catalytic activity. *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 1123-1132.
94. T. Hjertberg, E.M.Sörvik. Thermal degradation of PVC. In: Degradation and stabilisation of PVC, ed., J. Owen, *Elsevier Applied Science Publishers*: Londres (England), 1984.
95. R. Defosse. Colorants et pigments. *Techniques de l'ingénieur, AM 3232*, Paris, France, 1991, 1-2.

II. Méthodologies expérimentales et Techniques de caractérisations

II-1. Produits chimiques

Le PVC Algérien (4000 M) ayant une valeur K de 65-67, un degré de polymérisation de 970 à 1070 et une densité apparente de 0,5 à 0,54 g ml⁻¹ a été utilisé [1]. Le plastifiant dioctyl phtalate (DOP) (Palatinol AH-L fabriqué par la société BASF, de masse volumique $\rho = 0,98 \text{ g cm}^{-3}$) et le lubrifiant acide stéarique (fabriqué par la société BASF) ont été utilisés. L'huile de tournesol (HT) est un produit commercial utilisé tel quel pour préparer l'huile de tournesol époxydée (HTE), Le BaCl₂.2H₂O, le ZnSO₄, le Pb (NO₃)₂ et le Cd (NO₃)₂.4H₂O (produits par Sigma-Aldrich) ont été utilisés tels que reçus.

II-2. Epoxydation de l'huile de tournesol

La réaction a été effectuée dans un ballon muni d'un condenseur à reflux et équipé d'un agitateur et d'un thermomètre. Le ballon est immergé dans un bain de silicone réglé à la température désirée. L'huile de tournesol (20 ml) est mélangée à l'acide formique (7,6 ml) et chauffée à 50°C. Le peroxyde d'hydrogène (20 ml) est alors ajouté lentement (goutte à goutte) et la vitesse d'agitation est choisie de façon à obtenir une dispersion complète d'huile dans le mélange réactionnel. La température est maintenue à 50°C pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est refroidi à la température ambiante et décanté. La phase aqueuse est retirée et la phase organique est lavée avec de l'eau [2]. La formule semi développée de l'huile de tournesol époxydée est donnée dans le schéma II-1, L'indice d'oxirane de l'huile de tournesol époxydée a été mesuré selon la norme (AOCS Cd 9-57). Il est de 5,2% [3].

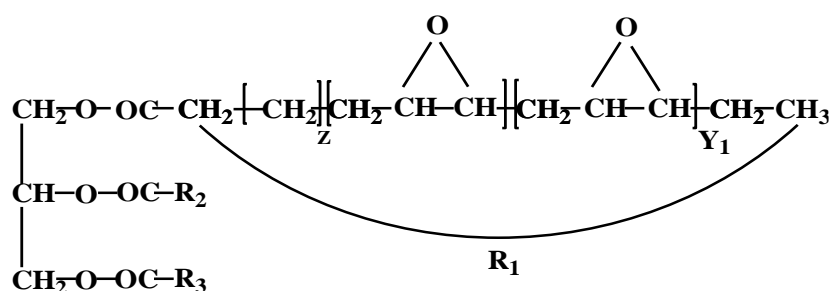


Schéma II-1 : La formule semi développée de l'huile de tournesol époxydée [2].

Ici, R₂ et R₃ sont des chaînes d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différentes de R₁ du point de vue du nombre de groupements époxydes présents.

II-3. Préparation des savons de l'huile de tournesol et de l'huile de tournesol époxydée

Des savons métalliques de HT et HTE ont été préparés en utilisant la méthode décrite par Burrows et coll. [4]. 9,2 g d'huile (HT, HTE) ont été dissouts dans 50 ml d'éthanol chaud et traités avec 20 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 20% (w/v). A ce mélange, on ajoute lentement 100 ml d'une solution aqueuse à 30% (w/v) du sel de métal avec agitation continue. Le savon précipité a été rincé avec de l'eau chaude et séché à l'air. Les savons ont été préparés en utilisant $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et ZnSO_4 [5].

II-4. Préparation des feuilles de PVC

Les échantillons (polymère + additifs) ont été préparés par malaxage sur mélangeur à deux cylindres à la température de 170°C. Les films de $0,5 \pm 0,1$ mm d'épaisseur sont prélevés au bout de 10 min.

La composition des formulations réalisées est donnée dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Les différentes formulations réalisées. Les teneurs sont exprimées en PCR (parties pour cent de résine)

Code de formulation	PVC	Acide stéarique	DOP	HT	HTE	Teneur en savon métallique
PVC/HT	100	1	35	5	/	/
PVC/HTE	100	1	35	/	5	/
PVC/Ba-HT	100	1	35	/	/	3
PVC/Ba-HTE	100	1	35	/	/	3
PVC/Zn-HT	100	1	35	/	/	3
PVC/Zn-HTE	100	1	35	/	/	3
PVC/Pb-HT	100	1	35	/	/	3
PVC/Pb-HTE	100	1	35	/	/	3
PVC/Cd-HT	100	1	35	/	/	3
PVC/Cd-HTE	100	1	35	/	/	3

II-5. Essai de vieillissement accéléré

L'essai a été réalisé dans une étuve à 100°C. Les prélèvements ont été effectués au bout de 1, 2, 3 et 7 jours et caractérisés.

II-6. Caractérisation physico-chimique des échantillons

II-6-1. Coloration

La détermination du degré de coloration a été effectuée à l'aide de l'échelle de 10 degrés (Synmero), comme décrit par Osckay et coll. [6]. Le principe de mesure est basé sur l'identification par comparaison; l'échelle contenant 5 nuances de couleurs: verte, orange,

marron, rouge et grise. La mesure est effectuée en plaçant l'échantillon dont on veut mesurer la couleur sous l'une des fenêtres de la carte de mesure à double fenêtre en cherchant avec l'autre, sur une des nuances, la couleur la plus proche.

Les échantillons vieillis durant (1, 2, 3 et 7 jours) à 100 °C et les témoins sont découpés et collés sur une fiche. Le nombre indiqué sur l'échelle correspond au degré de coloration de l'échantillon.

II-6-2. Détermination de la stabilité thermique résiduelle

La stabilité thermique résiduelle a été déterminée en se basant sur le changement de couleur du PVC [7]. La méthode consiste à mettre un échantillon de (0,5 g) de PVC avec du papier indicateur de pH dans un tube à essai fermé, l'ensemble est plongé dans un bain d'huile chauffé à 200°C. L'apparition de la couleur rouge sur le papier pH indique le dégagement d'HCl issu de la dégradation thermique. On observe un changement de couleur de l'échantillon de PVC qui passe du blanc opaque au marron jusqu'au noircissement. Le temps nécessaire jusqu'à l'apparition de la couleur rouge est associé à la stabilité thermique résiduelle.

II-6-3. Analyses spectroscopiques

II-6-3-1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

Pour effectuer les analyses spectroscopiques, tous les échantillons non dégradés et vieillis pendant (1, 2, 3 et 7 jours) doivent être débarrassés de tous les additifs qu'ils contiennent. Pour cela, l'échantillon (0,4 g) est dissout dans le tétrahydrofurane (8 ml) puis précipité au méthanol. Ensuite, le polymère recueilli est filtré et séché durant 24 h à la température ambiante.

La poudre obtenue est caractérisé qualitativement et quantitativement par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), à l'aide d'un appareil de type PerkinElmer 1000 piloté par un ordinateur, avec une résolution de 2 cm⁻¹ et un nombre de balayages égal à 16 scans.

Les poudres de savons métalliques ainsi que les additifs (acide stéarique, BaCl₂.2H₂O, ZnSO₄, Pb (NO₃)₂, Cd(NO₃)₂.4H₂O) ont été mélangés sous forme de pastilles avec le KBr obtenues à la pression 14 t cm⁻². L'HT, l'HTE et le DOP ont été analysés en solution.

II-6-3-2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible d'échantillons en PVC purifiés dans le tétrahydrofurane (THF) distillé ($C = 2 \text{ g l}^{-1}$) ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre PE UV SPECTRUM ASCII PEDS 1.60. Le polymère a été purifié par dissolution en deux cycles dans le THF, précipitation avec le méthanol et filtration. La poudre obtenue a été séchée pendant 24 h à la température ambiante puis utilisée pour préparer les solutions de PVC purifiées dans le THF distillé.

II-6-4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les mesures calorimétriques différentielles à balayage (DSC) ont été enregistrées en utilisant un TA Instruments DSC Q2000 avec un système intracooler pour basses températures. L'échelle de température a été calibrée à partir du point de fusion de l'indium de haute pureté. Les échantillons pesés avec une balance automatique électronique PerkinElmer AD4 ont été chauffés à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sous azote anhydre (30 ml min^{-1}) de 50 à 250°C .

II-6-5. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à déterminer en fonction de la température les quantités des constituants volatils dégagés (ou parfois réadsorbés) par l'échantillon analysé. L'étude thermique a été réalisée sur une balance thermique Mettler Toledo de type TGA/SDTA851. Les analyses sont effectuées dans des plages de température allant de 25 à 500°C sous un flux d'azote de 40 ml min^{-1} et avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

II-6-6. Rhéologie statique (rhéomètre à capillaire)

La viscosité apparente et la contrainte de cisaillement ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre à capillaire (CONTROLAB, modèle 102 COP 10), dans les conditions de travail suivantes : température de 180°C à 190°C , diamètre du piston D_p 20 mm et vitesse linéaire du piston $10\text{-}40 \text{ mm min}^{-1}$. Les caractéristiques rhéologiques des différentes formulations sont obtenues par l'expression suivante :

- Le comportement pseudo-plastique des polymères à l'état fondu est donné par la loi de puissance.

$$\tau = K \gamma^n \quad (\text{II-1})$$

Où :

τ : Tension de cisaillement (Pa).

γ : Vitesse de cisaillement (sec^{-1}).

n : Indice d'écoulement.

K : Constante.

- La vitesse de cisaillement apparente à la paroi (γ) est mesurée par la relation :

$$\gamma = 8 V_p \frac{D_p^2}{D_c^3} \quad (\text{II-2})$$

Où:

γ : Vitesse de cisaillement (sec^{-1}).

D_p : Diamètre du piston (mm).

D_c : Diamètre de la filière (mm).

V_p : Vitesse de descente du piston (mm/min).

- La tension de cisaillement apparente à la paroi (τ) est mesurée par la relation:

$$\tau = \frac{1}{4} \frac{\Delta P \cdot D_c}{L_c} \quad (\text{II-3})$$

Où :

τ : Tension de cisaillement (Pa).

ΔP : Pression appliquée (Pa).

L_c : Longueur de la filière (mm).

- La viscosité apparent (μ_a) est donnée par la relation :

$$\mu_a = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{II-4})$$

- L'indice d'écoulement (n) est calculé par l'expression :

$$n = \frac{\delta (\log \tau)}{\delta (\log \gamma)} \quad (\text{II-5})$$

II-6-7. Rhéologie oscillatoire

Lorsque l'on applique un cisaillement à un fluide, on peut modifier la conformation spatiale des molécules composant le fluide. Ce changement d'agencement, ou de l'espace occupé par celles-ci peut ne pas être instantané. Ainsi pour certains fluides, lorsque l'on applique un cisaillement puis qu'on le stoppe net, le fluide peut continuer à réagir : il a emmagasiné de l'énergie mécanique qu'il constitue à restituer durant un certain temps ; il s'agit d'un comportement élastique. Il va donc exister un déphasage entre la contrainte et la réponse à cette contrainte. L'analyse oscillatoire est l'outil principalement utilisé pour mesurer ce déphasage [8]. L'analyse oscillatoire consiste à appliquer un mouvement rotatif sinusoïdal de très faible amplitude. La pulsation du système renseigne sur le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ appliquée au fluide ; la mesure du déphasage entre la contrainte τ et la déformation de cisaillement γ qui va permettre la caractérisation du fluide sur toute une gamme de pulsations (ou de fréquences). Ce déphasage entre contrainte et déformation est noté δ . On définit également le module de cisaillement G^* en utilisant la loi de Hooke généralisée [9] ou en utilisant la viscosité complexe η^* :

On mesure une contrainte (ou une déformation) elle-même sinusoidale de pulsation (ω) dans la mesure où l'amplitude de la sollicitation est faible. Si la déformation est de la forme :

- Cisaillement oscillatoire :

$$\gamma = \gamma_0 \exp j (\omega.t) \quad (\text{II-6})$$

$$\tau = \tau_0 \exp j (\omega.t + \delta) \quad (\text{II-7})$$

Où :

ω : Fréquence d'oscillation.

γ_0 : Amplitude de la déformation.

τ_0 : Amplitude cisaillement.

δ : Angle de pertes.

t : Temps.

- Module de conservation (énergie accumulée sous forme élastique \Rightarrow récupérable) :

$$G' = \tau_0 / \gamma_0 \cos \delta \quad (\text{II-8})$$

- Module de pertes (énergie dissipée par frottements internes) :

$$G'' = \tau_0/\gamma_0 \sin \delta \tag{II-9}$$

Avant de pouvoir tenter une analyse oscillatoire sur un fluide il faut d’abord s’assurer que l’on travaille bien dans le régime linéaire de viscoélasticité [8], noté DLV, c'est-à-dire qu’il y a bien conservation de la proportionnalité entre la contrainte et la vitesse de cisaillement et que le matériau étudié n’est pas déstructuré. Le DLV, peut donc être soit défini en fonction de la contrainte soit en fonction du cisaillement. Cela correspond à travailler dans la zone où G' ou G'' et δ ont des comportements invariants par exemple en fonction de l’amplitude de déformation appliquée. Il faut donc imposer de petits déplacements inférieurs à γ_L , comme illustré sur la Figure II-1.

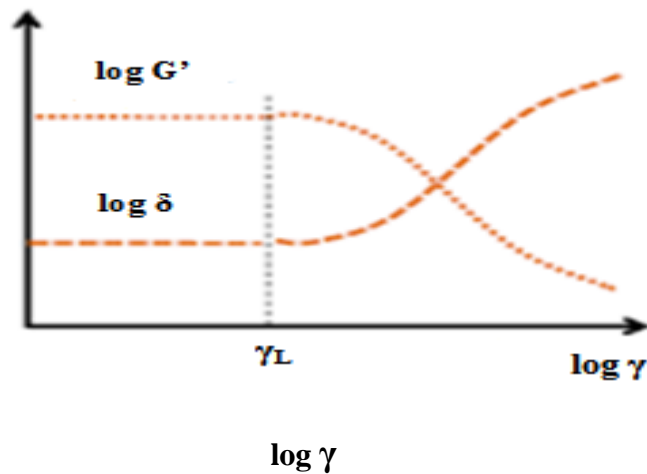


Figure II-1 : Détermination des régimes linéaires et non-linéaires de viscoélasticité [8].

La Figure II-2 schématise l’application oscillatoire d’une rampe en contrainte de cisaillement à une faible fréquence (typiquement 0,5Hz), pour deux types de comportements typiques.

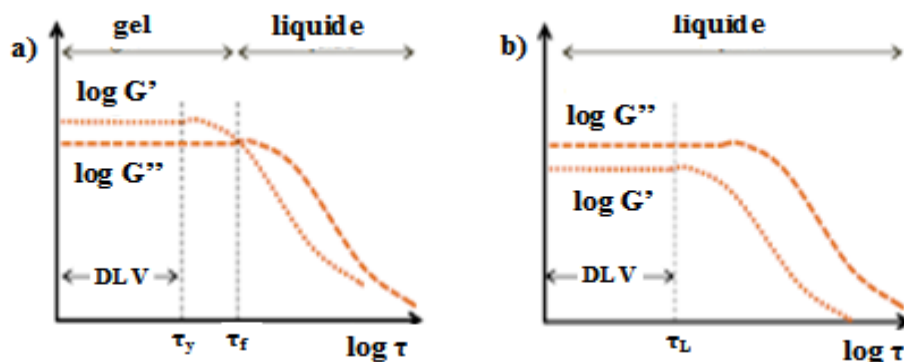


Figure II-2 : Tests en amplitude de contrainte à une fréquence donnée (0,5Hz) [8].

Dans le premier cas (a), il s'agit d'un matériau à seuil de contrainte. En observant l'évolution de G' et de G'' on peut déterminer la contrainte seuil τ_y correspondant également à la fin du régime ou domaine linéaire de viscoélasticité (DLV), puis un deuxième seuil, appelé point d'écoulement τ_f , contrainte de cisaillement à partir de laquelle le fluide s'écoule réellement. Le deuxième graphique (b) comporte un G'' toujours supérieur à G' . Il s'agit donc d'un liquide viscoélastique et la contrainte (τ_L) correspond dans ce cas uniquement à la limite du domaine linéaire de viscoélasticité (DLV, pouvant être soit défini en fonction de la contrainte soit du cisaillement). Une fois que l'on s'est assuré que les cisaillements ou les contraintes appliquées allaient permettre de travailler dans le régime linéaire, une analyse oscillatoire sur le matériau peut être faite. L'étude sera faite cette fois-ci à contrainte de cisaillement, ou taux de cisaillement constant et à fréquence d'oscillation variable.

- En notation complexe, module dynamique complexe :

$$G^* = \tau^* / \gamma^* = \tau_0 / \gamma_0 \exp j \delta \tag{II-10}$$

$$G^* = G' + j G'' \tag{II-11}$$

On a $\tan \delta = G''/G'$ (II-12)

- Viscosité dynamique complexe $\eta^*(\omega)$ = rapport contrainte/ déformation :

$$\eta^*(\omega) = G^*(\omega)/j\omega = \eta' - j \eta'' \tag{II-13}$$

$$\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega \tag{II-14}$$

$$\eta''(\omega) = G'(\omega)/\omega \tag{II-15}$$

$$\tan \delta \approx \eta'/\eta'' \tag{II-16}$$

La détermination de la viscosité complexe a été réalisée en utilisant un appareil type TA Instruments Advanced Rheometer. La mesure est effectuée dans les conditions de travail suivantes : température de 180°C, avec une vitesse de chauffage égale à 10°C/min. Les échantillons de forme sphérique de diamètre 2cm ont été vibrés en mode de tension avec une fréquence de 1Hz et une force d'amplitude de 100 μ N.m.

II-6-8. Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique communément connue sous le nom de DMA permet

de caractériser les propriétés des polymères sous sollicitations dynamiques et thermiques. Elle permet de déterminer les propriétés viscoélastiques et thermiques des polymères par des sollicitations oscillatoires couvrant l'état vitreux à l'état caoutchouteux. La machine est constituée d'une tête fixe et d'une autre mobile Elle contient également un capteur de température disposé à côté de l'échantillon qui permet d'enregistrer les températures pendant l'essai. La technique consiste à imposer au matériau une déformation (ou contrainte) et à récupérer à la sortie la réponse en contrainte (ou déformation). Le caractère viscoélastique des polymères crée un déphasage δ entre la grandeur imposée et la réponse (Figure II-3). Ce déphasage est aussi appelé angle de perte. La relation entre la grandeur d'entrée et la réponse est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin (\omega.t) \tag{II-17}$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin (\omega.t+ \delta) \tag{II-18}$$

Où :

ω : Fréquence d'oscillation.

ε_0 : Amplitude de la déformation.

σ_0 : Amplitude de la contrainte.

- Le module complexe (E^*) du matériau qui est sous la forme :

$$E^* = \sigma(t)/ \varepsilon(t) = E' + i E'' \tag{II-19}$$

Où :

E' : Module de stockage ou de conservation.

E'' : Module de perte ou de dissipation.

E' représente la réponse élastique du matériau et est en phase avec la sollicitation imposée. Alors que E'' représente sa réponse visqueuse déphasée de 90° par rapport à la sollicitation imposée. Le rapport de la réponse visqueuse et celle élastique est appelé facteur de perte (noté $\tan \delta$) et est utilisé pour déterminer les zones de transitions du matériau. La température correspondant au maximum de $\tan \delta$ est considérée comme la température de transition principale qui est souvent corrélée avec la température de transition vitreuse [10].

$$\tan \delta = E''/ E \tag{II-20}$$

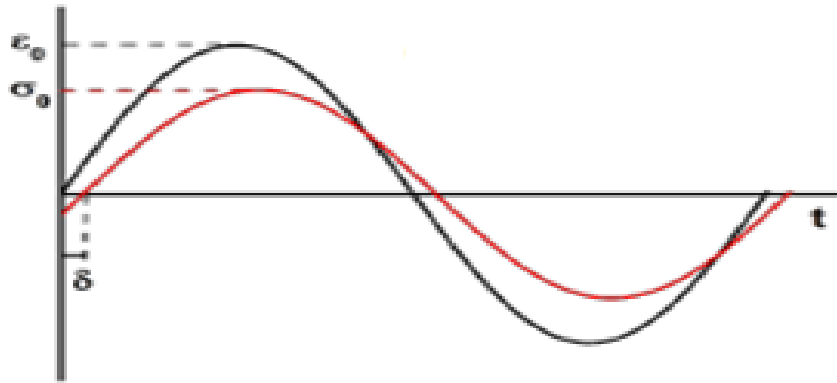


Figure II-3 : Grandeurs mesurées et imposées lors de l'essai [11].

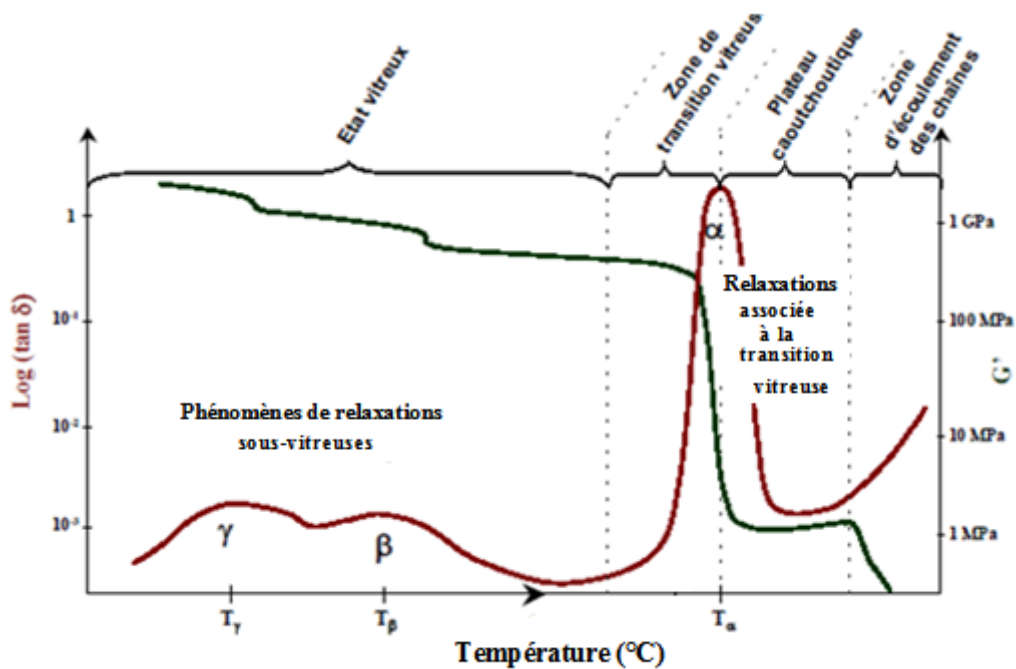


Figure II-4 : Représentation schématique de l'évolution de $\tan \delta$ et E' d'un polymère non réticulé pour une sollicitation à fréquence constant (1Hz) et lors d'une montée en température [12].

La détermination des propriétés mécaniques dynamiques est réalisée en utilisant un appareil type METTLER TOLEDO DMA 861^e, la mesure du module de conservation E' , le module de perte E'' et le facteur de perte $\tan \delta$ est effectuée dans un intervalle de température de -40°C à 85°C avec une vitesse de chauffage égale à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les échantillons de dimensions $(30 \times 15 \times 5) \text{ mm}^3$ ont été vibrés en mode de tension avec des fréquences de 5 et 10 Hz et force d'amplitude de 0,01 N.

II-6-9. Chromatographie d'exclusion stérique

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) et l'indice de polydispersité (M_w/M_n) ont été mesurés par chromatographie d'exclusion de taille (SEC) avec un système chromatographique (Division des eaux Millipore) équipé d'un détecteur d'indice de réfraction modèle d'eau 2414. Le tétrahydrofurane (Scharlau, qualité CPG) a été utilisé comme éluant à un débit de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ à 35°C . Des colonnes à garnissage Styragel (HR1, HR2, HR3 et HR4, Division des eaux Millipore) ont été utilisées. Des étalons de poly (méthacrylate de méthyle) (Laboratoires de polymères, Laboratoires, Ltd.) compris entre $2,4 \cdot 10^6$ et $9,7 \cdot 10^2 \text{ g/mol}$ ont été utilisés pour calibrer les colonnes.

Les caractéristiques chromatographiques des différentes formulations sont obtenues par les expressions suivantes :

- \bar{M}_n est la masse de distribution en nombre, donnée par :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (\text{II-21})$$

- \bar{M}_w est la distribution moyenne en masse ou en poids :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (\text{II-22})$$

- \bar{M}_z est la distribution de masse centrifuge :

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (\text{II-23})$$

- Finalement, I_p représente l'indice de polydispersité :

$$I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (\text{II-24})$$

- Volume d'élution d'un composé (V_e) :

$$V_e = V_m + K \cdot V_s \quad (\text{II-25})$$

Où :

V_m : volume mort de la colonne.

V_s : volume de la phase stationnaire.

K : coefficient de distribution (de partage) du composé entre la phase stationnaire et la phase mobile :

$$K = \frac{C_s}{C_M} = (V_s - V_m)/V_s \quad \text{(II-26)}$$

Où :

C_s : concentration à l'équilibre, du soluté dans la phase stationnaire.

C_M : concentration à l'équilibre, du soluté dans la phase mobile.

- Facteur de capacité ou de rétention (K') :

$$K' = (V_e - V_m)/V_m = (t_r - t_m)/t_m \quad \text{(II-27)}$$

K' varie avec la force d'éluion du solvant : quand elle augmente, K' diminue.

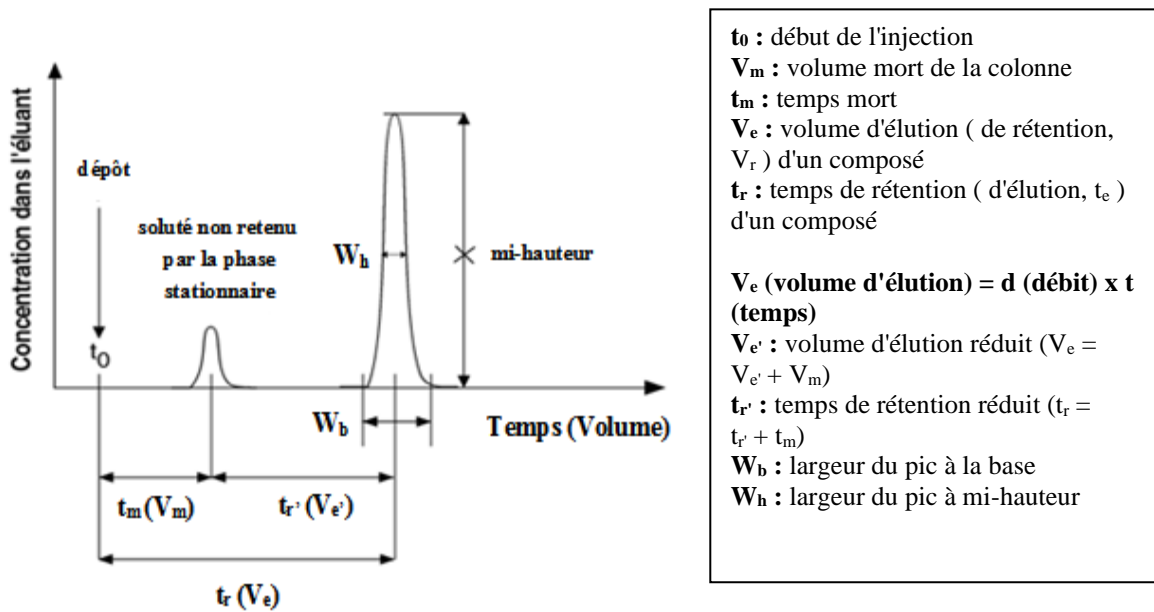


Figure II-5 : Courbe d'éluion en chromatographie sur colonne [13].

Références bibliographiques

1. Fiche technique fournie par L'ENIP-Skikda
2. M.T. Benaniba, N. Belhaneche. Bensemra, G. Gelbard. Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal *degradation* of PVC. *Polym. Degrad. Stab.* 2001, 74, 501-505.
3. American oil chemists Society, Officiel methods and recommended practices: Method Cd 9-57, 5th ed, *AOCS press, ChampaignII, USA*: 1997.
4. H.D. Burrows, H.A. Ellis, M.S. Akanni. Proceeding of the Second European Symposium on Thermal Analysis. *Dallimore*: London, UK, 1981.
5. F.E. Okieimen, O.C. Eromonsele. Stabilising effect of derivatives of khaya seed oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Eur. Poly. J.* 2000, 36, 525-537.
6. G. Ocskay, Z. Nyotrai, F. Varfalvi, T. Wien. Investigation of degradation processes in PVC based on the concomitant color changes, *Eur. Polym. J.* 1971, 7, 1135-1145.
7. ISO 305. Plastiques: Détermination de la stabilité thermique du poly(chlorure de vinyle), des homopolymères et copolymères chlorés apparentés et de leurs compositions - *Méthode du changement de couleur; méthode A*; ISO: Paris, France, 1999.
8. P. Coussot. Rhéologie des suspensions de l'environnement et de l'industrie. 41^{ème} colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, 2006, 5-9.
9. T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 2nd ed, *Vincentz Network*: Hannover, Germany, 2006.
10. E.J. Donth. *The Glass Transition*. Springer: Berlin. Epub ahead of print 2001. DOI: 10.1007/978-3-662-04365-3.
11. A. S. Blivi. Effet de taille dans les polymères nanorenforcés : Caractérisation multi-échelles et modélisation. Mécanique Avancée, Thèse de doctorat, Université de Technologie Compiègne, Compiègne, France, 2008.
12. H.I. Gokçel, D.Balkose. Thermal degradation of poly (vinyl chloride) plastigels. *Adv. Polym. Tech. J.* 1998. 17, 63-71.
13. C.F. Poole. *The Essence of Chromatography*, 1st ed , *Elsevier*: New York, USA, 2003

III. Résultats et discussion

III-1. Caractérisation de savons métalliques de l'huile de tournesol époxydée

III-1-1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

Les spectres des savons métalliques (Ba, Zn, Pb, Cd) dérivés de l'huile de tournesol époxydée (Figure III-1) montrent des différences dans la zone des hydroperoxydes et des groupes hydroxyles ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$) et sont similaires dans la zone des groupes carbonyles ($1800-1500\text{ cm}^{-1}$), groupes esters ($1700-1690\text{ cm}^{-1}$), doubles liaisons conjuguées ($1690-1620\text{ cm}^{-1}$) [1], groupes COO^- [2] et groupes oxiranes ($960-810\text{ cm}^{-1}$). L'absence de vibration de la liaison OH ($3600-3140\text{ cm}^{-1}$) est assez nette dans les spectres du savon de plomb (Figure III-1-d) et du savon de cadmium (Figure III-1-e).

Le spectre du savon de zinc (Figure III-1-c) montre une bande d'absorption due à la vibration d'étirement de OH qui se produit dans la gamme $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ et qui est observée comme une bande large centrée à 3296 cm^{-1} . Deux pics intenses à 1548 et 1400 cm^{-1} attribués aux modes d'étirement symétrique et asymétrique ($\nu_s \text{COO}^-$ et $\nu_a \text{COO}^-$) ont été observés et correspondent aux valeurs rapportées dans la littérature pour le stéarate de zinc [3-5]. La position de la première bande est déterminée par le cation lié et a été observée à 1510 , 1526 , 1538 et 1538 cm^{-1} pour les savons de barium, de zinc, de plomb et de cadmium de l'HTE, respectivement. Ce résultat est similaire à celui observé par Okieimen et coll. [2].

Les autres groupes présents à environ 2916 , 2845 et 1460 cm^{-1} correspondent aux modes de cisaillement asymétrique, symétrique de méthylène ($\nu_a \text{CH}_2$, $\nu_s \text{CH}_2$ et $\nu_s \text{CH}_2$) du fait de la chaîne alkyle présente dans la structure de l'HTE. Les spectres IR indiquent l'apparition d'une bande entre 1745 et 1750 cm^{-1} correspondant à la vibration des esters libres d'élongation ($\text{C}=\text{O}$) de l'huile [6], l'apparition d'une bande d'absorption à environ 820 cm^{-1} attribuée au vibration du cycle oxirane [7] et d'une bande située entre 1340 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} due à l'étirement de Zn-CH_3 [1].

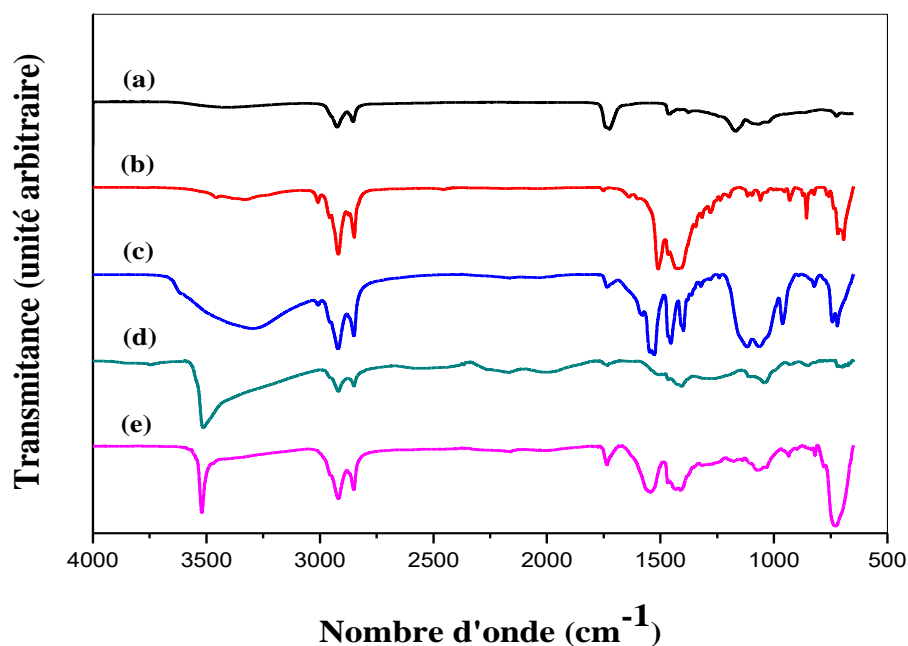


Figure III-1. Spectres IRTF de (a) l'HTE et des dérivés de savons métalliques de l'HTE: (b) Ba-HTE, (c) Zn-HTE, (d) Pb-HTE, (e) Cd-HTE.

III-1-2. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes TG et DTG de l'HTE et de savons métalliques (Ba, Zn, Pb, Cd) de l'HTE sont illustrés dans les figures III-2 et III-3 et les données thermogravimétriques correspondantes sont données dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Données thermogravimétriques de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE

Echantillons	t_{d1} (°C)	T_{dmax} (°C)	Perte de poids (%)	Résidu (%) à 500 °C
HTE	-	323,93	99,2	0,8
Savon de barium de l'HTE	247,18	462,40	17,5	82,5
Savon de zinc de l'HTE	243,98	413,90	58,0	42,0
Savon de plomb de l'HTE	284,21	491,74	14,0	86,0
Savon de cadmium de l'HTE	245,48	437,96	40,0	60,0

t_{d1} : Début de dégradation.

T_{dmax} : Température de dégradation maximale.

Ce test permet d'identifier les principales phases de dégradation de savons métalliques à haute température. Les étapes de décomposition sont particulièrement bien représentées avec le signal de la dérivée [8].

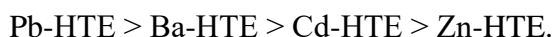
Pour qu'un additif soit efficace à stabiliser un polymère contre la dégradation thermique, il est nécessaire que l'additif soit stable dans le rang de températures de mise-en-œuvre du polymère [2, 9]. Les savons métalliques sont thermiquement stables jusqu'à 200°C (Figure III-2 et III-3) et la perte de poids est d'environ 6,97%, 9,90%, 2,15% et 8,64%, respectivement, pour les savons de barium, de zinc, de plomb et de cadmium d'HTE.

A partir des résultats obtenus, les savons testés semblent être stables dans la gamme des températures de traitement du PVC.

L'analyse des thermogrammes DTG montre l'apparition de trois zones principales de perte de poids (Figure III-3). La première zone observée à environ 100°C peut être attribuée à la perte d'eau constatée par plusieurs études [2, 9].

La deuxième zone varie de 200°C à 350°C, la température de volatilisation de l'HTE (Figures III-2 et III-3) et la température de début de dégradation de savons métalliques (Ba, Zn Pb et Cd) qui est notée par t_{d1} . Le poids diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une certaine valeur de température où il sera stabilisé (poids résiduel).

De plus, deux épaulements à 243°C et 291°C sont observés pour les savons de zinc et de cadmium qui correspondent probablement à la perte ou la dégradation de l'HTE et du stabilisant. Selon les valeurs de t_{d1} , les différents savons peuvent être classés selon l'ordre décroissant suivant:



Il semblerait que le savon de plomb soit plus stable suivi par le savon de barium [10]. Dans la troisième zone allant de 350°C à 500°C, la perte de poids est due à la dégradation des savons métalliques correspondant à la température maximale de dégradation notée T_{dmax} .

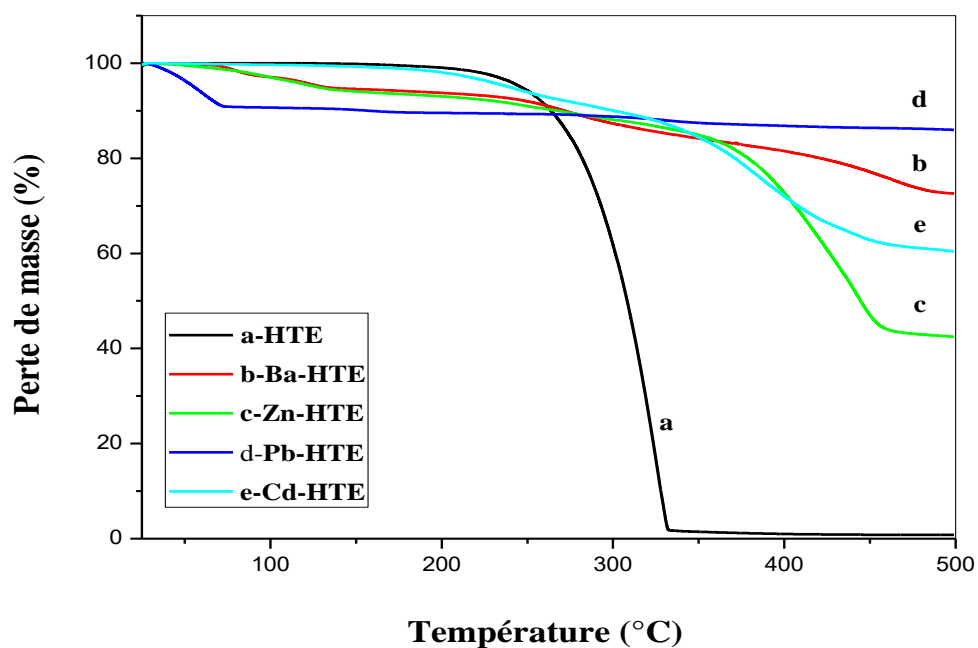


Figure III-2: Courbes thermogravimétriques DG de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE.

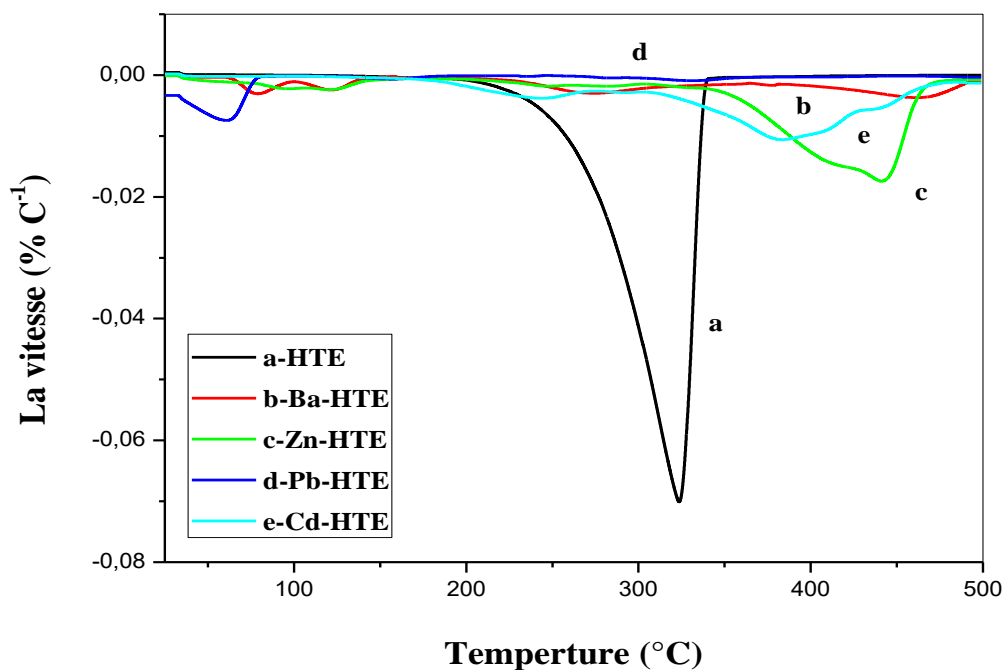


Figure III-3 : Courbes dérivées thermogravimétriques DTG de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE.

III-1-3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les thermogrammes de l'HTE et des savons métalliques dérivés de l'HTE pendant les cycles de chauffage sont représentés sur la figure III-4 et les résultats sont donnés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Résultats de DSC de l'HTE et des savons métalliques dérivés de l'HTE

Echantillons	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
HTE	100,0	-
Savon de barium de l'HTE	96,21	145,80-195,84
Savon de zinc de l'HTE	78,45	134,65
Savon de plomb de l'HTE	134,95	172,07
Savon de cadmium de l'HTE	84,42	148,83

T_{m1}: Température de volatilisation de l'HTE.

T_{m2}: température de décomposition initiale des savons métalliques.

Selon le thermogramme d'HTE, la température au sommet du pic endothermique correspond à la température de fusion de l'HTE. Cependant, lors du chauffage, une ou plusieurs transitions de phase peuvent être observées sur la plage de température jusqu'au début de la décomposition thermique.

Ces résultats sont en bon accord avec les études du comportement thermique du savon de zinc de l'huile de graines de caoutchouc (HGC) [6].

On observe clairement sur la figure III-4 deux températures de fusion, la première (T_{m1}) qui se situe entre 78-130°C est due à la volatilisation de l'huile (HTE), la seconde (T_{m2}) de 145 à 195°C est due à la première décomposition des savons métalliques.

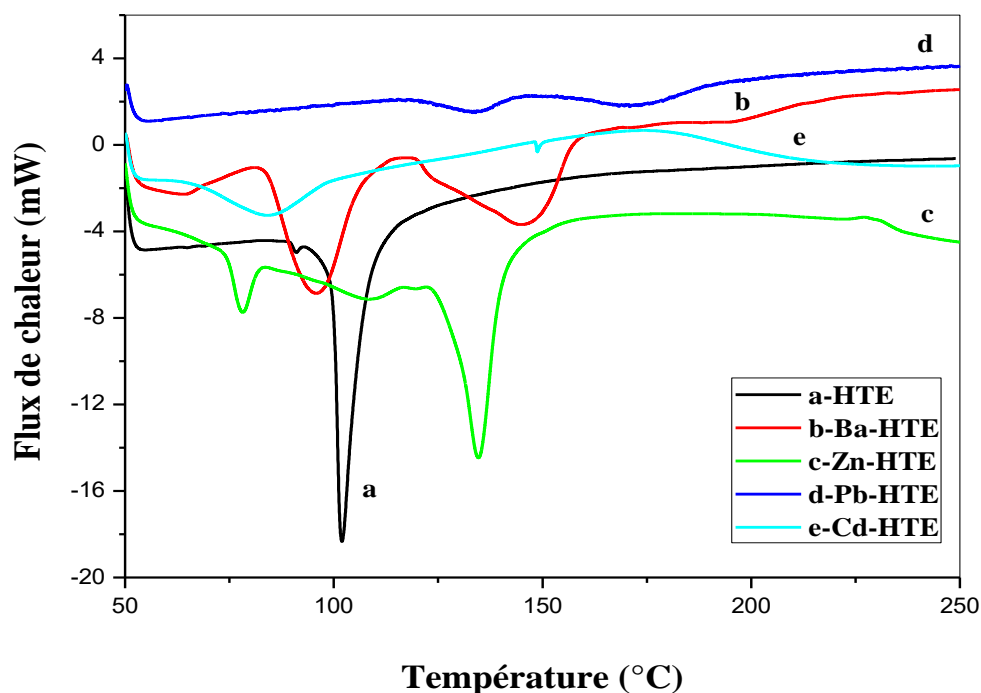


Figure III-4 : Thermogrammes DSC de l'HTE et des savons métalliques de l'HTE.

III-2. Caractérisation des films de PVC

III-2-1. Coloration

La coloration des films de PVC peut être expliquée par le dégagement d'HCl et par la formation des longues séquences polyéniques. Une absence remarquable de coloration initiale des formulations de PVC stabilisés avec l'HTE et les dérivés des savons métalliques a été observée. Les évolutions de la coloration des différentes formulations sont indiquées dans le tableau III-3. Des différences des degrés de coloration ont été observées pour toutes les formulations vieilles (voir annexe I).

Les figures de III-5 jusqu'à III-10, illustrent la variation du degré de coloration des différentes formulations témoins avec les formulations à base des savons métalliques en fonction du temps de vieillissement artificiel (1, 2, 3 et 7 jours) à $T = 100^{\circ}\text{C}$.

Les figures III-5 à III-8, indiquent que malgré la température (100°C) et le temps (1, 2, 3, et 7 jours), les formulations à base de savons métalliques d'HTE donnent des degrés de coloration inférieurs à ceux en présence de savons métalliques de l'HT, de l'HTE et de l'HT seule.

Tableau III-3 : Les degrés de coloration des formulations avant et après le vieillissement accéléré

Echantillons	Témoins	Vieillis à 100 °C			
		1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
PVC/HT	1,0	4,5	5,0	6,5	8,5
PVC/HTE	1,0	1,0	4,5	5,0	8,0
PVC/Ba-HT	1,0	2,5	3,5	4,5	7,5
PVC/Ba-HTE	1,0	1,0	1,0	1,5	2,0
PVC/Zn-HT	1,0	6,5	10	10	10
PVC/Zn-HTE	1,0	1,0	4,5	5,0	10
PVC/Pb-HT	1,0	3,0	3,5	3,5	4,0
PVC/Pb-HTE	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5
PVC/Cd-HT	1,0	2,5	3,0	3,5	4,5
PVC/Cd-HTE	1,0	1,0	1,0	1,5	2,5

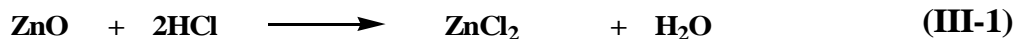
Les figures III-6, III-9 et III-10 permettent de noter que la formulation à base de savon métallique (Zn) de l'HTE résiste mieux jusqu'à 3 jours au vieillissement artificiel que la formulation à base de savon métallique (Zn) de l'HT à cause de la formation de $ZnCl_2$. On peut remarquer que les degrés de coloration dans le cas des échantillons témoins sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas des échantillons à base de savons métalliques combinés avec l'HTE.

Il existe un certain nombre d'études concernant l'utilisation du stéarate du zinc et / ou de l'huile époxydée comme stabilisant thermique du PVC [11-13].

Le groupe de carboxylate de savon de zinc substitue les chlores allyliques du PVC formant des esters, comme indiqué dans la réaction (I-12) et rend le PVC plus résistant à la chaleur. Ces esters sont aussi instables et se décomposent lors des longues périodes de chauffage.

Le $Zn(OH)_2$ dans le savon de zinc capte l'HCl dégagé et l'accélération de la déshydrochloruration est empêchée dans une certaine mesure. Cette différence peut être attribuée à la double action du carboxylate de métal et d'hydroxyde présents dans les savons de zinc. L'hydroxyde de zinc est converti en oxyde de zinc au cours du chauffage et de l'oxyde

de zinc va neutraliser l'HCl dégagé au cours de la déshydrochloruration selon la réaction (réaction III-1).



Le chlorure de zinc formé dans les réactions (I-13) et (III-1) est un acide de Lewis et il va également accélérer la déshydrochloruration une fois que sa concentration atteint un certain niveau [6].

Les carboxylates dérivés du zinc ont une forte acidité de Lewis et sont capables de capter l'HCl et de réagir avec les atomes de chlores allyliques conduisant à la formation de ZnCl_2 qui favorise la déshydrochloruration du PVC [14, 15].

Cependant, en présence du catalyseur ZnCl_2 , les composés époxydés réagissent avec le chlorure pour produire une espèce chimique qui est capable de supprimer l'atome de chlore allylique dans les chaînes de PVC [15, 16].

Les meilleurs effets de stabilisation de la couleur sont observés dans le cas de la formulation à base de savon métallique de plomb (Pb) combiné avec l'HTE. La présence de ce dernier permet une meilleure homogénéisation des constituants du mélange et, par conséquent, une meilleure action du système stabilisant.

D'après toutes ces figures, que ce soit pour les formulations témoins ou vieilles artificiellement, on peut noter que les films à base de l'HT ont donné des dégagements d'HCl supérieurs à ceux des films à base de l'HTE.

L'addition d'HTE permet d'empêcher l'apparition de la couleur, par la réaction d'ouverture du cycle oxirane avec les chlores labiles, qui conduit à la formation d'un éther. De plus, les huiles époxydées sont connues pour leur rôle de capteurs de l'HCl libéré par le PVC [17].

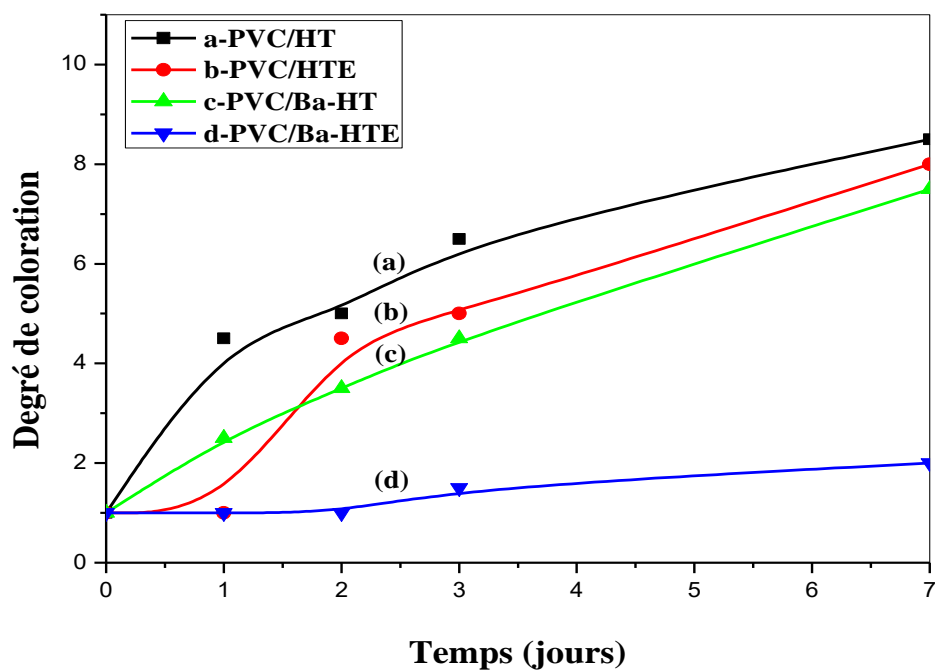


Figure III-5: Evolution de la coloration des formulations (a et b) témoins et des formulations à base (c) de savon de Ba-HT et (d) de savon de Ba-HTE.

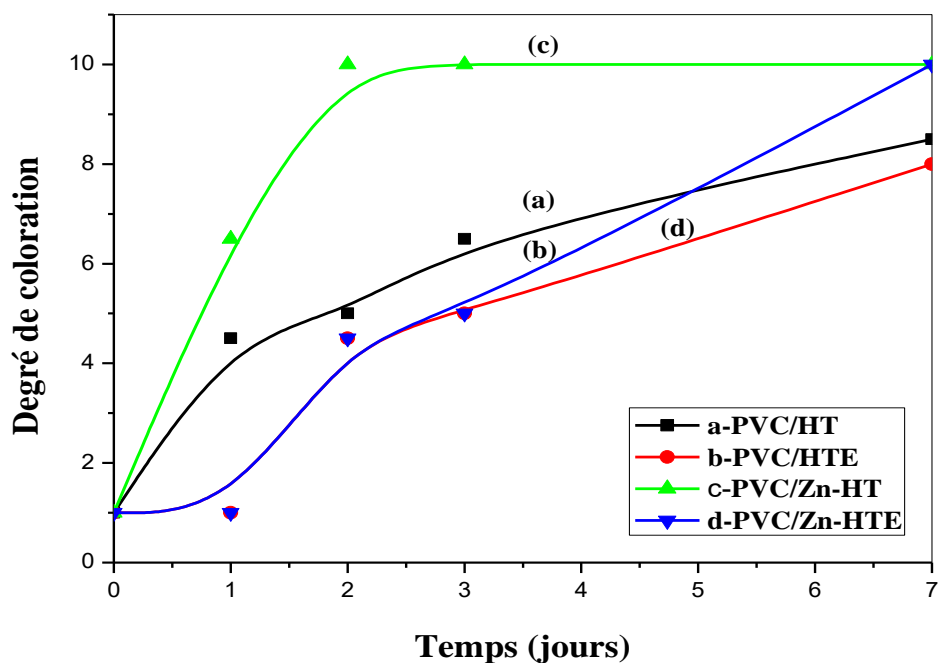


Figure III-6: Evolution de la coloration des formulations (a et b) témoins et des formulations à base (c) de savon de Zn-HT et (d) de savon de Zn-HTE.

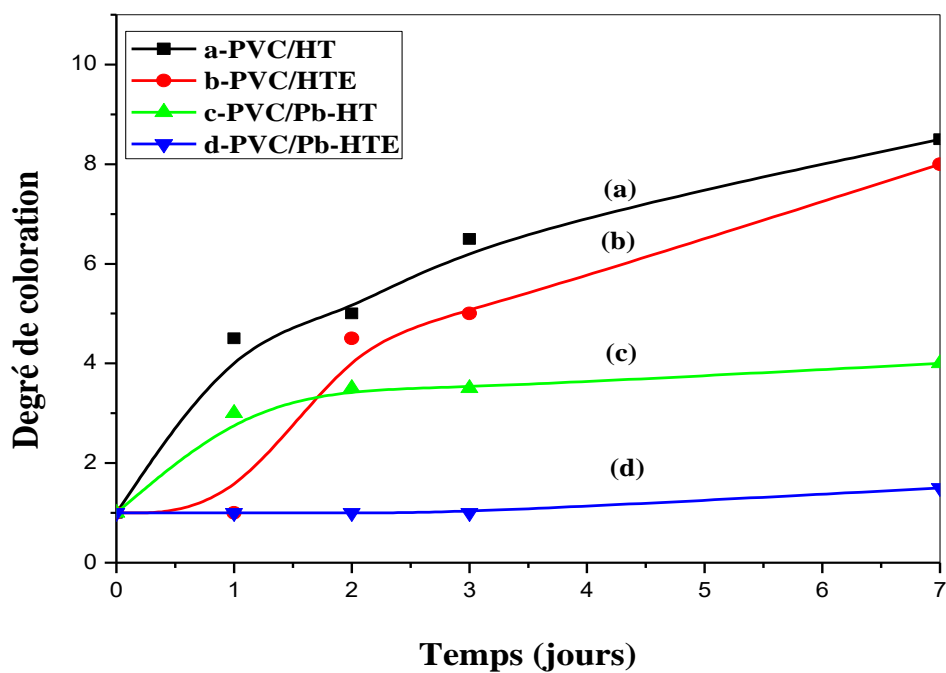


Figure III-7: Evolution de la coloration des formulations (a et b) témoins et des formulations à base (c) de savon de Pb-HT et (d) de savon de Pb-HTE.

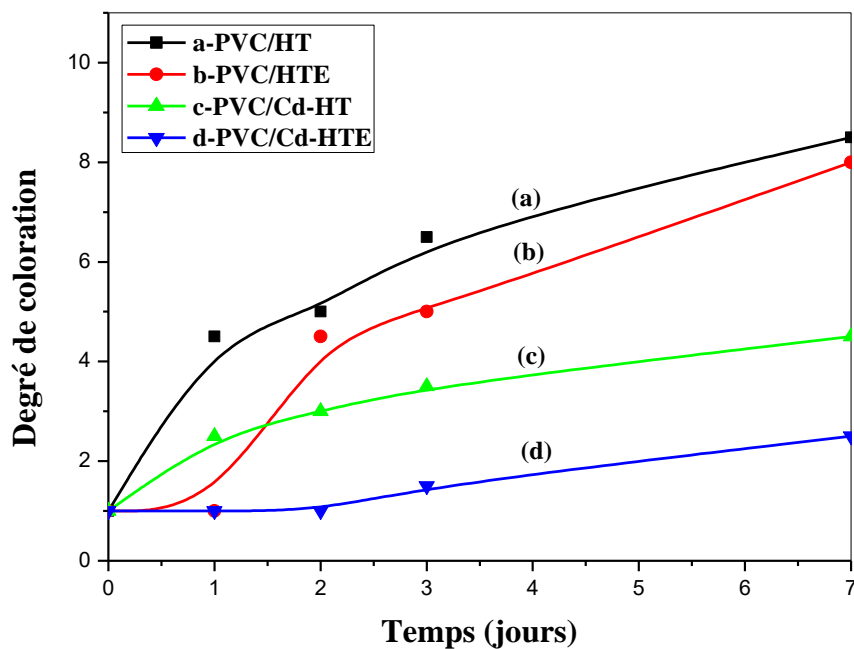


Figure III-8: Evolution de la coloration des formulations (a et b) témoins et des formulations à base (c) de savon de Cd-HT et (d) de savon de Cd-HTE.

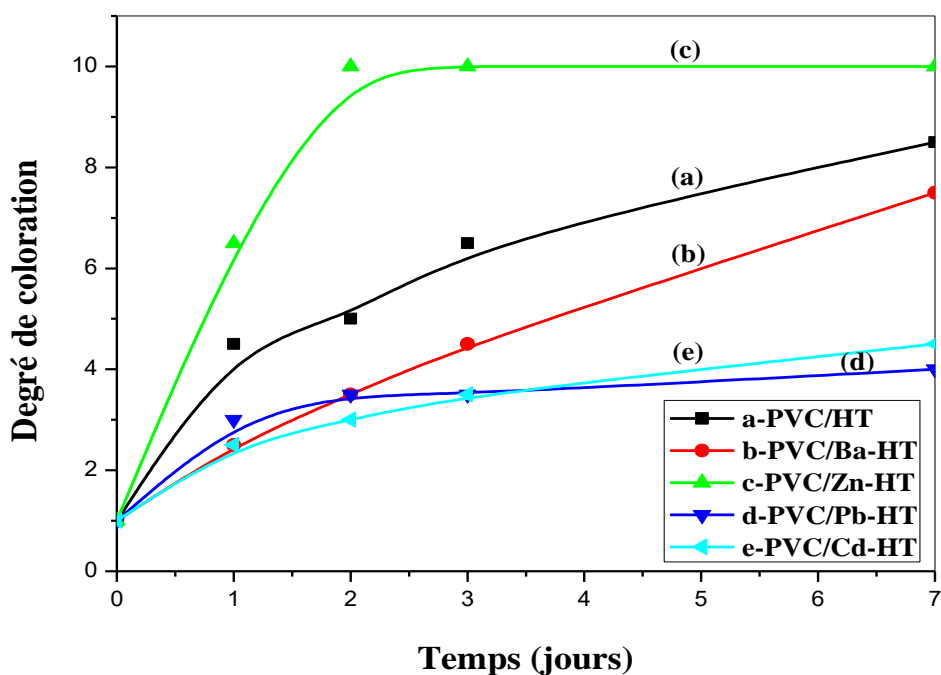


Figure III-9 : Evolution de la coloration des différentes formulations en présence de l'huile de tournesol (HT).

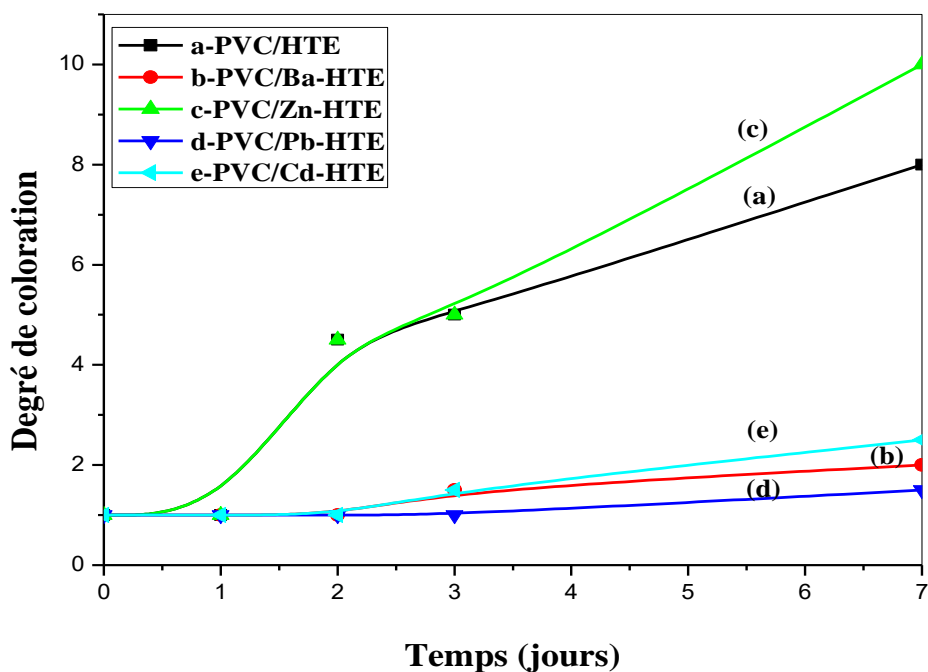


Figure III-10 : Evolution de la coloration des différentes formulations en présence de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

III-2-2. Stabilité thermique résiduelle

La stabilité thermique résiduelle donne des informations sur la quantité de stabilisant thermique actif dans les échantillons analysés. Globalement, la figure III-11 montre que les stabilités thermiques résiduelles des formulations à base de savons métalliques de l'HTE sont supérieures à celles des formulations à base de l'HT, ce qui leur donne de meilleures performances. Les dérivés de savons métalliques à base d'huile époxydée présentent de meilleurs effets stabilisants que ceux des dérivés des huiles non époxydées [18]. Les époxydes sont des capteurs d'HCl et remplacent efficacement les atomes de chlores allyliques de la chaîne polymère [19]. L'amélioration de l'effet des carboxylates métalliques en présence d'huiles époxydées a été montrée [15, 20-23]. De plus les formulations vieilles ont donné des stabilités thermiques résiduelles inférieures à celles des formulations témoins. Par ailleurs, les stabilités thermiques résiduelles des différentes formulations peuvent être classées selon l'ordre décroissant suivant :

Pb-HTE > Ba-HTE > Cd-HTE > HTE > Zn-HTE.

Pb-HT > Ba-HT > Cd-HT > HT > Zn-HT.

Globalement, la figure III-12 montre que la stabilité thermique résiduelle du savon de Pb de l'HTE est supérieure à celles des savons de Ba, Zn et Cd de l'HT et de l'HTE.

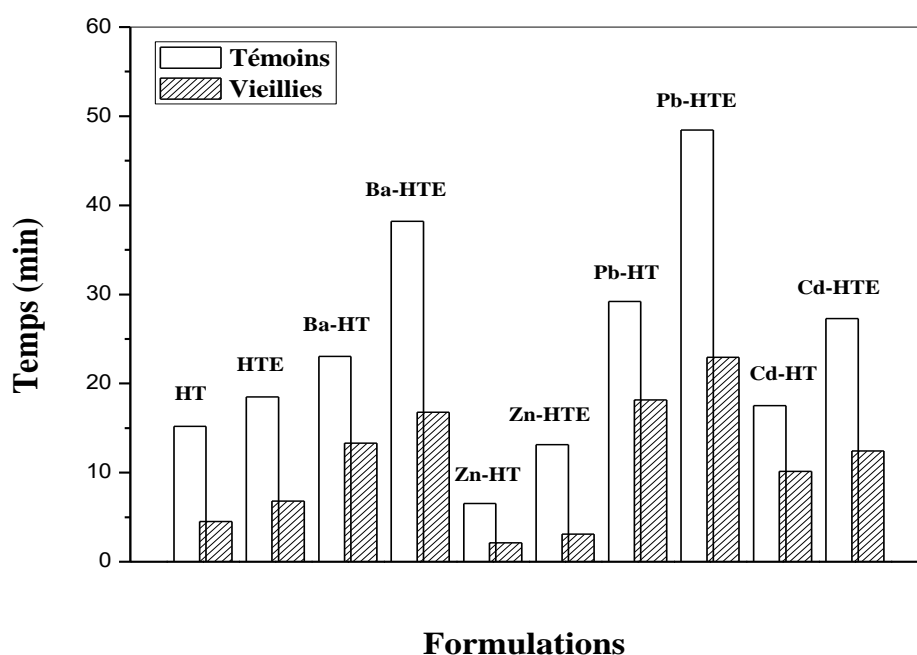


Figure III-11: Variation de la stabilité thermique des différentes formulations.

III-2-3. Analyses spectroscopiques

III-2-3-1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

L'étude du PVC stabilisé avec les savons métalliques (Ba, Zn, Pb, Cd) par spectroscopie infra-rouge a fait l'objet de plusieurs publications [2, 6, 20, 21, 24, 25].

L'étude des spectres infrarouges des différentes formulations, a été faite en comparaison avec les spectres du PVC seul et des additifs (DOP, l'acide stéarique) (voir annexe II).

Les figures III-12 et III-13, montrent la superposition des spectres du PVC (témoins et vieillis) en présence de l'huile de tournesol et de l'huile de tournesol époxydée.

Les figures de III-14 à III-21, illustrent la superposition des spectres des différentes formulations (témoins et vieillis) stabilisées avec les savons métalliques (Ba, Zn, Pb, Cd). Ces spectres montrent des différences entre les formulations stabilisées et non stabilisées, surtout dans la zone des hydroperoxydes et des hydroxyles ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$), celle des carbonyles ($1800-1500\text{ cm}^{-1}$) ainsi que celle des doubles liaisons conjuguées ($1690-1620\text{ cm}^{-1}$) [1]. Il est bien clair que, dans la zone ($3600-3140\text{ cm}^{-1}$) et dans tous les spectres l'absence de vibration de la liaison OH ($3600-3140\text{ cm}^{-1}$), alors que son intensité est évoluée dans les spectres des formulations vieillis.

Les spectres IRTF obtenus pour le PVC stabilisé avec les savons métalliques (Ba, Zn, Pb et Cd) de l'HT sont similaires aux spectres du PVC stabilisés par les savons métalliques de l'HTE. Les bandes d'absorption observées sont données dans le Tableau III-4.

Les spectres IRTF du PVC contenant de savons métalliques de l'HT et savons métalliques de l'HTE ont été caractérisés par deux bandes d'absorption : une dans la zone ($1690-1750\text{ cm}^{-1}$) et l'autre dans la zone de ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) [6]. Les deux bandes sont absentes dans le spectre du PVC non stabilisé (voir annexe II). Les vibrations de tension dans la région spectrale ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) sont typiques des groupes carbonyles et carboxylates [26]. La bande d'absorption du carbonyle est apparue à 1712 cm^{-1} pour l'échantillon de PVC stabilisé avec les savons métalliques de l'HTE. La tension antisymétrique du groupe carboxylate est souvent déterminée par la force de la bande du métal-carboxylate [26] et elle apparait à 1510 et 1532 cm^{-1} pour le PVC contenant de savons métalliques de l'HTE [24]. Les spectres IR du PVC stabilisé avec les savons métalliques de l'HT dégradé à 170°C après 10

min n'a montré aucune absorption dans cette région ni dans la région des époxydes à 820 cm^{-1} [7].

Le type d'absorption IR caractéristique de la structure des alcènes a été observé pour les deux formulations de PVC à environ 1630 cm^{-1} bien que l'on considère que l'absorption par le groupe C=O dont le nombre d'onde est réduit par l'interaction avec les chlorures de métaux ait lieu dans cette zone du spectre [26]. La zone de spectres $1690\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des bandes d'absorption des esters, des acides carboxyliques et des cétones, et indique l'estérification de la chaîne polymérique. Lorsqu'ils sont combinés avec les résultats des analyses par spectroscopie IRTF sur l'interaction du PVC avec les savons métalliques de l'HTE, ces résultats montrent que les savons métalliques de l'HTE stabilisent le PVC contre la dégradation thermique en remplaçant les atomes de chlore dégagés par le PVC et en agissant comme capteurs d'HCl [26].

Tableau III-4: Les bandes d'absorption des films de PVC préparés à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min [26]

La région spectrale (cm^{-1})	Nombre d'onde (cm^{-1}) du PVC stabilisé par le savon de				Mode de vibration et d'attribution
	Barium	Zinc	Plomb	Cadmium	
3000-4000	3100-3400			3200-3650	Vibration de la liaison OH
2000-3000	2970 2914.6 2854.8	2970	2970	2970 2912.69 2858.8	Elongation de -CH Elongation de -CH Elongation de -CH ₂
1690-1750	1710-1750	1710-1740	1710-1740	1710-1740	C=O (ester)
1600-1650	1630	1630	1630	1630	Elongation de C=C
1500-1600	1500	1525	1520	1532	Elongation de -COO ⁻
1400-1500				1426	Déformation de -CH ₂
600-700				636.5 615.7	Elongation de C-Cl

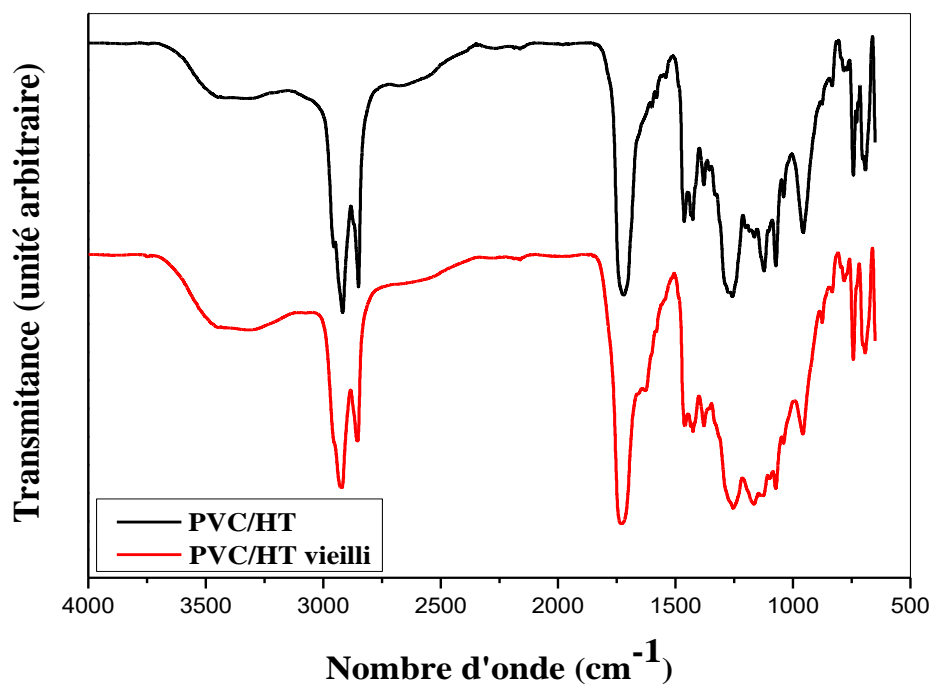


Figure III-12 : Spectre IRTF de la formulation à base de l'huile de tournesol témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

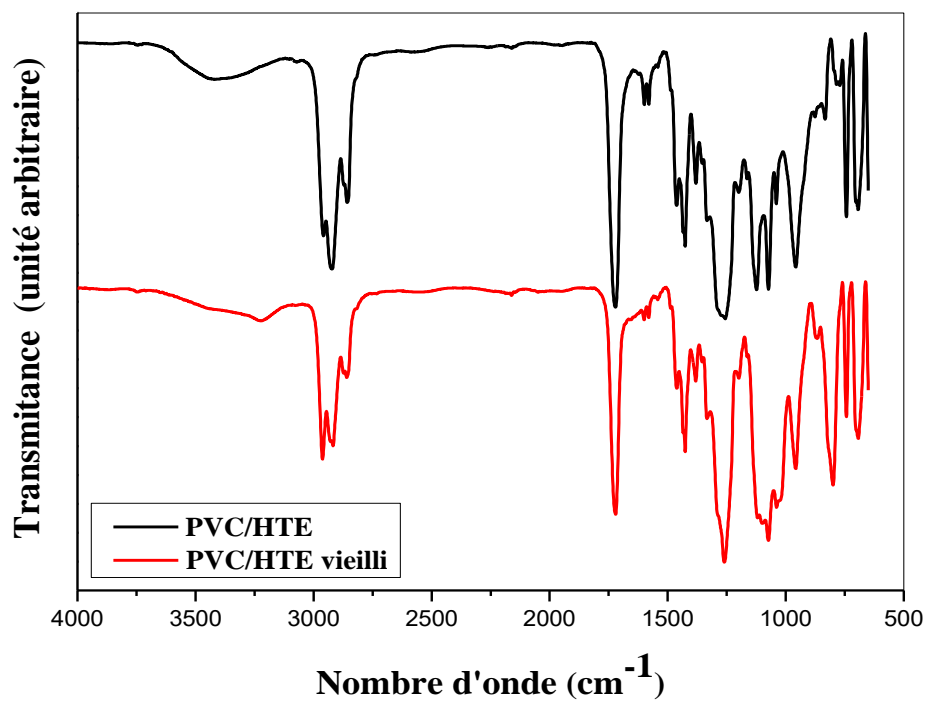


Figure III-13 : Spectre IRTF de la formulation à base de l'huile de tournesol époxydée témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

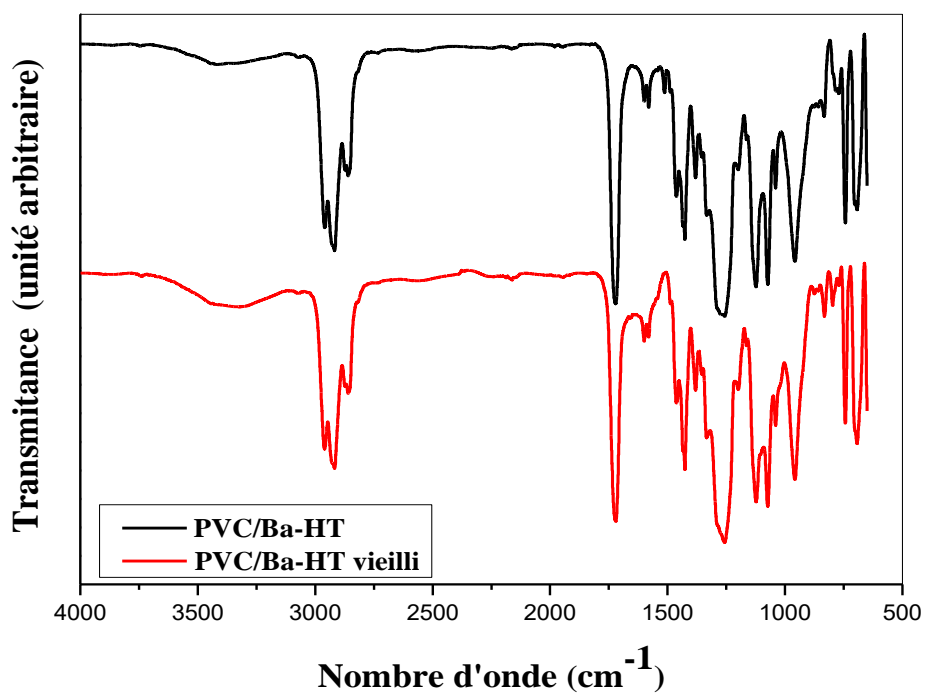


Figure III-14: Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Barium de l'huile de tournesol (Ba-HT) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

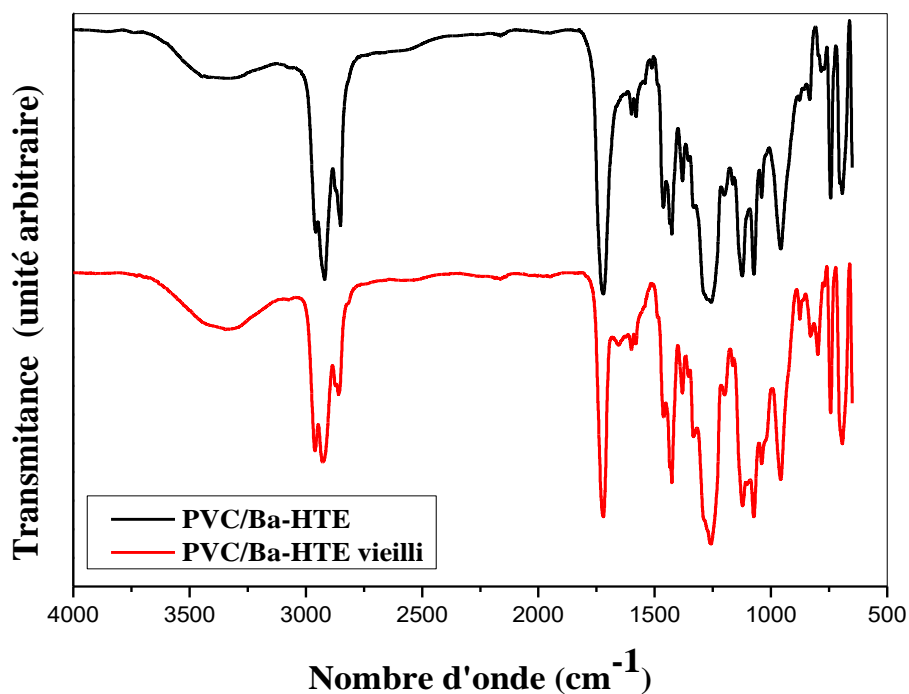


Figure III-15: Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Barium de l'huile de tournesol époxydée (Ba-HTE) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

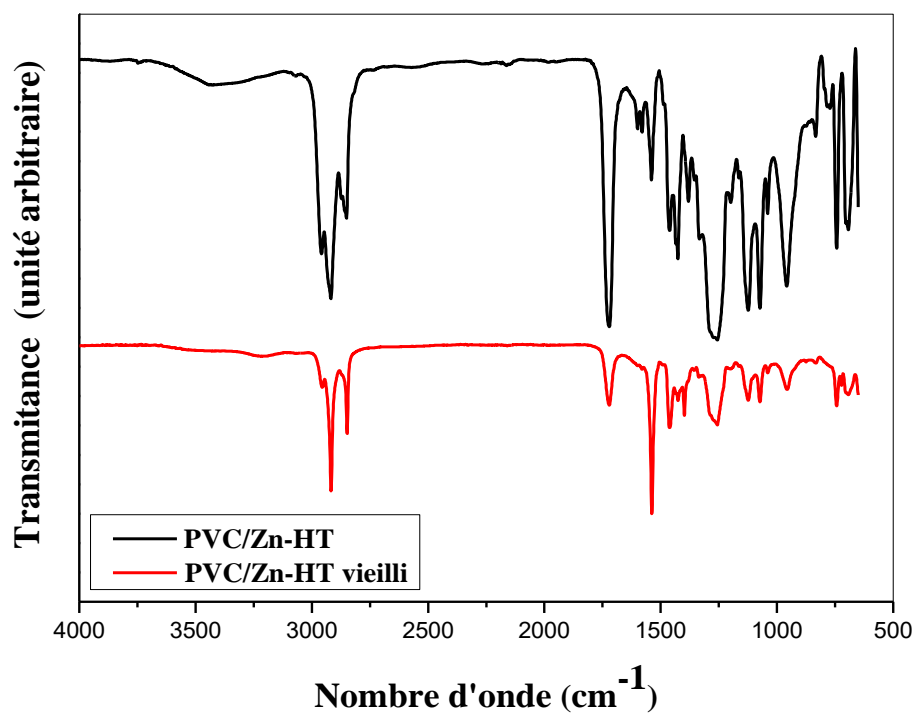


Figure III-16: Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Zinc de l'huile de tournesol (Zn-HT) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

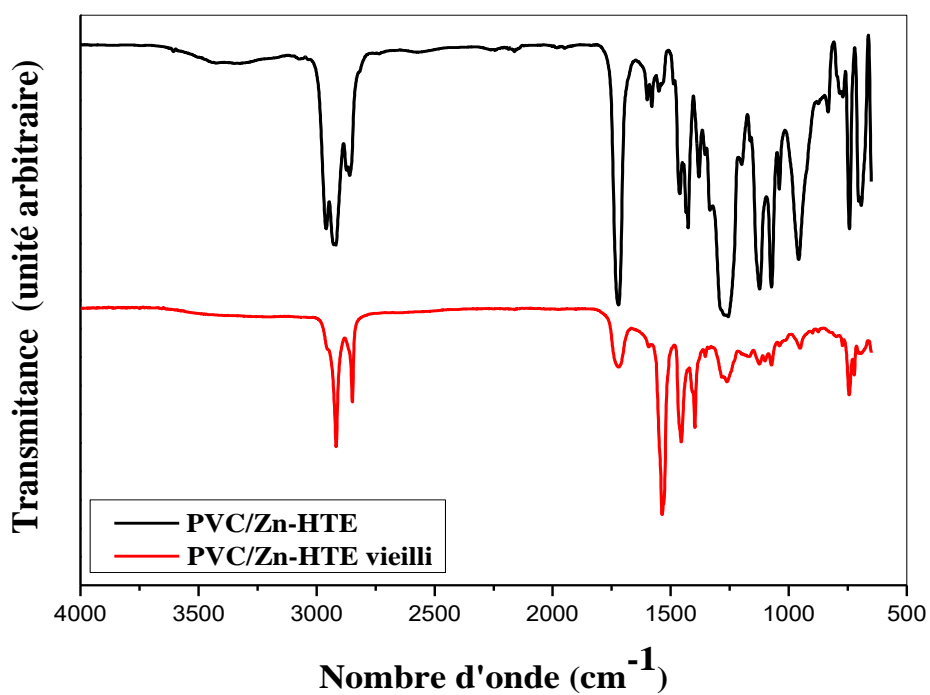


Figure III-17: Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Zinc de l'huile de tournesol époxydée (Zn-HTE) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

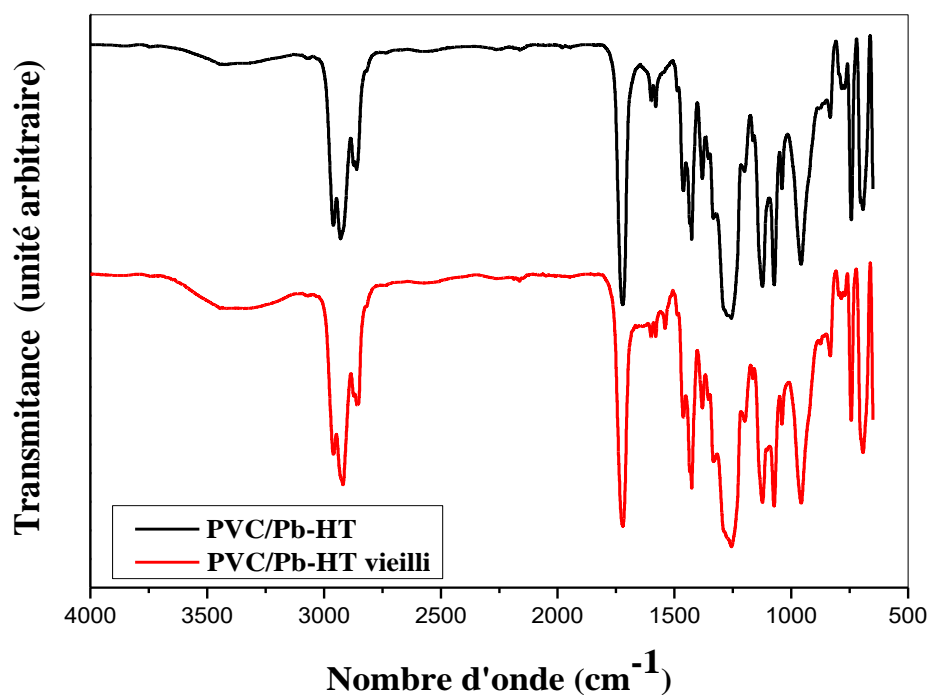


Figure III-18: Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Plomb de l'huile de tournesol (Pb-HT) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

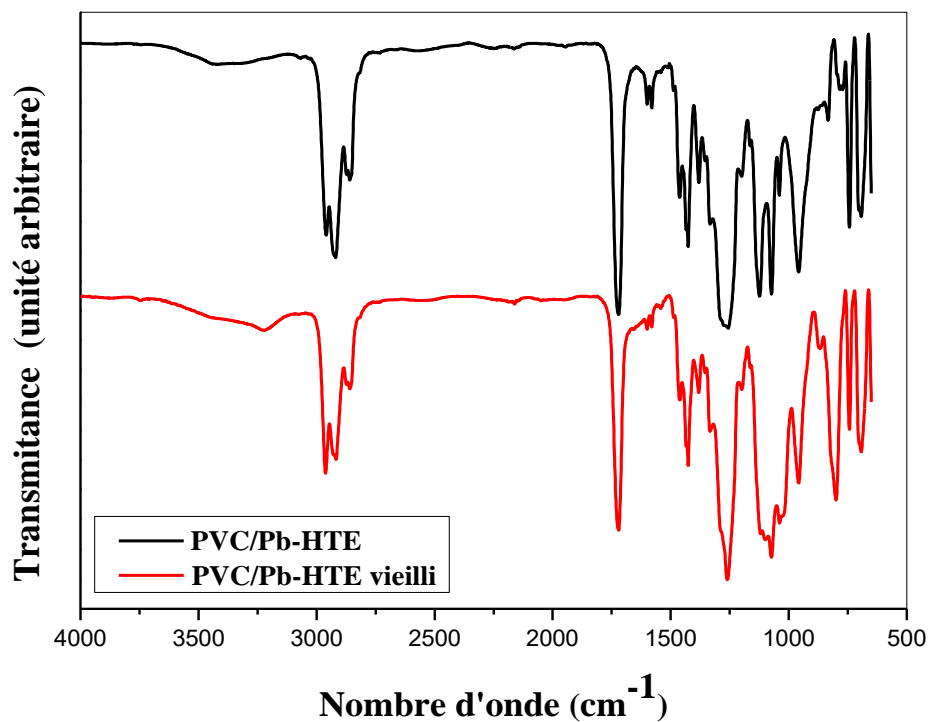


Figure III-19: Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Plomb de l'huile de tournesol époxydée (Cd-HTE) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

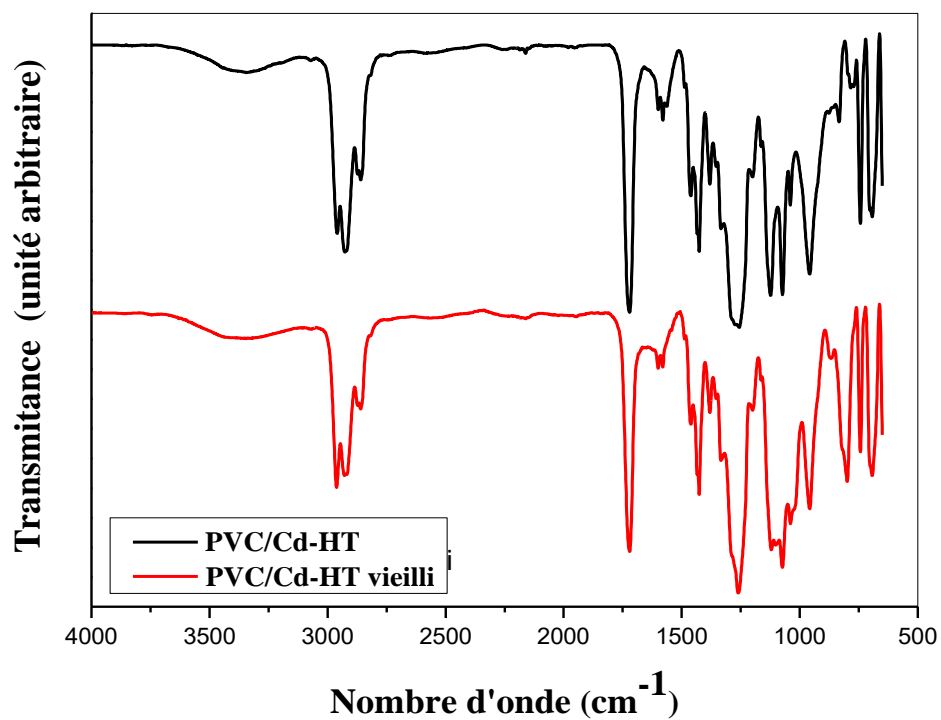


Figure III-20: Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Cadmium de l'huile de tournesol (Cd-HT) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

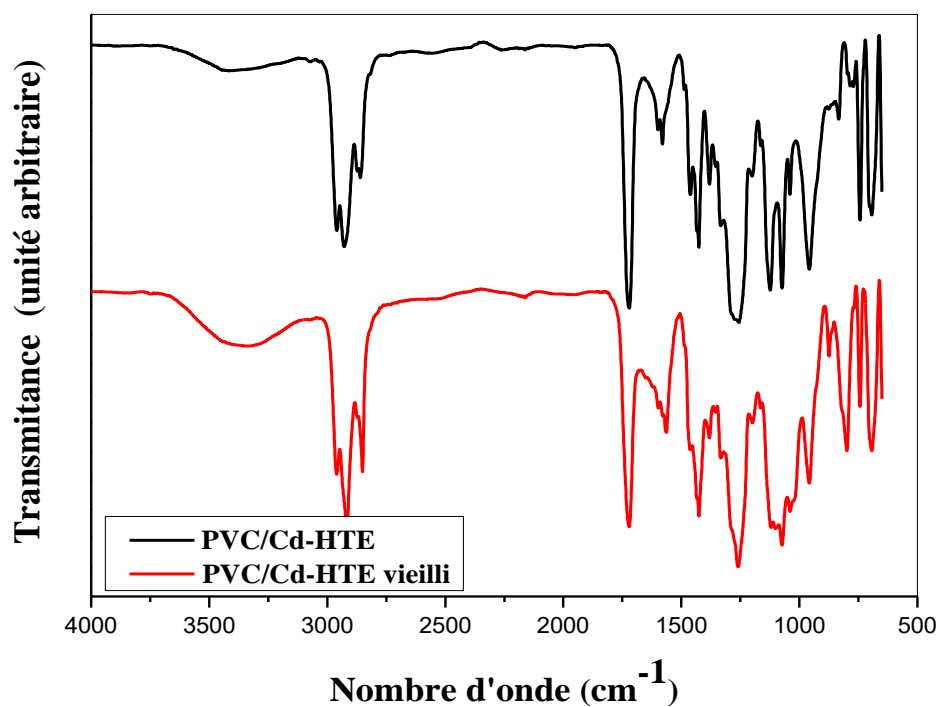


Figure III-21: Spectre IRTF de la formulation à base de savon de Cadmium de l'huile de tournesol époxydée (Cd-HTE) témoin et vieillie à 100°C pendant 7 jours.

III-2-3-2. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les figures de III-22 à III-25, représentent les spectres UV-visible des différentes formulations témoins et vieilles de 225 à 400 nm. Les spectres d'absorption montrent l'influence de l'addition de savons métalliques comme des stabilisants dans le PVC. Les spectres UV-visible obtenus pour le PVC stabilisé avec les savons métalliques (Ba, Zn, Pb et Cd) de l'HT sont presque similaires aux spectres du PVC stabilisé par les savons métalliques de l'HTE.

Ce qui est remarquable, c'est que tous les polyènes formés n'absorbent qu'en dessous de 300 nm que ce soit pour les formulations témoins ou pour les formulations vieilles artificiellement. Les maxima sont situés à 241 nm, 248 nm et 275 nm (Figure III-23 et III-25), pour toutes les formulations.

Ces polyènes contiennent un nombre de doubles liaisons conjuguées inférieur ou égal à 4 (séquences moyennes) (voir tableau I-2) [27]. La couleur a été attribuée à la formation de séquences de polyènes suffisamment longues pour absorber dans la région visible, c'est-à-dire une longueur dépassant environ cinq unités [28].

Ainsi, l'absence remarquable de la coloration initiale des échantillons de PVC stabilisés avec l'HTE et ses dérivés de savons métalliques est due à la formation de courtes séquences de polyènes. Le groupe oxirane est un accepteur d'acide très connu dans le PVC. L'HCl dégagé est récupéré par l'HTE et convertit le groupe époxy en chlorohydrines. Il a également été suggéré que le groupe époxyde pourrait agir comme un bloqueur de polyène, par réaction avec un hydrogène labile dans le PVC pour former un hydroxyle [26].

Le rôle des stabilisants à base de sels de barium, de cadmium, de calcium et de zinc est de capter l'HCl libéré par le polymère, de remplacer des chlores labiles et de réduire la couleur du polymère dégradé [1] (voir chapitre I).

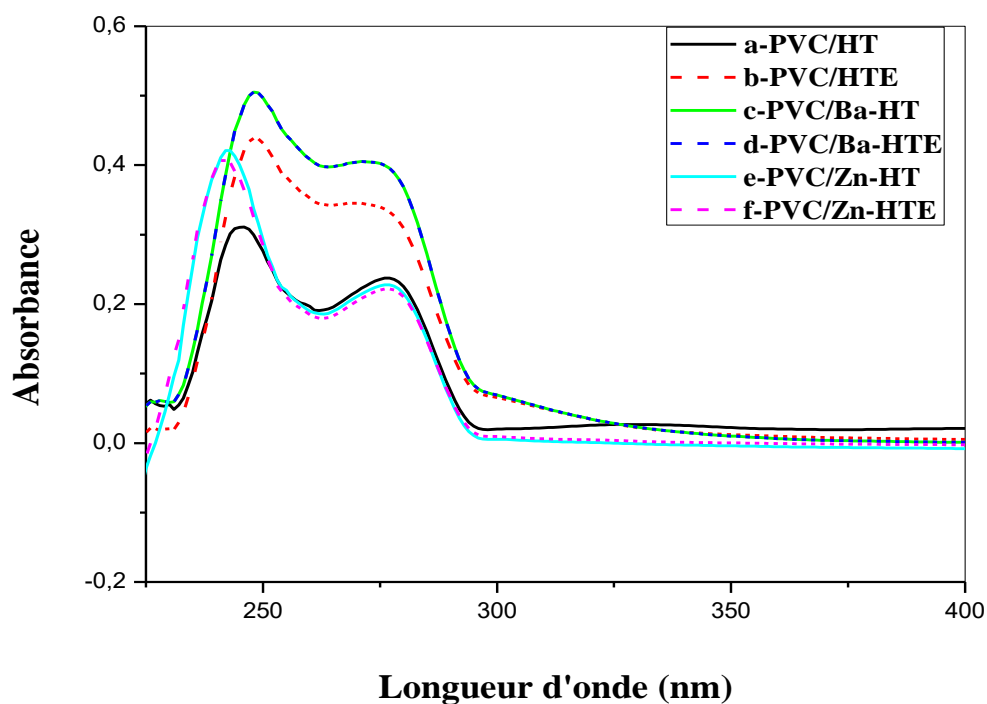


Figure III-22 : Spectres UV-visible des formulations témoins à base de (a) HT, (b) HTE et des formulations à base (c) de savon de Ba-HT, (d) de savon de Ba-HTE, (e) de savon de Zn-HT et (f) de savon de Zn-HTE.

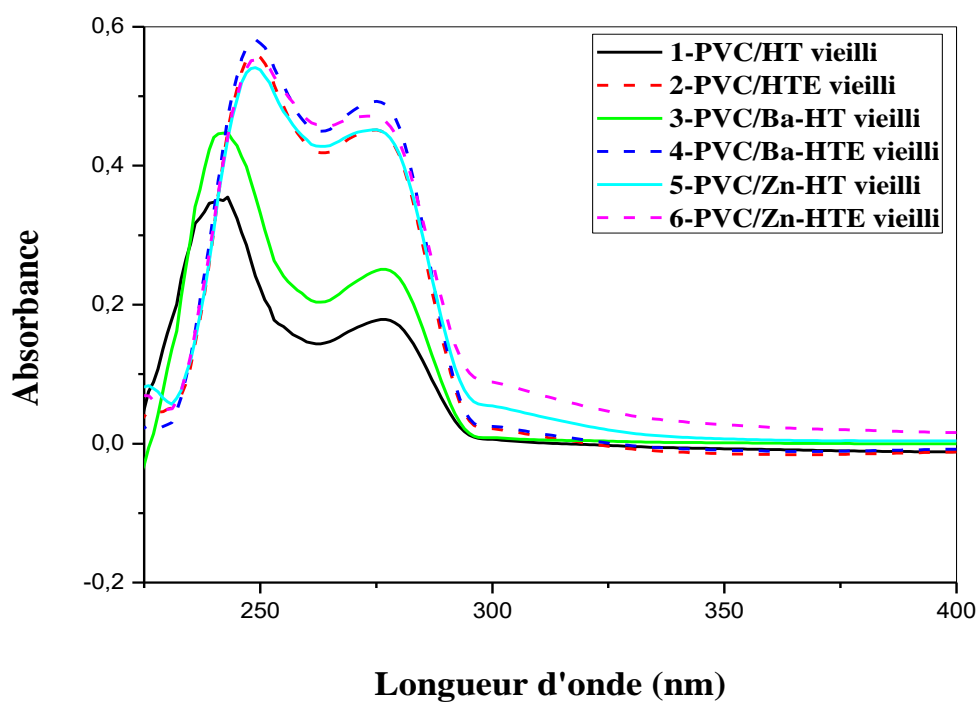


Figure III-23 : Spectres UV-visible des formulations vieilles à base de (a) HT, (b) HTE et des formulations à base (c) de savon de Ba-HT, (d) de savon de Ba-HTE, (e) de savon de Zn-HT et (f) de savon de Zn-HTE.

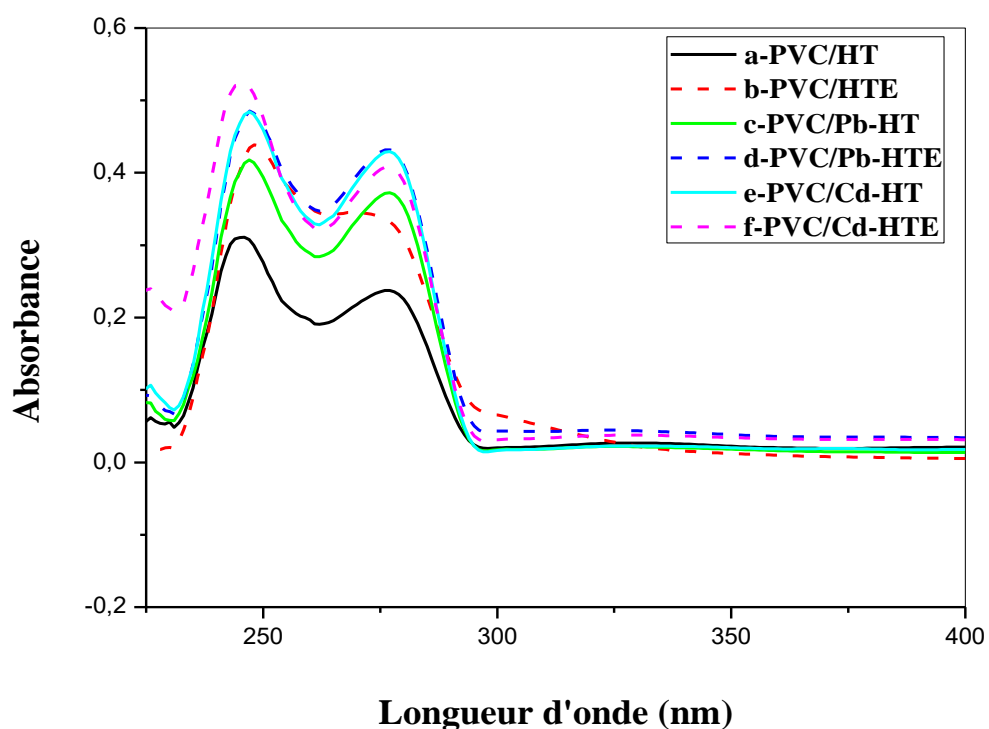


Figure III-24 : Spectres UV-visible des formulations témoins à base de (a) HT, (b) HTE et des formulations à base (c) de savon de Pb-HT, (d) de savon de Pb-HTE, (e) de savon de Cd-HT et (f) de savon de Cd-HTE.

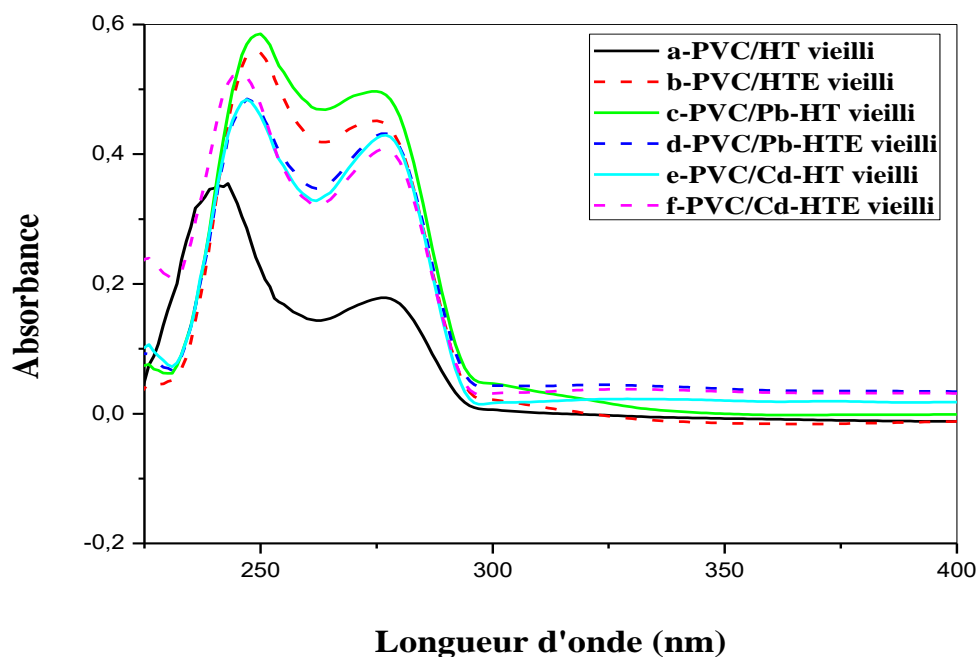


Figure III-25 : Spectres UV-visible des formulations vieilles à base de (a) HT, (b) HTE et des formulations à base (c) de savon de Pb-HT, (d) de savon de Pb-HTE, (e) de savon de Cd-HT et (f) de savon de Cd-HTE.

III-2-4. Chromatographie d'exclusion stérique

Les Figures de III-26 à III-29, montrent les chromatogrammes des différentes formulations étudiées (témoins et vieilles). Ces graphes sont utilisés à la fois en analyse qualitative et quantitative. L'analyse qualitative : permet l'identification des composés par la position du pic tandis que ; l'analyse quantitative : permet d'évaluer la concentration ou la masse d'un composé en utilisant l'aire des pics.

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique très largement utilisée pour déterminer les poids moléculaires et les distributions massiques des polymères. Les chromatogrammes des différentes formulations, présentent les mêmes caractéristiques et comportent trois régions (distributions) bien distinctes quelque soit le temps de réaction (Figures III-26 et III-27) alors que celles vieilles montrent seulement deux distributions (Figures III-28 et III-29) sauf dans le cas de la formulation PVC/HT vieillie dont le pic est apparu comme dans la région de distribution (3) (Figures III-28) à cause de la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et pour la phase stationnaire.

Les courbes de distribution typiquement gaussiennes sont exprimées en concentration en fonction du temps. Tout d'abord, des premiers massifs représentant les composés lourds (les polymères) avec un temps ($t_r = 25$ min), de masse moyenne relativement importante ; viennent ensuite les massifs représentant les oligomères (notamment di-, tri- et tétramères) ($t_r = 37$ min) puis les derniers pics représentant les composés légers, notamment le monomère ($t_r = 41$ min) [29]. Les résultats sont donnés dans le tableau III-5.

La chromatographie d'exclusion stérique permet de déterminer la distribution des masses moléculaires moyennes (\overline{M}_n et \overline{M}_w). La masse moléculaire moyenne en nombre dans les formulations vieilles est supérieure à celle des témoins sauf dans le cas de la formulation à base de Pb-HTE ; ceci est évident car ce savon est un bon stabilisant. On constate que la concentration de monomère (chlorure de vinyle) formées dépend du degré de polymérisation du PVC initial. Ceci est dû au fait que les polymères de haut poids moléculaires subissent un nombre de rupture de chaînes plus important donc que le nombre de radicaux formés est supérieur à celui obtenu dans le cas des formulations témoins de faible masse.

Les molécules les plus petites sont davantage retenues que les plus grosses, d'où un temps de rétention plus long pour les premières que pour les secondes. Chaque colonne possède un domaine de séparation spécifique : les macromolécules dont le volume hydrodynamique est trop important éluent dans le volume mort, tandis que celles trop petites

éluent avec l'éluant en fin d'injection [30].

Tableau III-5 : Masses moléculaires moyennes en nombre (\overline{M}_n), en poids (\overline{M}_w) et indice de polymolécularité (I_p) pour les échantillons de PVC

Echantillons	$\overline{M}_n \cdot 10^4$ (Daltons)	$\overline{M}_w \cdot 10^5$ (Daltons)	$\overline{M}_z \cdot 10^5$ (Daltons)	Polydispersité (I_p)
PVC	5,93	1,28	0,98	2,16
PVC/HT	6,48	1,32	1,13	2,04
PVC/HTE	6,92	1,38	1,17	1,99
PVC/Ba-HT	6,16	1,39	1,23	2,25
PVC/Ba-HTE	5,86	1,30	1,19	2,22
PVC/Zn-HT	5,17	1,26	1,09	2,44
PVC/Zn-HTE	4,85	1,18	1,11	2,43
PVC/Pb-HT	6,13	1,24	1,15	2,03
PVC/Pb-HTE	5,69	1,30	1,13	2,29
PVC/Cd-HT	6,37	1,26	1,17	1,99
PVC/Cd-HTE	6,52	1,32	1,18	2,03
PVC/HT vieilli	6,46	1,24	1,16	1,91
PVC/ HTE vieilli	6,07	1,22	1,06	2,02
PVC/Ba-HT vieilli	6,47	1,31	1,08	2,02
PVC/Ba-HTE vieilli	4,38	1,24	1,20	2,84
PVC/Zn-HT vieilli	5,44	1,12	1,06	2,06
PVC/Zn-HTE vieilli	5,73	1,13	1,13	1,98
PVC/Pb-HT vieilli	5,84	1,24	1,01	2,13
PVC/Pb-HTE vieilli	6,01	1,27	1,01	2,11
PVC/Cd-HT vieilli	5,23	1,14	1,12	2,19
PVC/Cd-HTE vieilli	6,18	1,41	1,12	2,28

L'indice de polydispersité peut varier de l'unité pour les échantillons parfaitement isomoléculaires, à plusieurs dizaines pour les échantillons présentant une forte dispersion en taille des macromolécules constitutives [31]. Plus la température du four est élevée, plus les analytes se déplacent rapidement dans la colonne, mais moins ils interagissent avec la phase stationnaire, et donc moins les analytes sont séparés. Plus la température du four est basse, meilleure est la séparation des analytes mais plus longue est l'analyse. Le choix de la température est donc un compromis entre la durée de l'analyse et le niveau de séparation désiré. D'une manière générale, une méthode isotherme tend à donner des pics larges pour les espèces les plus retenues, et donc une moins bonne séparation, ce phénomène est partiellement dû à la diffusion : plus une espèce chimique circule longuement dans la colonne, plus elle a le temps de diffuser, élargissant ainsi le pic, et donc diminuant la hauteur des pics par la même occasion. D'après ces résultats, les stéarates présentent une sélectivité car ils orientent la réaction vers l'obtention uniquement des polymères et des oligomères. Notons

aussi la formation majoritaire des polymères.

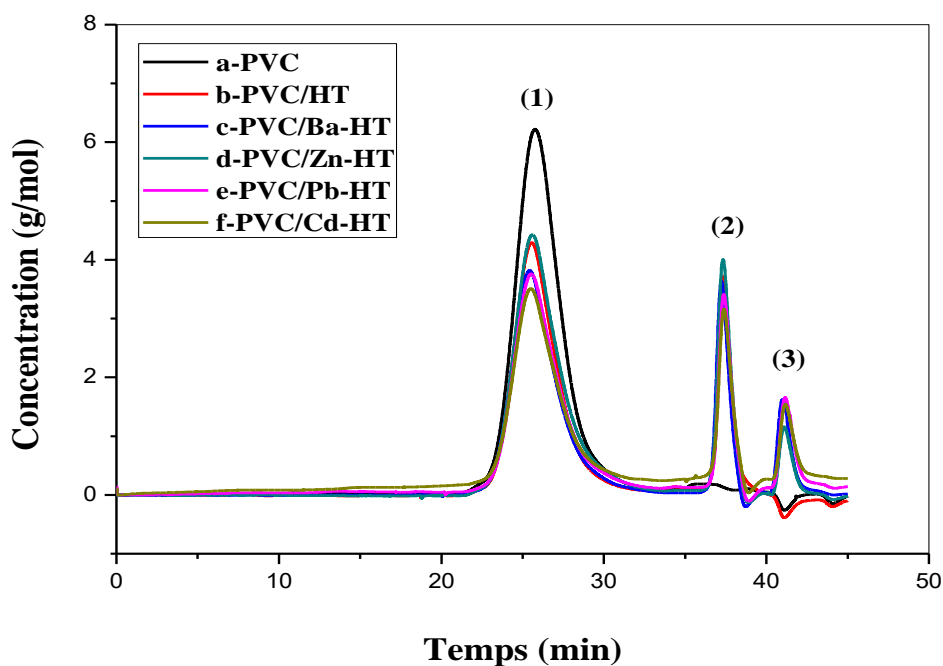


Figure III-26 : Chromatogrammes de (a) PVC seul, (b) l'HT et les dérivés de savons métalliques de l'HT témoins, (c) PVC/Ba-HT, (d) PVC/Zn-HT, (e) PVC/Pb-HT et (f) PVC/Cd-HT.

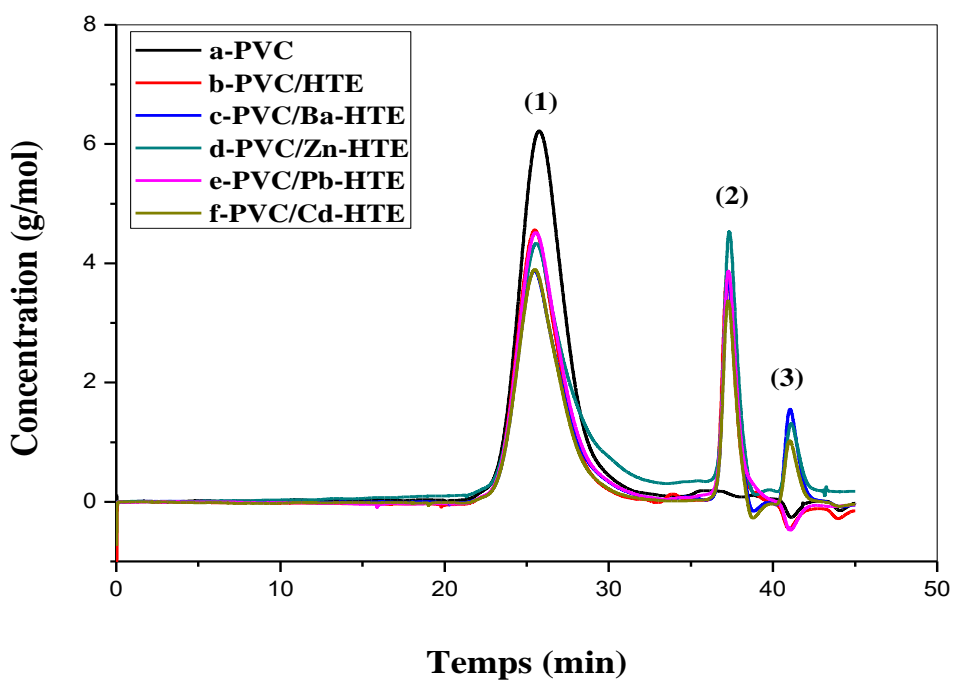


Figure III-27 : Chromatogrammes de (a) PVC seul, (b) l'HTE et les dérivés de savons métalliques de l'HTE témoins, (c) PVC/Ba-HTE, (d) PVC/Zn-HTE, (e) PVC/Pb-HTE et (f) PVC/Cd-HTE.

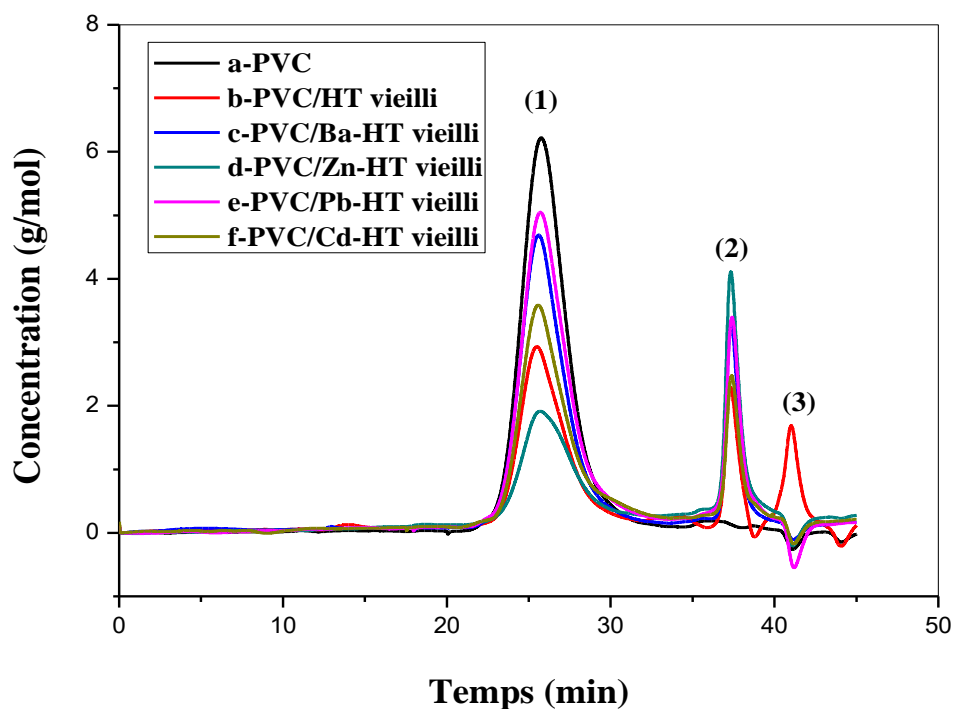


Figure III-28 : Chromatogrammes de (a) PVC seul, (b) l'HT et les dérivés de savons métalliques de l'HT vieillis, (c) PVC/Ba-HT, (d) PVC/Zn-HT, (e) PVC/Pb-HT et (f) PVC/Cd-HT.

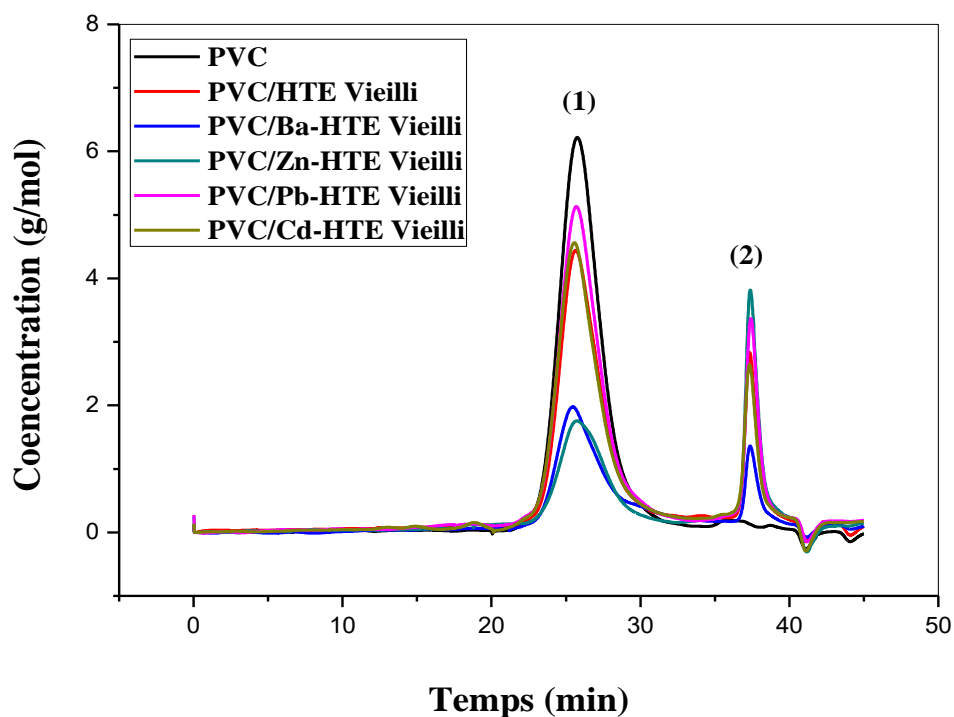


Figure III-29 : Chromatogrammes de (a) PVC seul, (b) l'HTE et les dérivés de savons métalliques de l'HTE vieillis, (c) PVC/Ba-HTE, (d) PVC/Zn-HTE, (e) PVC/Pb-HTE et (f) PVC/Cd-HTE.

III-2-5. Analyse mécanique dynamique

L'analyse des propriétés thermomécaniques des différentes formulations a été réalisée par DMA. Ces mesures vont nous permettre en particulier de mesurer la transition de relaxation α (relaxation associée à la transition vitreuse T_g). Les courbes représentant l'évolution du module de conservation (E') des différentes formulations témoins en fonction de la température sont présentées sur les figures de III-30 à III-44.

Chacune des courbes de ces figures peut être décomposée en plusieurs zones :

Pour les températures $T < 0^\circ\text{C}$, il y a présence d'un plateau avec des valeurs de E' et E'' situées entre 10^5 et 10^3 MPa selon la formulation. Les valeurs de E' les plus élevées sont obtenues pour la formulation PVC/Pb-HTE tandis que les plus faibles sont obtenues pour la formulation PVC/Zn-HTE, les écarts sont très faibles parce que les différentes chaînes présentent des mobilités très restreintes à ces températures. De même, on n'observe aucune variation de $\tan \delta$ dans cet intervalle de température, et ce, pour les différentes formulations.

Aux plus basses températures, le polymère se trouve à l'état vitreux et hors d'équilibre thermodynamique. Dans cette zone, le module est élevé (quelques MPa) et $\tan \delta$ met en évidence une ou plusieurs relaxations secondaires (γ et β) [14].

Pour les températures comprises entre 0°C et 50°C , on assiste à une chute du module d'élasticité (E') qui correspond à la transition principale (T_g) de la formulation, la $\tan \delta$ présente un pic dans toutes les formulations.

Lorsque la température continue à augmenter, on constate une chute rapide du module sur plusieurs décades. Dans le même temps, $\tan \delta$ passe par un maximum. Pour des sollicitations proches du Hertz, la température de l'évolution de la mobilité moléculaire du réseau est très proche du passage de la température de transition vitreuse [14].

Pour les températures $50^\circ\text{C} < T < 85^\circ\text{C}$, la chute du module est beaucoup moins importante. Par ailleurs, l'écart entre les valeurs de E' pour les différentes formulations s'intensifie dans cette zone et ceci est dû au fait que les chaînes ont gagné une mobilité suite à la transition α . Après le passage de la relaxation principale, le module qui a fortement chuté, reste quasiment constant : le matériau présente un comportement caoutchoutique [14].

Pour chacun des matériaux, la chute du module d'élasticité s'accompagne d'une forte augmentation des valeurs de $\tan \delta$ [14]. D'autre part, les résultats montrent que le module diminue et $\tan \delta$ augmente en fonction de l'augmentation de la fréquence et l'inverse. Les

valeurs des modules E' diminuent de manière régulière avec l'augmentation de la température.

La propriété d'amortissement du PVC plastifié augmente avec l'augmentation de la fréquence. Une augmentation de la fréquence déplace les courbes $\tan \delta$ et le module de rigidité à des températures plus élevées. L'augmentation de l'indice d'oxyrane diminue la T_g du PVC [26]. Pour des mesures à très hautes fréquences de sollicitation, on peut mesurer des relaxations secondaires dans une zone où le matériau est à l'état métastable d'un point de vue thermodynamique. Cependant l'emploi de certains agents nucléants, comme les sels de barium, de calcium, de zinc d'acides aliphatiques ou aromatiques, le triphénodithiazine, l'anthracène ou, la γ -quinacridone [32-34], permet l'obtention de la phase cristalline β de manière significative. Cette phase peut également être obtenue sous certaines conditions après cisaillement du polymère fondu [35-38] et dans un gradient de température [39].

La mobilité des chaînes dans le polymère ne se fait pas à la même température. En effet les polymères ont différents types de transitions telles que la tertiaire ou gamma (γ), la secondaire ou bêta (β) et la principale ou alpha (α) qui s'effectuent à différentes températures et mobilisent différents types de chaînes. Les polymères changent de volume sous l'action de la température. Ce changement de volume est dû à une évolution des distances intermoléculaires. Les distances intermoléculaires représentent les longueurs des interactions faibles (Van der Waals) qui sont les premières sollicitées dans le polymère [40].

La baisse de la température de transition vitreuse est également due à la mobilité des chaînes de la matrice qui est induite par celle des molécules du plastifiant. La transition vitreuse est un mouvement coopératif des chaînes de la matrice. C'est un phénomène thermiquement actif. Comme dans le cas du module de conservation, la mobilité des chaînes de la matrice se traduit par un décalage de la zone de transition vers de faibles valeurs de température. On pourrait procéder à une élimination totale du plastifiant par des cycles de chauffe et de refroidissement de la matrice. Cette technique conduit souvent à la dégradation de la matrice du fait du chargement thermique qu'elle implique [40].

Les figures, montrent que la température de transition vitreuse augmente lorsque la fréquence augmente dans les différentes formulations (tableau III-6). Les figures de III-40 à III-44, montrent que les températures de transitions vitreuses dans les formulations vieilles sont supérieures à celles des témoins en fonction du temps et à différentes fréquences (5 et 10) Hz à cause des scissions de chaînes et de la dégradation.

Tableau III-6 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fréquence

Echantillons	T α (T g) (°C)	
	Fréquence	
	5 Hz	10 Hz
PVC/HT	70,70	73,32
PVC/HTE	39,88	43,20
PVC/Ba-HT	43,95	46,03
PVC/Ba-HTE	36,28	39,59
PVC/Zn-HT	44,56	46,71
PVC/Zn-HTE	36,60	39,81
PVC/Pb-HT	34,11	34,86
PVC/Pb-HTE	31,86	33,50
PVC/Cd-HT	44,33	46,50
PVC/Cd-HTE	41,70	44,05

La figure III-40, représente la variation de la température de transition vitreuse à 5 et à 10 Hz des différentes formulations utilisées. Les histogrammes indiquent que les T g dans les formulations stabilisées par les savons métalliques de l'HTE surtout la formulation (PVC/Pb-HTE) sont inférieures à celles stabilisées par les savons métalliques de l'HT.

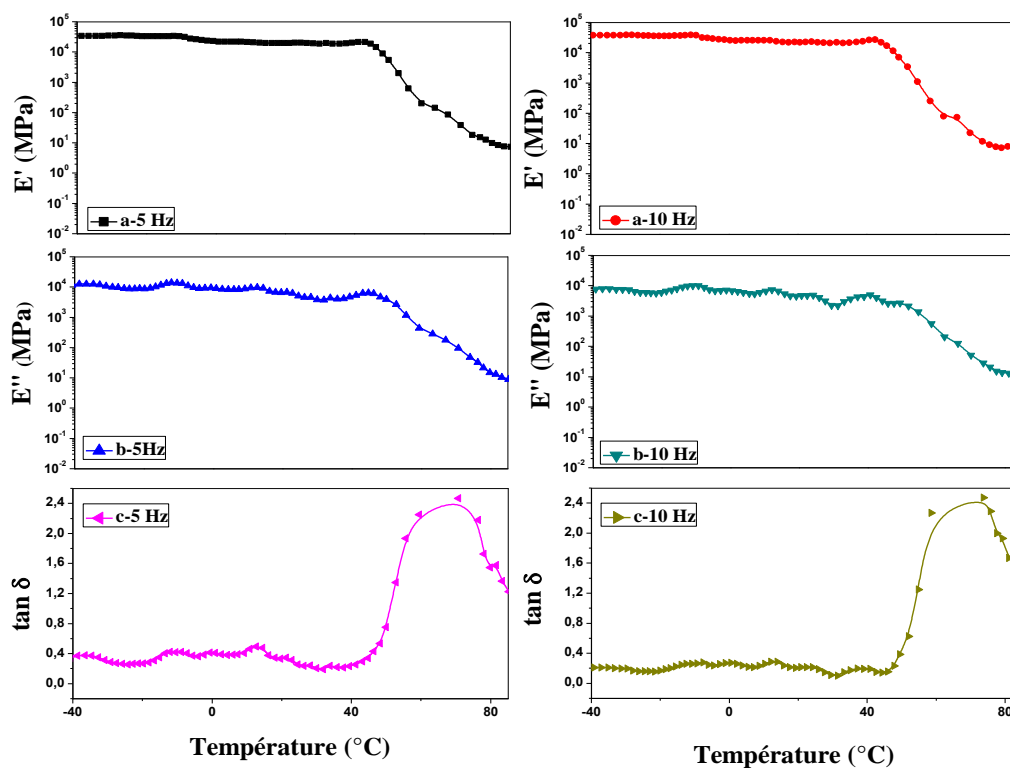


Figure III-30 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

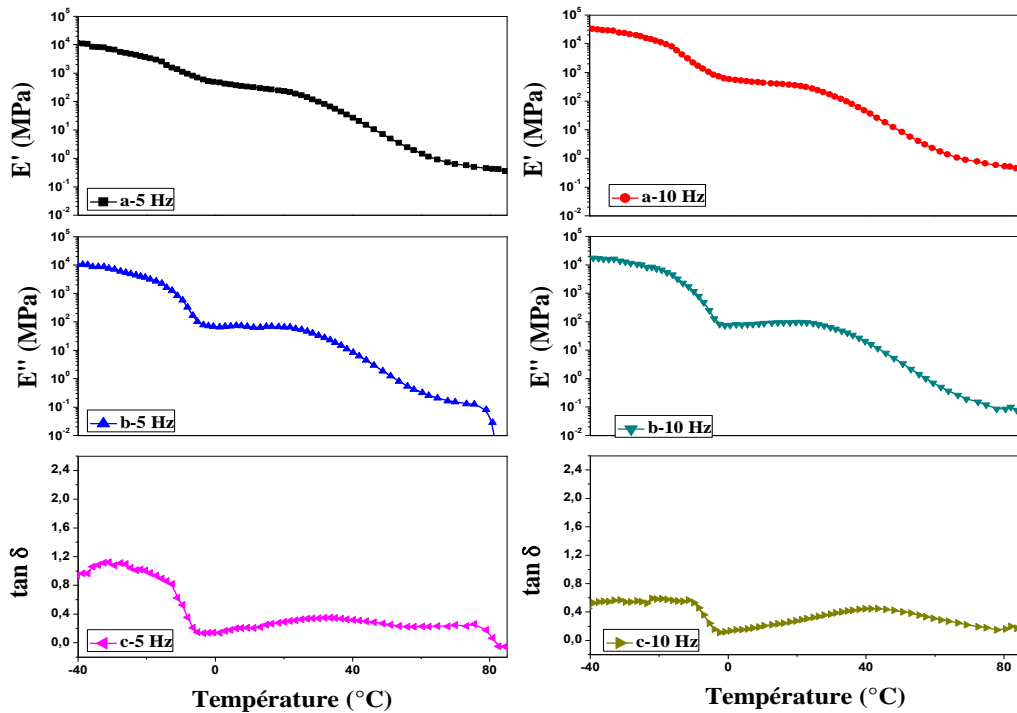


Figure III-31 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

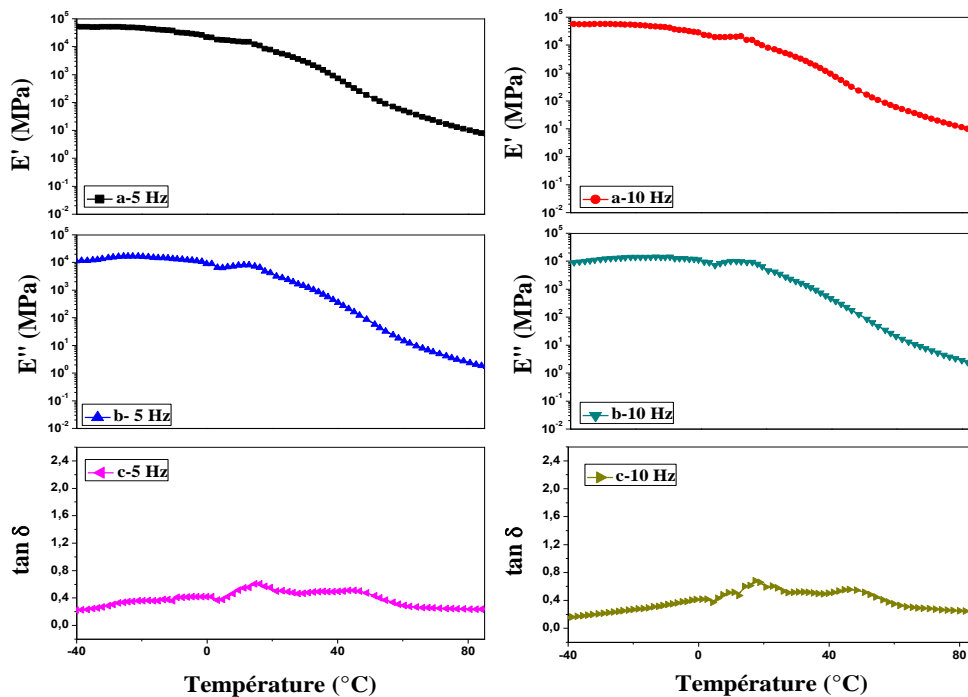


Figure III-32 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Ba-HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

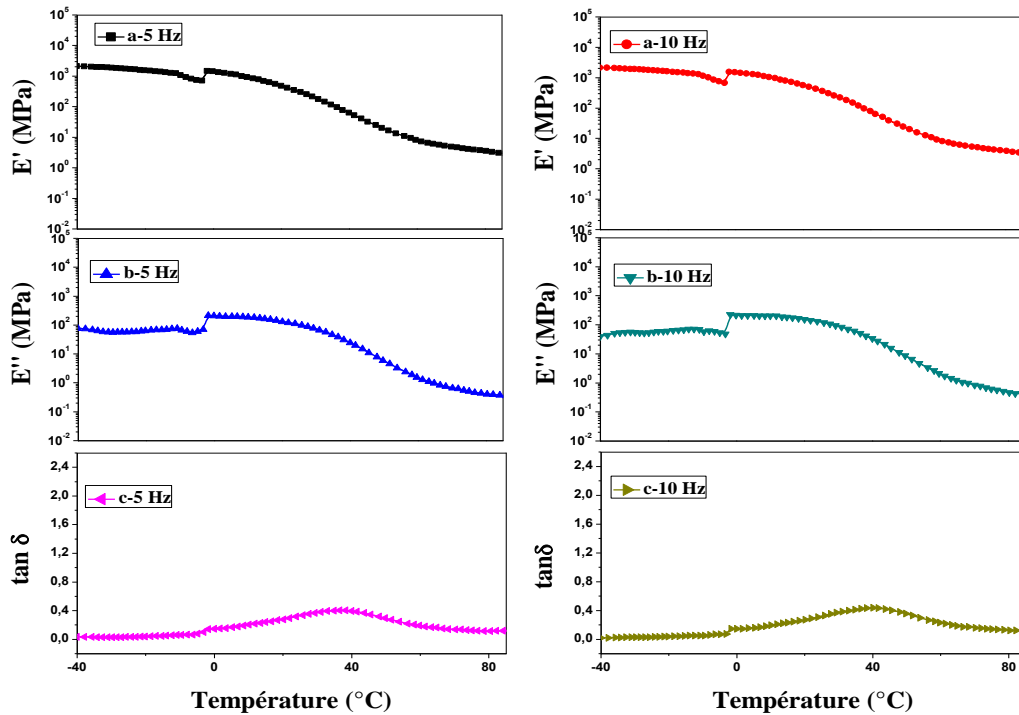


Figure III-33 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E''), (b) module de conservation (E') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Ba-HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

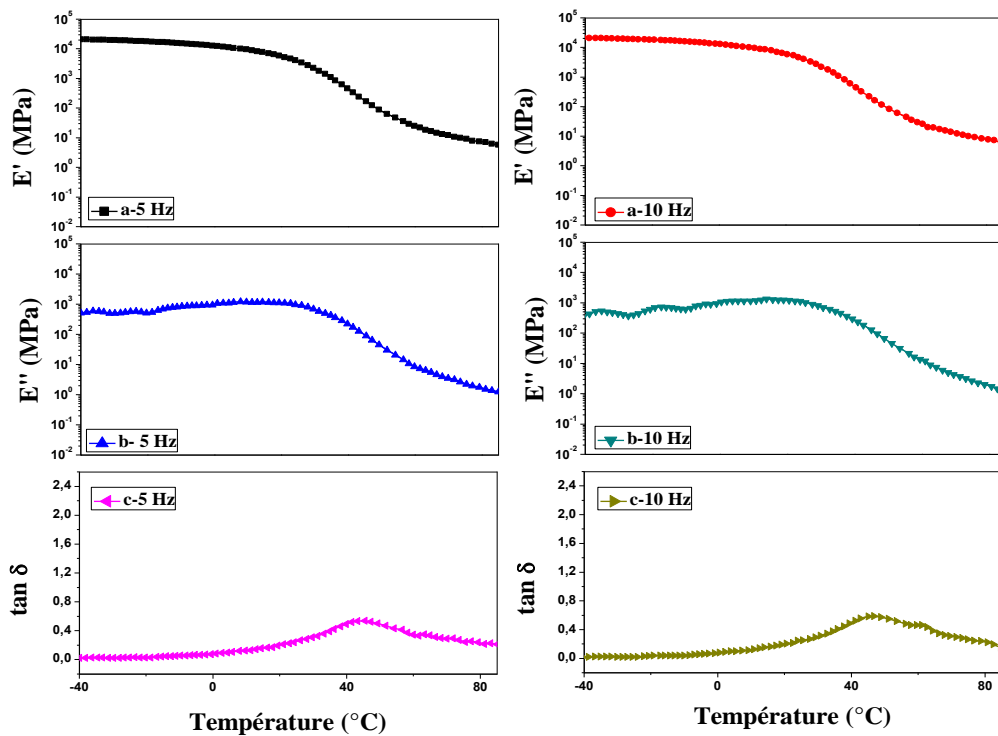


Figure III-34: Courbe d'évolution du (a) module de perte (E''), (b) module de conservation (E') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Zn-HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

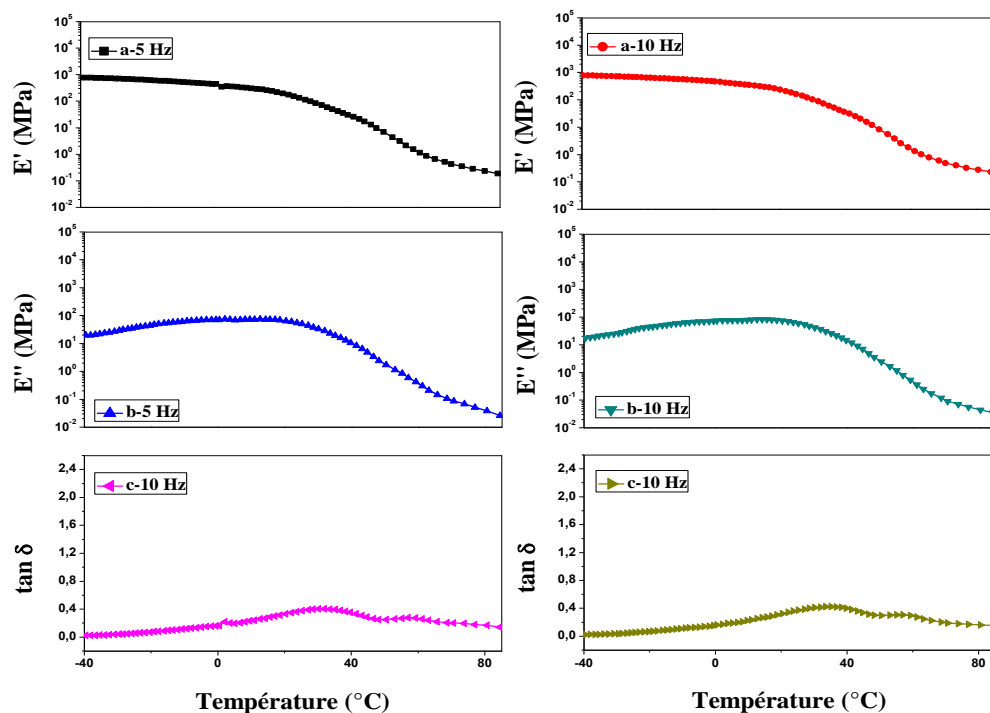


Figure III-35 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Zn-HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

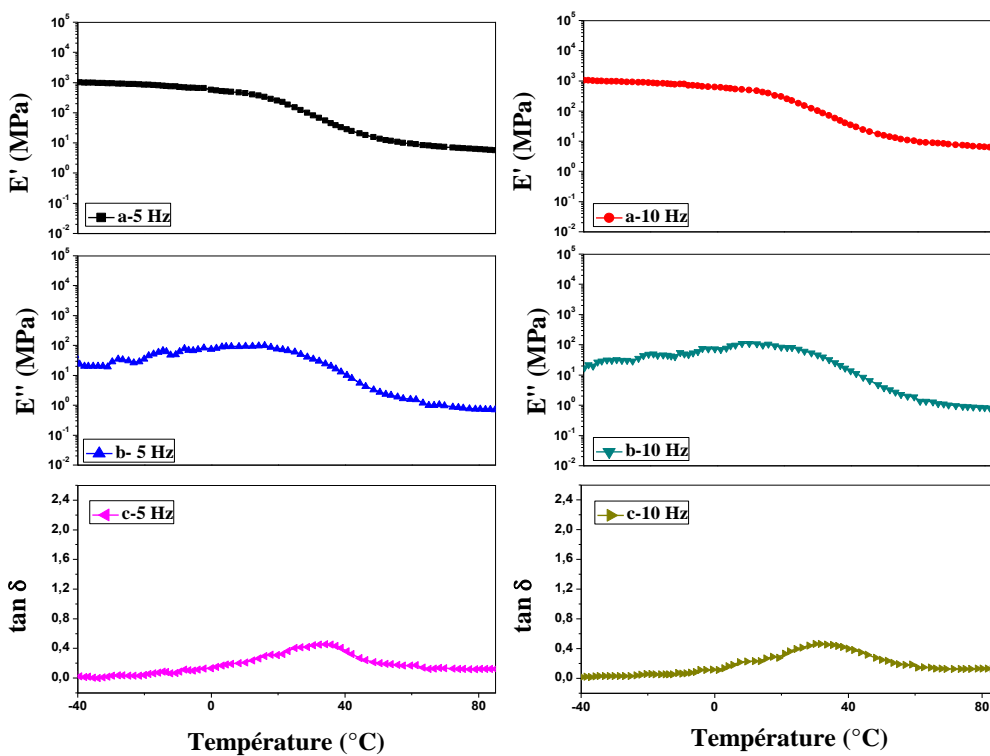


Figure III-36 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Pb-HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

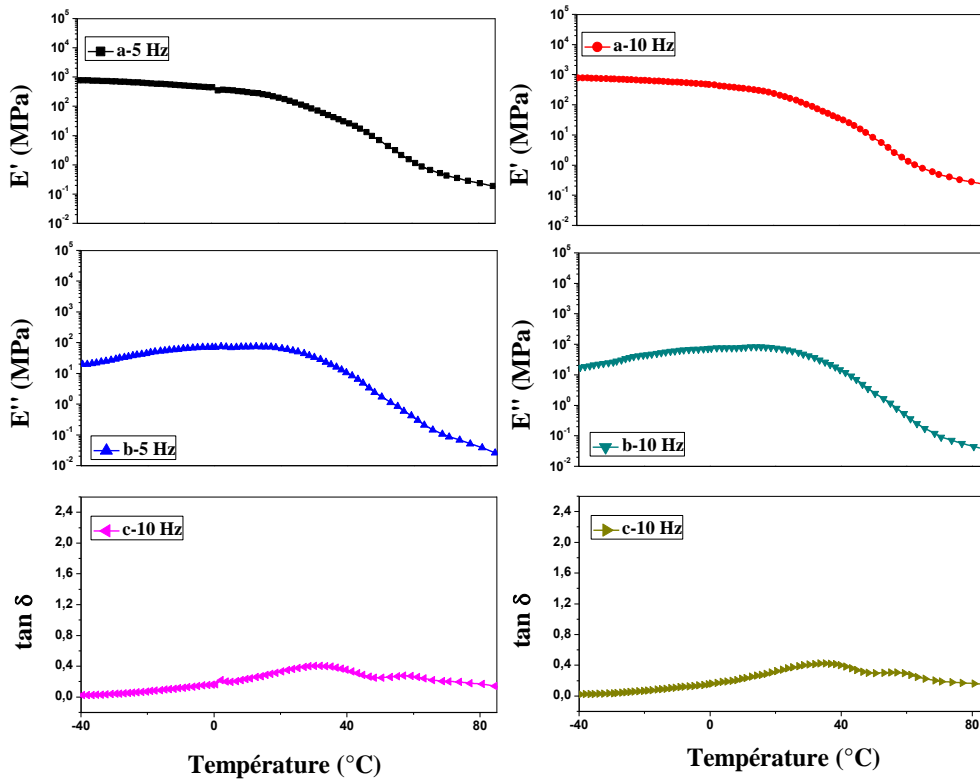


Figure III-37 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Pb-HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

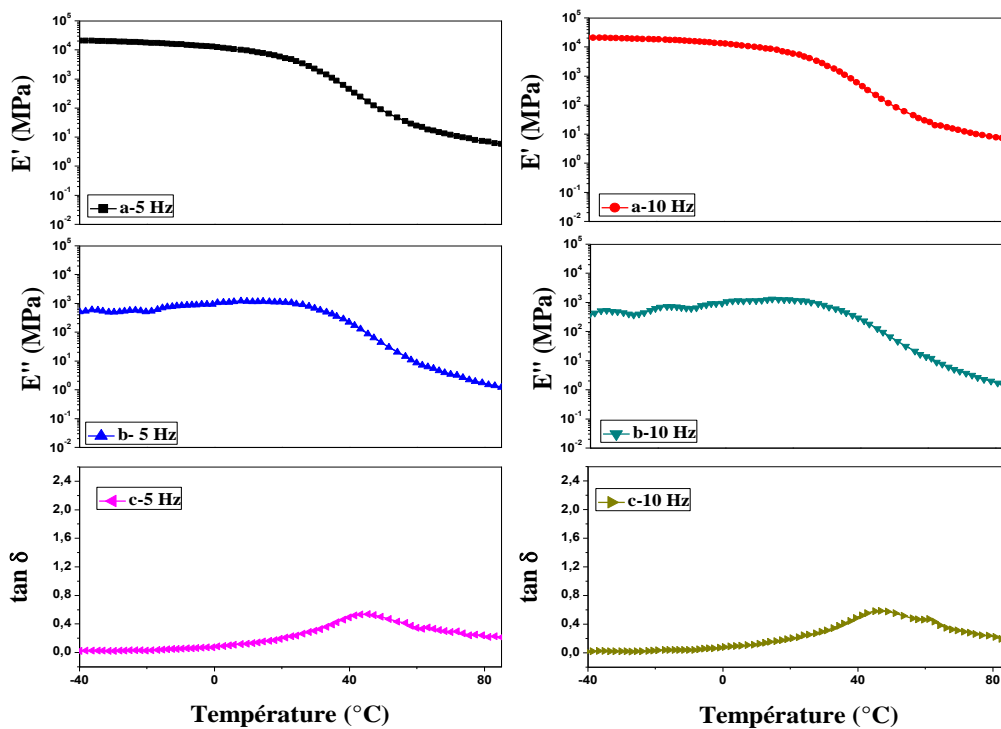


Figure III-38 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Cd-HT en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

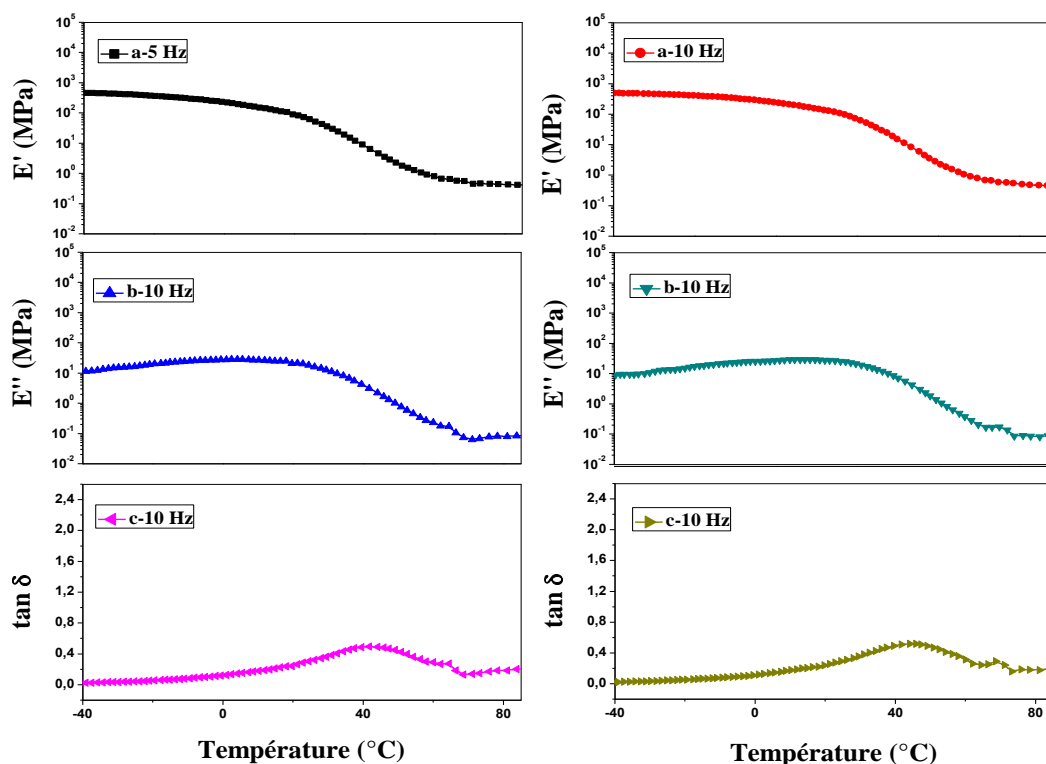


Figure III-39 : Courbe d'évolution du (a) module de perte (E'), (b) module de conservation (E'') et de (c) la tangente δ de la formulation PVC/Cd-HTE en fonction de la température à 5 et à 10 Hz.

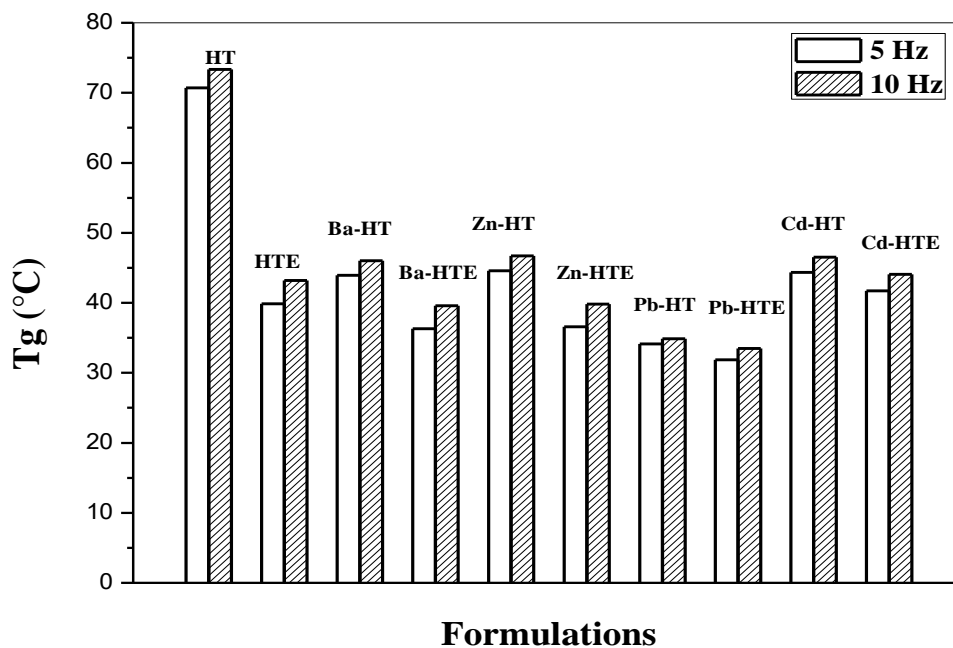


Figure III-40 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction des différentes formulations utilisées.

III-2-6. Evolution du module dynamique

Dans presque toutes les opérations de traitement à l'état fondu, la dégradation de l'état fondu peut être facilement suivie en enregistrant le module dynamique à fréquence constante en fonction du temps passé à la température du procédé. Le PVC est particulièrement sensible à la température du procédé comme les montrent les figures de III-41 à III-44 pour les différents composés.

Les figures III-41 et III-42, représente les modules de conservation G' et de perte G'' du PVC stabilisé avec les dérivés de savons métalliques de l'HT et de l'HTE en fonction du temps. Les modules de conservation (stockage) et de perte (G' et G''), sont aussi respectivement appelés module élastique et module visqueux. Si $G' > G''$ le matériau étudié est appelé « gel » ou solide viscoélastique ; à l'inverse si $G'' > G'$, on parle de liquide viscoélastique [41].

Le comportement viscoélastique des solutions de polymère est modifié par l'ajout des savons métalliques (stabilisants). Au début, les deux modules sont des droites, puis à une certaine valeur inférieure à 10^5 Pa G' et G'' diminuent (un plateau), ce qui est remarquable G' est supérieur à G'' . Les matériaux se comportent de manière élastique. L'ajout de stabilisants conduit à une augmentation des modules qui deviennent supérieurs à celui du PVC. La variation du module de perte dépend du temps, il peut avoir une augmentation à faible temps et une diminution à un temps élevé. Ceci montre que la suspension des stabilisants dans le PVC a un comportement de type "gel" (solide viscoélastique) [41]. Les modules G' et G'' ne dépendent pas de la contrainte jusqu'à une contrainte critique au-delà de laquelle ils décroissent (Figures III-41 et III-42). On remarque que l'angle de perte, diminue légèrement aux contraintes faibles, puis passe par un minimum pour ensuite augmenter quand la contrainte augmente, puis, diminue une autre fois. Le rapport $G''/G' = \tan \delta$ diminue indiquant un caractère élastique plus marqué. La comparaison entre les figures III-41 et III-42, permet de montrer l'efficacité du stabilisant à base de plomb combiné avec de l'HTE par l'augmentation de G' et G'' par rapport à l'HT.

Pour la viscosité (figures III-43 et III-44), on constate que, dans la première partie des courbes obtenues, les matériaux ne coulent pas. Ces différentes formulations présentent à la fois, un premier plateau de viscosité constante (noté η_0) (comportement newtonien) [42], puis une région non linéaire (second plateau) un saut brutal de la viscosité complexe à 10 min, ces résultats mettent en évidence le couplage qui existe entre les effets d'inertie et le comportement viscoélastique du fluide discuté par Baravian [43], suivi d'une décroissance

rapide surtout les formulations PVC/Zn-HT et PVC/Zn-HTE. La valeur de viscosité η_0 des polymères en solution augmente avec la concentration et la masse molaire de la chaîne de polymère. La viscosité η_0 correspond à l'état du fluide au repos. A partir d'une vitesse de cisaillement suffisante, il n'y a plus de proportionnalité entre la vitesse de cisaillement appliquée et la contrainte mesurée. Dans ce cas il peut y avoir une nouvelle orientation des macromolécules. C'est ce phénomène qui produit la première diminution de la viscosité. Le troisième plateau de viscosité correspond à une nouvelle conformation spatiale des macromolécules stable avec le cisaillement, donnant alors une autre viscosité apparente (η_∞) [42].

Lorsque l'on stoppe le cisaillement, le fluide tend à reprendre son état initial ; on parle de reprise de structure [42]. Ce temps de relaxation est un paramètre rhéologique important notamment dans beaucoup de procédés industriels. Les peintures ou les plâtres ont par exemple un temps de reprise de structure calibré afin de permettre d'obtenir un rendu uniforme en un court instant après application.

La viscosité dynamique exprime la rigidité d'un fluide à une vitesse de déformation en cisaillement.

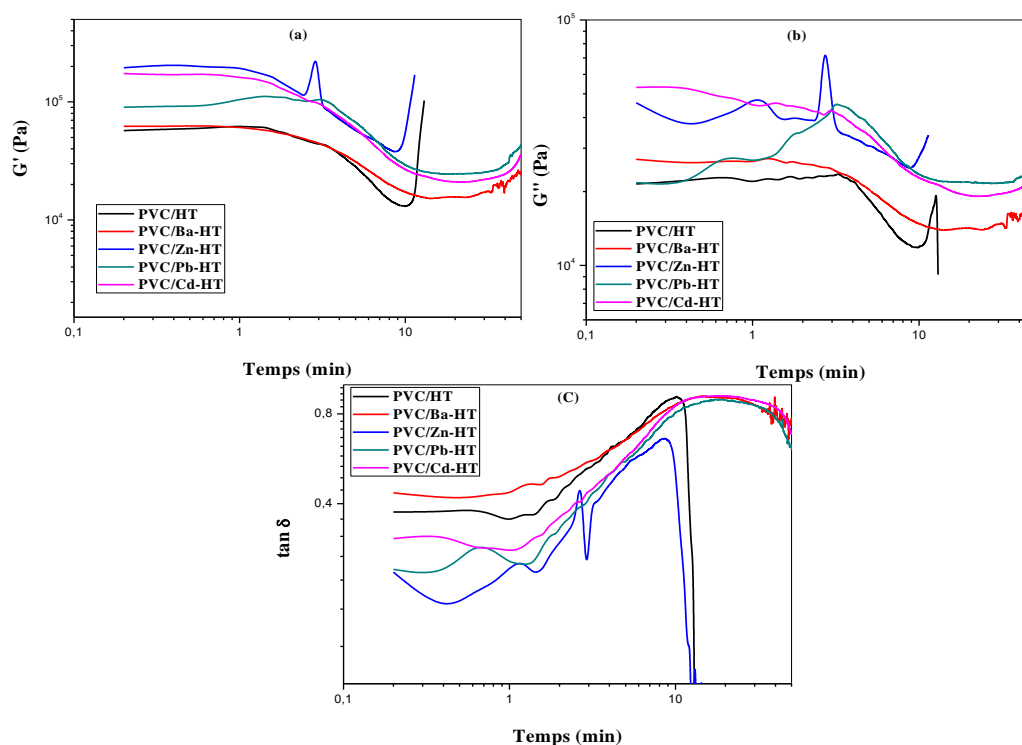


Figure III-41: Variation des modules dynamiques des différentes formulations de PVC de l'HT en fonction du temps à 180°C (a) Module de conservation (G'), (b) Module de perte (G'') et (c) Tangente delta.

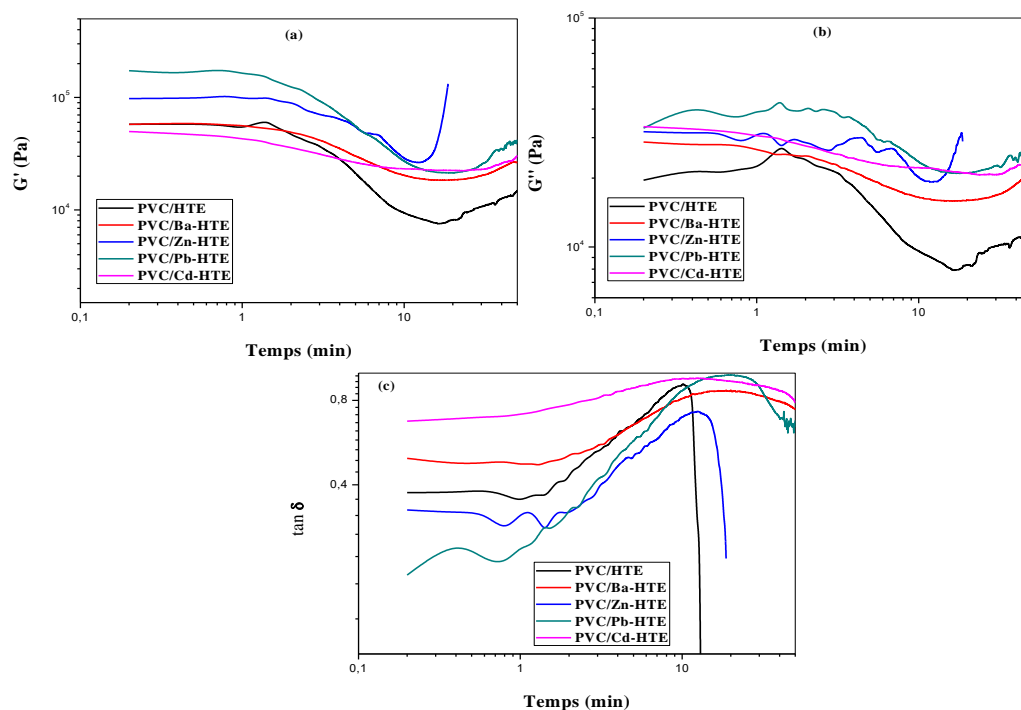


Figure III-42: Variation des modules dynamiques des différentes formulations de PVC de l'HTE en fonction du temps à 180°C (a) Module de conservation (G'), (b) Module de perte (G'') et (c) Tangente delta.

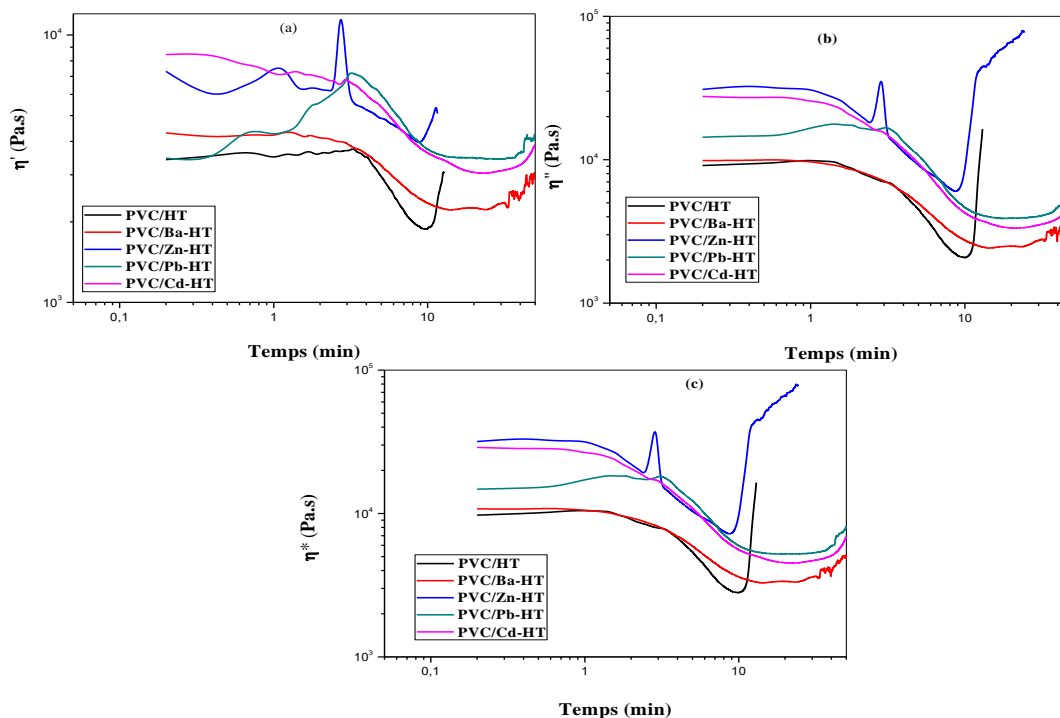


Figure III-43: Variation des viscosités complexes des différentes formulations de PVC de l'HT en fonction du temps à 180°C (a) Partie réelle (η') à 180°C, (b) Partie imaginaire (η'') et (c) Viscosité complexe (η^*).

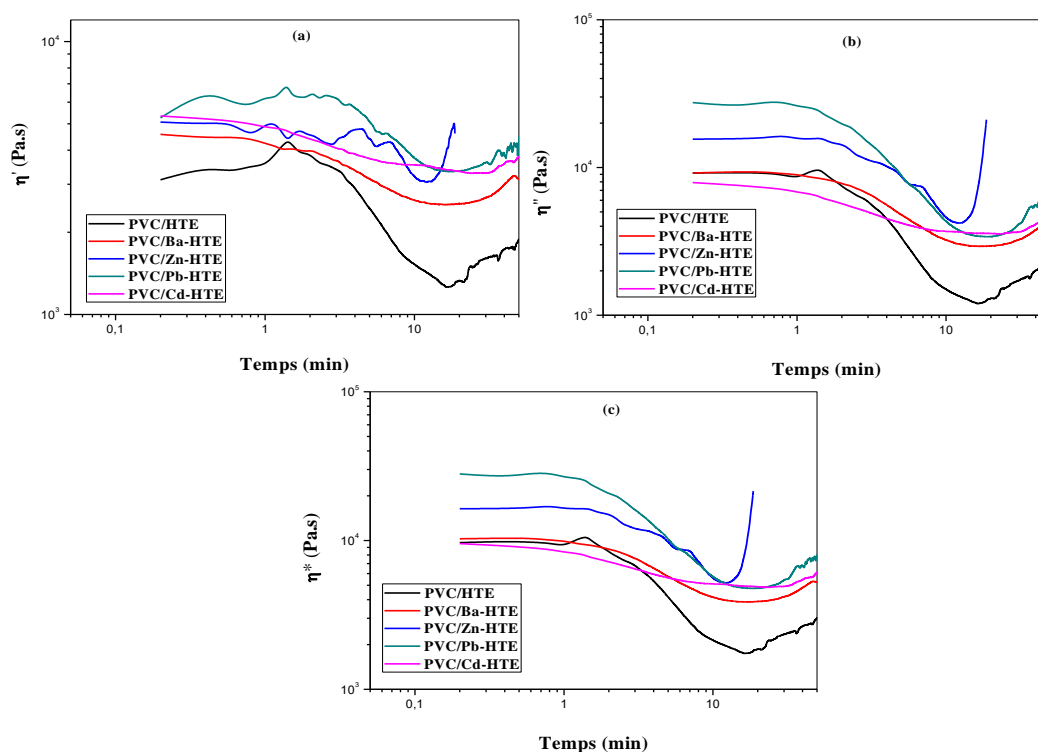


Figure III-44: Variation des viscosités complexes des différentes formulations de PVC de l'HTE en fonction du temps à 180°C (a) Partie réelle (η'), (b) Partie imaginaire (η'') et (c) viscosité complexe (η^*).

III-2-7. Rhéologie statique (rhéomètre à capillaire)

L'étude rhéologique en régime statique à 180°C et à 190°C (voir annexe IV) a été réalisée pour étudier la nature de l'écoulement qui débute, lors du chauffage à des températures supérieures à celles du domaine caoutchoutique, et, dans ce cas, elles se trouvent à l'état fondu (liquide pour les matières amorphes). En raison de l'augmentation de la mobilité moléculaire, les enchevêtrements et les ordres à courte distance peuvent être supprimés par rapport aux autres [44].

Les figures III-45 (a, b) et III-46 (a, b), indiquent que la tension de cisaillement augmente, dans le cas de toutes les formulations de PVC stabilisées avec des savons métalliques de l'HT et de l'HTE avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. A une vitesse de cisaillement constante, on note qu'il y a une légère diminution de la tension de cisaillement en fonction de l'augmentation de la température [45].

Le phénomène inverse a été observé dans le cas de la viscosité apparente (Figures III-45 (c, d) et III-46 (c, d)). Ces caractéristiques sont directement liées à la réticulation. Par

ailleurs, pour le même taux de cisaillement, la contrainte de cisaillement et la viscosité apparente obtenue dans le cas du PVC stabilisé avec le savon Pb sont supérieures à celles correspondant au PVC stabilisé avec de savon de (Ba, Zn, et Cd). Dans tous les cas, la nature de l'écoulement est pseudoplastique.

La comparaison entre les figures III-45 (a-d) et III-46 (a-d) permet de montrer l'efficacité de l'HTE combinée avec les savons métalliques.

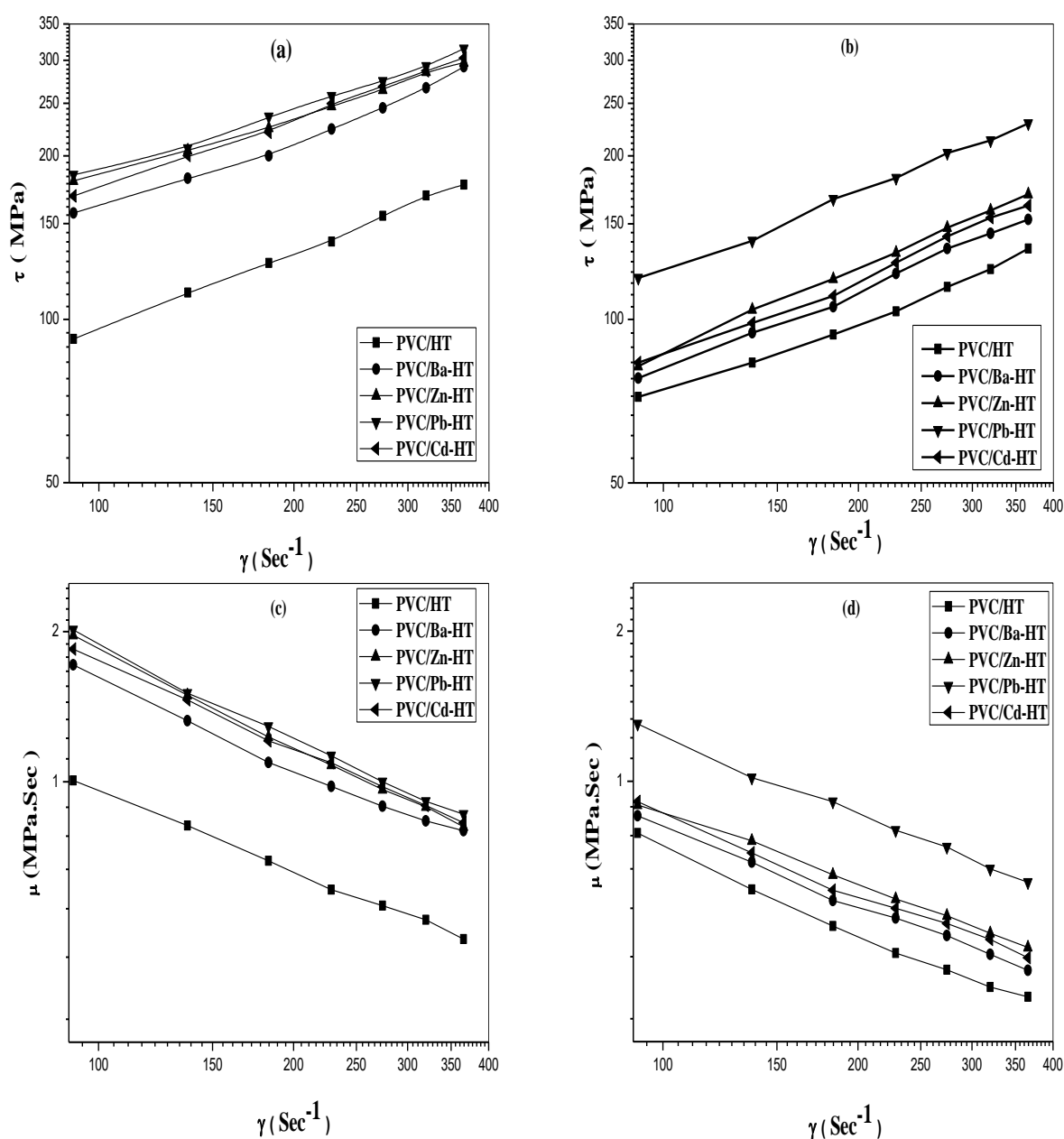


Figure III-45: Variation des propriétés rhéologiques des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HT en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à 180°C (a, c) et à 190°C (b, d).

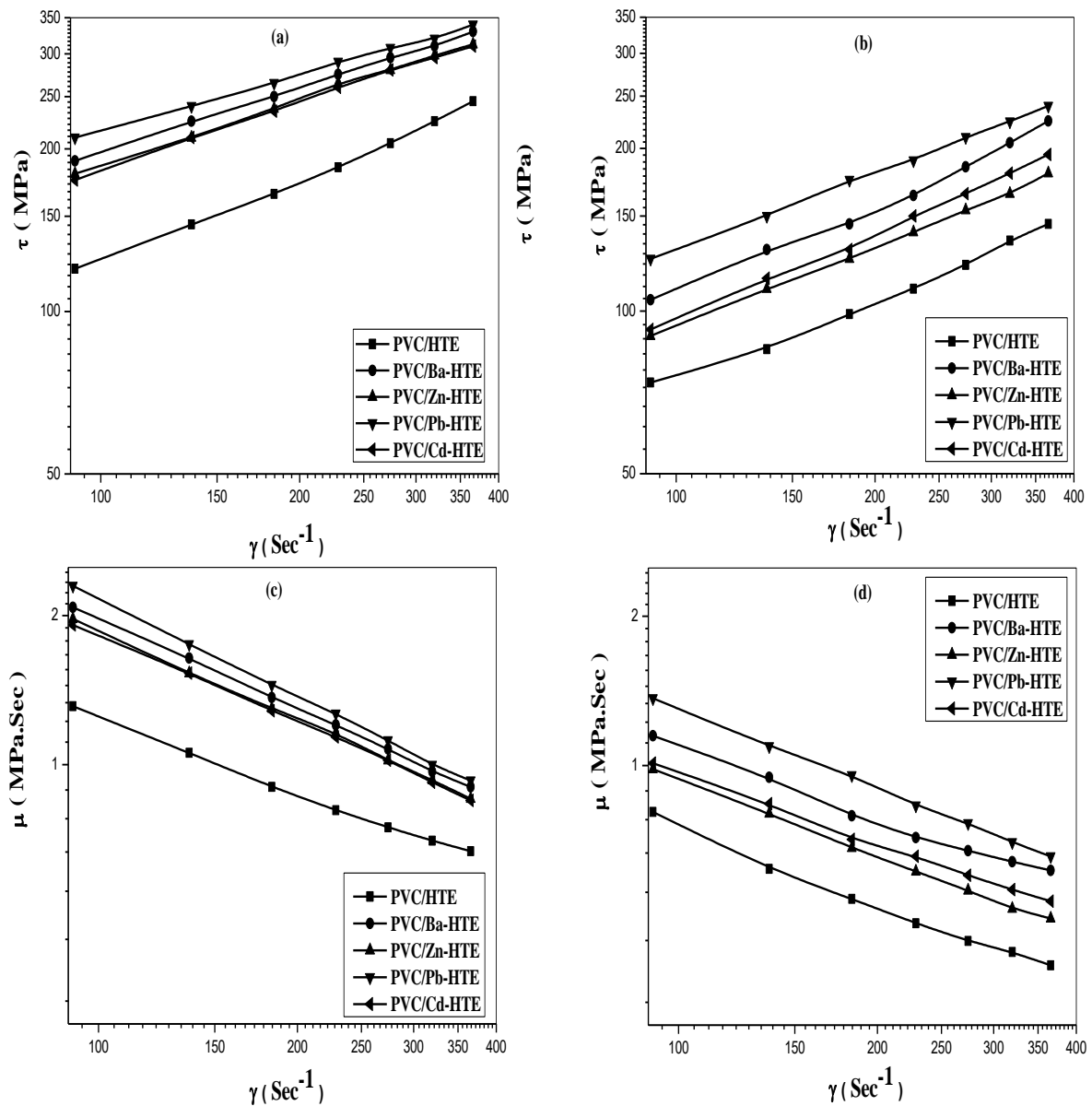


Figure III-46: Variation des propriétés rhéologiques des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l’HTE en fonction de la vitesse de cisaillement (γ) à 180°C (a, c) et à 190°C à (b, d).

III-2-8. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée afin d'étudier les effets des savons métalliques de l'HTE individuels sur la dégradation thermique du PVC. Les thermogrammes des formulations de PVC stabilisées avec les savons métalliques de l'HT et de l'HTE sont montrés dans les figures III-47 et III-49 (courbes TG) et III-48 et III-50 (courbes DTG) et les données thermogravimétriques correspondantes sont regroupées dans le tableau III-7.

Tableau III-7: Données thermogravimétriques des différentes formulations

Echantillons	T _{dmax} (°C)	Perte de poids (%)	Résidu (%) à 500 °C
PVC	272,0	55,9	9,7
	336,5	09,6	
	455,0	25,4	
PVC/HT	287,9	72,8	8,2
	453,7	19,2	
PVC/HTE	291,0	72,0	8,4
	455,0	19,5	
PVC/Ba-HT	289,8	71,7	10
	453,7	18,3	
PVC/Ba-HTE	294,0	73,2	8,5
	461,5	18,0	
PVC/Zn-HT	254,5	65,3	22,5
	447,7	12,2	
PVC/Zn-HTE	256,0	67,2	21,8
	244,5	11,0	
PVC/Pb-HT	298,8	71,0	10,8
	450,7	18,1	
PVC/Pb-HTE	300,0	70,2	11,6
	452,0	18,2	
PVC/Cd-HT	287,5	69,6	15,4
	453,7	14,6	
PVC/Cd-HTE	291,0	69,0	18,2
	449,0	12,9	

T_{max} : Température de dégradation maximale.

Les étapes de décomposition sont particulièrement bien représentées avec le signal de la dérivée [8]. La position du 1^{er} pic mesure directement la stabilité du PVC (Figures III-48 et III-50). Trois principales phases de dégradation thermique peuvent être observées comme décrit dans la littérature [46]:

- La déshydrochloruration qui débute vers 200°C et conduit à environ 55 % de perte de masse. Cette phase correspond à la formation d'HCl et de structures polyènes, ainsi qu'à la formation éventuelle de benzène, de naphthalène et de phénanthrène.
- La condensation qui débute vers 300°C et conduit à environ 10% de perte de masse. Dans cette phase, lorsqu'une quantité significative d'HCl est libérée du mélange, les molécules de polyènes se réarrangent et, à travers des réactions de cyclisations et de réticulations, forment des hydrocarbures aromatiques et du calcinât.
- La fragmentation qui débute vers 400°C et conduit à environ 30 % de perte de masse. Les liaisons C-C qui formaient les chaînes de polymère et les hydrocarbures sont

rompues. Une grande partie du matériau est pyrolysée, mais un calcinât résiduel demeure.

Cette étude montre, en plus des phases de dégradation précédemment observées sur le PVC, la présence de nouvelles étapes secondaires. En plus du pic fin à 266°C et du pic plat à 320°C observés pour le PVC, on observe deux épaulements à 274 et 269°C. Ces pics correspondent probablement à la perte ou à la dégradation du plastifiant et du stabilisant (Figures III-47 et III-49). Les figures III-47 et III-49, montrent que les thermogrammes des formulations de PVC stabilisées avec les savons métalliques de l'HT et de l'HTE sont similaires à ceux du PVC. Trois principales zones de pertes en poids sont clairement observées. Dans la première zone qui se situe entre 0 à 300°C, les pertes de poids mesurées sont associées au départ d'HCl et la perte de masse varie entre 65,0% et 73,0%. Au cours de la deuxième et de la troisième étape allant de 300 à 500°C, la perte de masse est due à la volatilisation de l'HTE et du plastifiant (DOP) et la perte de masse due à cette élimination varie entre 10,0 et 19,5%.

L'influence des stabilisants sur le polymère peut aussi être rapidement établie [28] (tableau III-7). On remarque que la présence de savons métalliques dans l'échantillon a modifié l'allure des courbes thermogravimétriques par rapport à celles du PVC (figures III-47 et III-49). Il est clairement observé que l'addition du savon de zinc de l'HTE dans le PVC influe considérablement sur le comportement thermique des échantillons considérés (figure III-47). Une diminution des quantités d'HCl dégagées (67,0% et 66,0%) et retardation de la volatilisation du plastifiant (11,0% et 10,0%) sont observées.

Les températures auxquelles la dégradation maximale, (T_{\max}) et divers degrés de dégradation se sont produits ont été utilisées pour évaluer les effets de stabilisation des additifs. Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau III-7. La valeur de T_{\max} pour le PVC non stabilisé a été évaluée à 272,0°C et 302°C [2]. A partir de ces résultats, l'ordre de stabilisation en fonction de T_{\max} est le suivant :

Pb-HTE > Ba-HTE > Cd-HTE > PVC-HTE > PVC > Zn-HTE. En effet, pour le savon Zn-HTE, il n'y a pas de stabilisation puisque la valeur de T_{\max} est de 256°C.

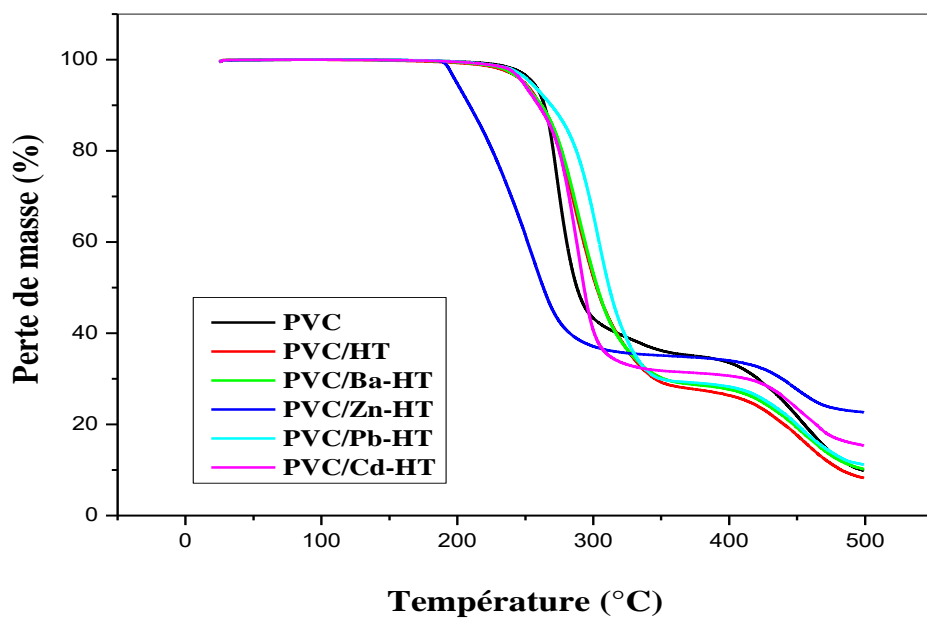


Figure III-47: Courbes thermogravimétriques TG des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HT.

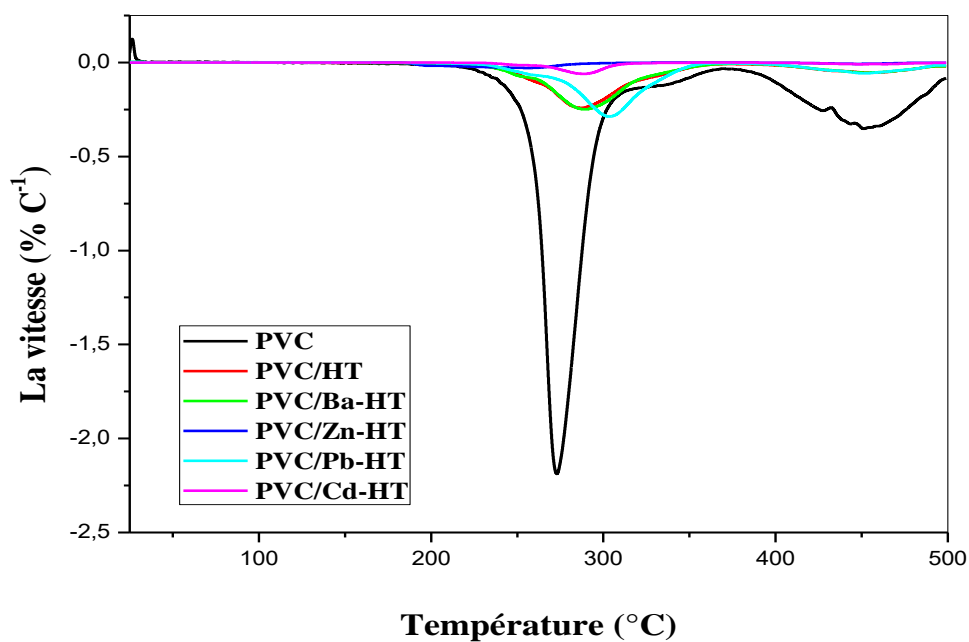


Figure III-48: Courbes dérivées thermogravimétriques DTG des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HT.

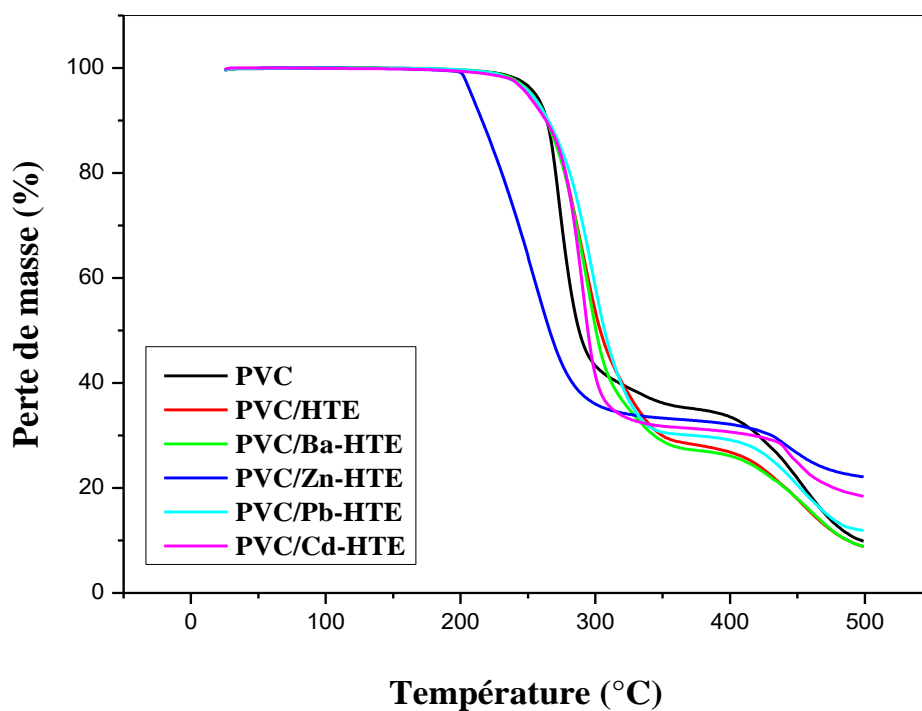


Figure III-49: Courbes thermogravimétriques TG des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HTE

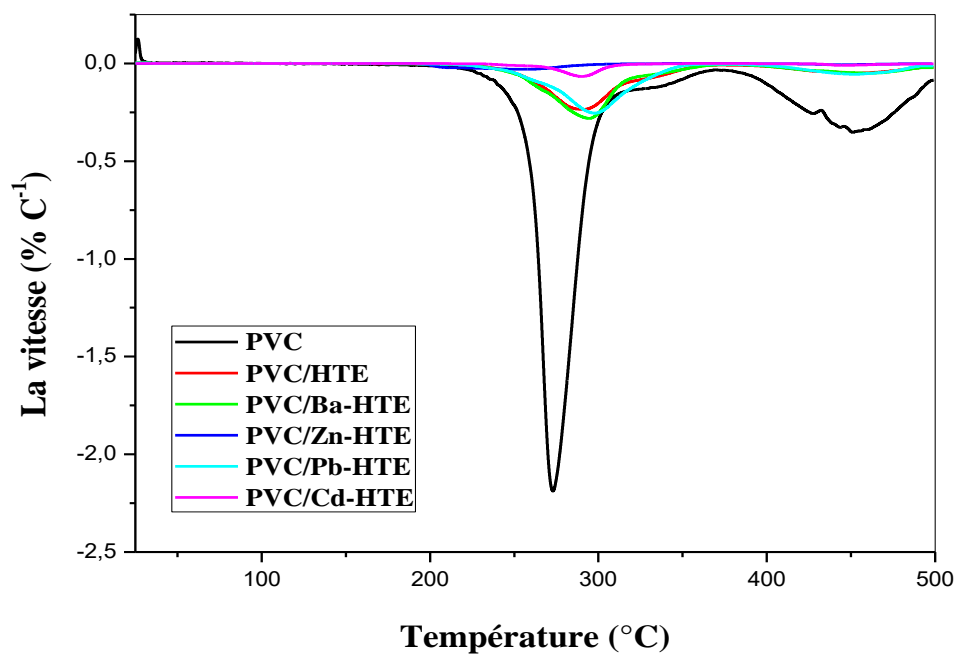


Figure III-50: Courbes dérivées thermogravimétriques DTG des formulations à base de PVC/ savons métalliques de l'HTE.

II-2-9. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les Figures III-51 et III-52, illustrent les thermogrammes des formulations étudiées ainsi que ceux du PVC seul et en présence du plastifiant HTE (voir annexe III).

Les thermogrammes présentent des allures relativement similaires. Deux zones de fusion distinctes peuvent être observées sur les thermogrammes correspondant aux plastifiants. Les températures d'évaporation de l'huile de tournesol époxydée et du DOP sont, respectivement, de 69°C et 131 °C. Un pic endothermique autour de 100°C correspond à la vaporisation de l'eau. On remarque en effet pour chaque formulation ainsi que pour le PVC pur un léger épaulement situé entre -10°C et 10°C correspondant à la transition vitreuse. Les températures de transitions vitreuses (T_g) sont rassemblées dans le Tableau III-8.

Tableau III-8: Températures de transitions observées pour le PVC pur et pour les différentes formulations du PVC

Les formulations	Températures de transitions vitreuses T_g (°C)	Températures de fusion T_{f1} (°C)	Températures de fusion de fusion T_{f2} (°C)
DOP			100-250
HTE		69,25 90,87 102,14	
PVC	83,36		131,45
PVC/HT	13,94	68,53	131,45
PVC/HTE	4,98	69,21	135,45
PVC/Ba-HT	13,94	68,53	131,45
PVC/Ba-HTE	2,51	69,21	131,45
PVC/Zn-HT	13,94	68,53	131,45
PVC/Zn-HTE	3,40	69,21	100,11 131,45
PVC/Pb-HT	6,27	68,53	131,45
PVC/Pb-HTE	2,05	69,21 93,71	131,45
PVC/Cd-HT	13,94	68,53	131,45
PVC/Cd-HTE	3,42	69,21	90,47 131,45

Le signal de la température de transition vitreuse pour les différentes formulations est très faible par rapport au signal du PVC seul parce que les plastifiants augmentent la mobilité moléculaire des matériaux et la T_g se déplace vers les températures les plus basses. La combinaison de ces deux additifs dans la formulation à base de PVC diminue la vitesse de

décomposition par rapport à la formulation du PVC. L'ajout des savons métalliques dérivés de l'HT et de l'HTE provoque une diminution de la vitesse de décomposition surtout dans la formulation PVC/Pb-HTE. Cet effet est dû à la réaction de l'oxyrane avec le chlore du PVC.

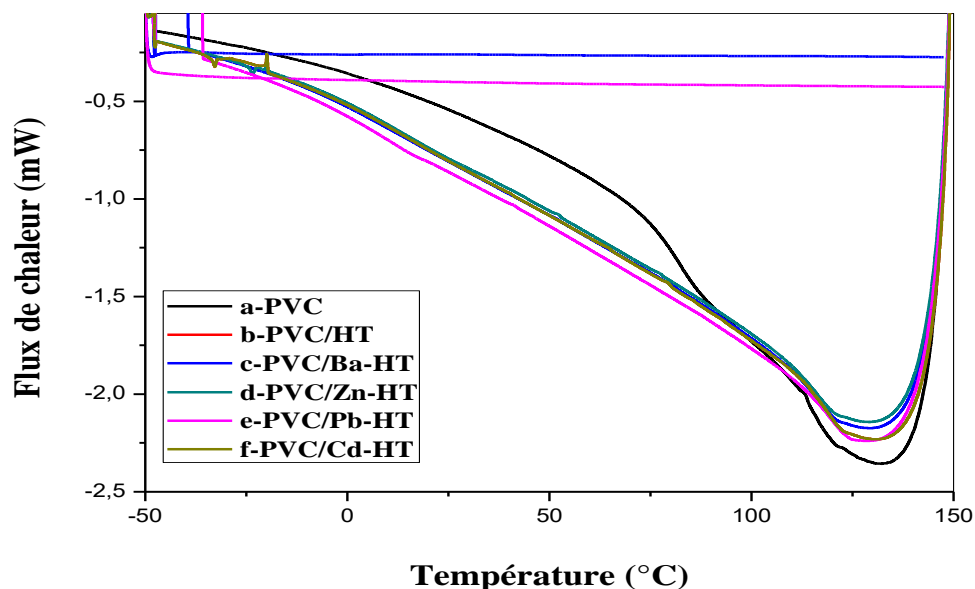


Figure III-51 : Thermogrammes DSC (a) PVC, (b) PVC/ HT et dérivés de savons métalliques de l'HT (c) Ba-HT, (d) Zn-HT, (e) Pb-HT, (f) Cd-HT.

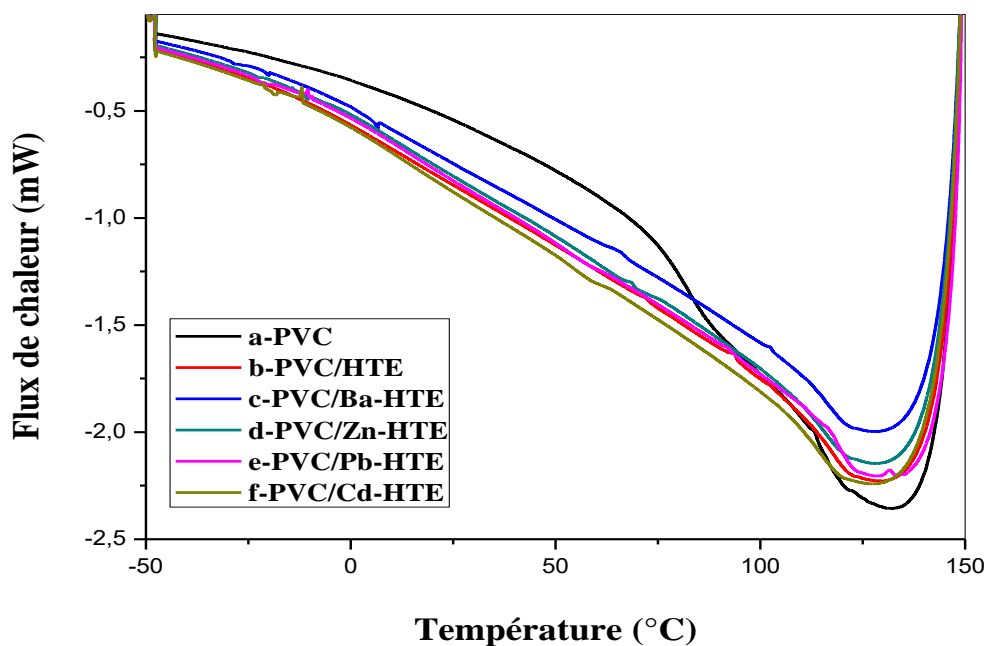


Figure III-52 : Thermogrammes DSC (a) PVC, (b) PVC/HTE et dérivés de savons métalliques de l'HTE (c) Ba-HTE, (d) Zn-HTE, (e) Pb-HTE, (f) Cd-HTE.

Références bibliographiques

1. G. Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3rd ed., Wiley: New York, USA, 2001.
2. F.E. Okieimen, O.C. Eromonsele. Stabilising effect of derivatives of khaya seed oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 525-537.
3. O.M. Folarin, A.A. Ayinde. Thermal Stability Study of some Metal Carboxylates of Castor (*Ricinus communis*) Seed oil on Poly(vinyl chloride). *Res. J. Chem. Sci.* 2016, 6, 23-28.
4. M. Gönen, D. Balköse, F. İnal F, S. Ülkü. Zinc stearate production by precipitation and fusion processes. *Ind. Eng. Chem. Res* 2005, 44, 1627-1633.
5. S. Barman, S. Vasudevan. Melting of saturated fatty acid zinc soaps. *J. Phys. Chem* 2006, 110, 22407-22414.
6. T.O. Egbuchunam, D. Balkose, F.E. Okieimen. Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels, *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1572-1582.
7. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. *Academic Press*: Boston, USA, 1990.
8. G. Van der Plaats. La Pratique de l'Analyse Thermique. *Mettler*: Paris, France, 2002.
9. F.E. Okieimen, C.E. Sogbaike, C. E. Stabilising effect of derivatives of *Jatropha* seed oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride). *Eur. Polym. J.* 1996, 32, 1457-1462.
10. O.M. Folarin, I.C. Eromosele, C.O. Eromosele. Thermal Stabilization of poly(vinyl chloride) by metal carboxylates of *ximenia americana* seed oil under inert condition. *J. Mater. Environ. Sci.* 2012, 3, 507-514.
11. H. Baltacioglu, D. Balkose. Effet of zinc stearate and/or epoxidised soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74 2488-2498.
12. M.T. Benaniba, N.Bensemra. Belhaneche, G. Gelbar., Stabilisation of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates. *Polym .Degrad. Stab.* 2003, 82, 245-249.
13. F.E. Okeimen. Studies in the utilisation of epoxidized vegetable oils as thermal stabilizer for poly (vinyl chloride). *Indus. Crops. Prod.* 2002, 15, 71-75.

14. H.I. Gokçel, D. Balkose. Thermal degradation of poly (vinyl chloride) plastigels. *Adv. Polym. Tech.* 1998, 17, 63-71.
15. L.J. Gonzalez-Ortiz, M. Arellano, C.F. Jasso, E. Mendizabal, M.J. Sanchez-Pena. Thermal stability of plasticized poly (vinyl chloride) compounds stabilized with pre-heated mixtures of calcium and/or zinc stearates. *Poly. Degrad. Stab.* 2005, 9, 154-161.
16. M.H. Fisch, R. Bacaloglu. Kinetics and mechanism of the thermal degradation of poly (vinyl chloride). *J. Vinyl. Addit. technol.* 1995, 4, 233-240.
17. G. Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3rd ed., Wiley: New York, NY, USA, 1979.
18. S.D. Toliwal, K. Patel. Utilization of by products of oil processing industries for PVC stabilizers, *J. Sci. Ind. Research.* 2009, 86, 229-234.
19. M.O. Boussoum, N. Belhaneche-Bensemra. Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticizers from polyvinyl chloride in food aliments, 3rd International Conference on Energy, Materials, *Appl. Energetics. Pollution*, 2016, 30-31.
20. F.E. Okieimen, O.C. Eromonsele. Thermal stabilisation of PVC with metal soaps of Khaya seed oil, *Die Angewandte. Makrom. Chem.* 1999, 269, 8-15.
21. D. Balkose, H. I. Gokçel, S. O. Goktepe. Synergism of Ca/Zn soaps in poly (vinyl chloride) thermal stability, *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 1191-1197.
22. M.O. Boussoum, D. Atek, N. Belhaneche-Bensemra. Interactions between poly(vinyl chloride) stabilized with epoxidized sunflower oil and food stimulants, *Poly. Degrad. Stab.* 2006, 91, 579-578.
23. N. Gonzalez. Application of Fourier transform infrared spectroscopy in the study of interactions between PVC and plasticizer: PVC/plasticizer compatibility versus chemical structure of plasticizer, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 1731-1737.
24. F.E. Okieimen, Oluyemisi C. Eromonsele, Thermal Stabilization of PVC with Khaya Seed Oil: Thermogravimetric Studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 1432-1438.
25. M.T. Taghizadeh, N. Nalbandi, A. Bahadori. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil as a secondary stabilizer for Ca/Zn stabilized PVC. *eXPRESS Polymer Letters.* 2008, 2, 65-76.
26. B. Bouchareb, M.T. Benaniba. Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 3442-3450.
27. B. Iván, T. Kelen, F. Tüdös. Effect of stearate stabilizers on the thermal degradation of PVC in solution (the reversible blocking mechanism of stabilization). *J. Vinyl. Addit. Technol.* 1990, 12, 126-135.

28. G.Y. Ocskay, Z.S. Nyotrai, F. Varfavli, T.H. Wien. Investigation of degradation processes in PVC based on the concomitant color changes. *Eur. Polym. J.* 1971, 7, 1135-1145.
29. M.Swistek, N.Ben Ismail, D.Nicole. Influence de la longueur de chaîne sur la décomposition thermique du polystyrène, *Déch. Sci. Tech*, 2, 1996, 17-19.
30. J. Lesec. Masses molaires moyennes (Chromatographie par perméation de gel-chromatographie d'exclusion stérique). *Techniques de l'ingénieur*, A 3060, Paris, France, 1996, 1-5.
31. M. Fontanille, Y. Gnanou. Chimie et physico-chimie des polymères. 3^{ème} éd, Dunod : Paris, France, 2013.
32. D.L Dorset, M.P. McCourt, S. Kopp, M. Schumacher, T. Okihara, B. Lotz., Isotactic polypropylene, beta-phase: a study in frustration. *Polym*, 1998. 39, 6331-6337.
33. J.X Li W.L. Cheung. Conversion of growth and recrystallisation of beta-phase in doped iPP. *Polym*, 1999. 40, 2085-2088.
34. W. Stocker , M. Schumacher, S. Graff, A. Thierry, J.C. Wittmann, B. Lotz. Epitaxial crystallization and AFM investigation of a frustrated polymer structure: Isotactic poly(propylene), beta phase. *Macromol*, 1998. 31, 807-814.
35. E. Koscher, R. Fulchiron. Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics. *Polym*, 2002. 43, 6931-6942.
36. J. Varga, J. KargerKocsis. Direct evidence of row-nucleated cylindrical crystallization in glass fiber-reinforced polypropylene composites. *Polym. Bull*, 1993. 30, 105-110.
37. J. Varga, J. KargerKocsis. Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts. *J. Polym. Sci. , Part B, Polym. Phys*, 1996. 34, 657-670.
38. Wu, C.M., M. Chen, J. Karger-Kocsis, Micromorphologic feature of the crystallization of isotactic polypropylene after melt-shearing. *Polym. Bull*, 1998. 41, 493-499.
49. S. V. Meille, S. Bruckner, W. Porzio. Gamma-isotactic polypropylene - a structure with nonparallel chain axes. *Macromol*, 1990. 23, 4114-4121.
40. A. S. Bliivi. Effet de taille dans les polymères nanorenforcés : caractérisation multi-échelles et modélisation. mécanique avancée, *Thèse de doctorat*, Unité de recherche en Mécanique, Université de technologie, Compiègne, France, 2018.
41. P. Coussot. Rhéologie des suspensions de l'environnement et de l'industrie. 41^{ème} colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, 2006, 5-9.
42. T. G. Mezger, The Rheology Handbook, 2nd ed., *Vincentz Network*: Hannover, Germany, 2006.
43. C. Baravian. Effets inertiels en rhéométrie instationnaire, *Groupe Français de rhéologie*, 2006, 9, 11-21.

44. G.W. Ehrenstein, F. Montagne. Matériaux polymères (structure, propriétés et applications). *Hermes Science Publications* : Paris, France, 2000.
45. N. Belhaneche. Bensamra, M.T. Benaniba, N. Lardjane, N. Gallouze, W. Chellil, G. Gelbard. In Polymer Degradation and Stability Research Development. Albertov, L.B. ed., *Nova Science Publishers*: New York, USA, 2007.
46. A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003. 70, 519-553.

Ce travail a pour objectif d'étudier les effets de la stabilisation thermique de différents dérivés de savons métalliques de l'HT et de l'HTE sur du PVC plastifié par un dérivé des phtalates et de comparer le comportement des formulations à base des stabilisants thermiques préparés.

L'étude des propriétés thermiques des savons métalliques de l'HTE a permis de conclure à leur stabilité.

Ainsi l'analyse thermogravimétrique a montré que (les savons métalliques préparés) sont stables dans le rang de température de mise en œuvre du polymère (PVC). D'après les valeurs de début de dégradation (t_{d1}), les différents savons peuvent être classés selon l'ordre décroissant suivant : Pb-HTE > Ba-HTE > Cd-HTE > Zn-HTE.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage a montré que la décomposition des savons métallique de plomb et de barium est supérieure à celle du savon de zinc et de cadmium.

L'étude des films de PVC a permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

L'analyse de la coloration a montrée que les meilleurs effets de stabilisation de la couleur ont été observés dans le cas de la formulation à base de savon métallique de plomb.

Les stabilités thermiques résiduelles des formulations à base de savons métalliques de l'HTE sont supérieures à celles des formulations à base de l'HT. Les formulations vieilles ont donné des stabilités thermiques résiduelles inférieures à celles des formulations témoins.

Les spectres IRTF obtenus pour le PVC stabilisé avec les savons métalliques (Ba, Zn, Pb et Cd) de l'HT sont similaires aux spectres du PVC stabilisé par les savons métalliques de l'HTE.

Toutes les formulations témoins ou vieillis artificiellement, ont montré que les films à base de l'HT ont donné des dégagements d'HCl supérieurs à ceux des films à base de l'HTE.

Les spectres IRTF du PVC stabilisé par les savons métalliques de l'HTE ont montré l'apparition de la bande des doubles liaisons à 1690 cm^{-1} dans les formulations vieilles surtout la formulation (PVC/Zn-HTE). ; ces doubles liaisons correspondent à des séquences polyinsaturées (polyènes) courtes absorbant en dessous de 300 nm que ce soit pour les formulations témoins ou vieilles et comportant un nombre de doubles liaisons conjuguées inférieur ou égal à 4 comme l'a montré.

L'analyse par spectroscopie UV-visible. Ces résultats montrent que les savons métalliques de l'HTE stabilisent le PVC contre la dégradation thermique en substituant les atomes de chlores allyliques du PVC ce qui a pour effet de limiter la déshydrochloruration en chaîne du polymère et en captant d'HCl ce qui a pour effet de limiter son effet catalytique sur la dégradation

La chromatographie d'exclusion stérique a donné des courbes de distribution gaussiennes pour toutes les formulations étudiées et les masses moléculaires moyennes en nombre des formulations vieilles sont supérieures à celles des témoins. L'indice de polydispersité a montré que les échantillons ne sont pas parfaitement isomoléculaires.

L'étude mécanique a montré que la diminution du module d'élasticité s'accompagne de l'augmentation des valeurs de la tangente delta ($\tan \delta$).

l'apparition de la température de transition vitreuse (T_g) dans toutes les formulations, sous forme d'un pic exothermique dans le rang (20-50)°C indique la mobilité des chaînes dans toutes les formulations surtout celle à base de savon de plomb de l'HTE, donc le comportement est ductil.

Les températures de transitions vitreuses des formulations stabilisées par les savons métalliques de l'HTE surtout la formulation (PVC/Pb-HTE) sont inférieures à celles des formulations stabilisées par les savons métalliques de l'HT. La température de transition vitreuse augmente lorsque la fréquence augmente dans les différentes formulations.

L'analyse de l'évolution du module dynamique a indiqué que les matériaux étudiés ont une structure de gel très élastique. Le module G' est supérieur à G'' , ce qui ne correspond pas à l'écoulement du matériau.

L'efficacité du stabilisant à base de savon de plomb de l'HTE se traduit par l'augmentation de G' et G'' par rapport à l'HT.

La diminution de la viscosité après un certain temps dans toutes les formulations indique que les matériaux coulent en fonction du temps et la décroissance a été rapide surtout dans la formulation PVC/Zn-HTE.

La rhéologie statique a permis de montrer que la tension de cisaillement augmente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement dans le cas de toutes les formulations de PVC stabilisées avec des savons métalliques de l'HT et de l'HTE. Toutes les formulations préparées stabilisées par l'HT ou par l'HTE exhibent un comportement pseudoplastique.

L'analyse thermogravimétrique a montré que les savons métalliques de l'HTE sont efficaces dans la stabilisation du PVC contre la dégradation thermique. Les stabilités thermiques résiduelles des formulations à base des savons métalliques de l'HTE sont supérieures à celles des formulations à base de l'HT. Les stabilités thermiques résiduelles des différentes formulations ont pu être classées selon l'ordre décroissant suivant :

Pb-HTE > Ba-HTE > Cd-HTE > HTE > Zn-HTE.

Pb-HT > Ba-HT > Cd-HT > HT > Zn-HT.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage a montré que le signal de transition vitreuse pour les différentes formulations est très faible par rapport au signal du PVC seul parce que les plastifiants augmentent la mobilité moléculaire des matériaux et la T_g se déplace vers les températures les plus basses.

Comme perspectives à ce travail, il est recommandé d'approfondir l'étude en se focalisant surtout sur le savon Zn-HTE à cause des restrictions imposées aux stabilisants thermiques à base de métaux lourds et en réalisant la mise en œuvre des formulations étudiées dans un mélangeur interne afin d'avoir une meilleure dispersion des additifs et une meilleure homogénéité des mélanges. Il est aussi recommandé de tester les performances du savon Zn-HTE avec d'autres polymères chlorés.

Echantillons	Témoins	Vieillis à 100°C			
		1 Jour	2 Jours	3 Jours	7 Jours
PVC/HT					
PVC/HTE					
PVC/Ba-HT					
PVC/Ba-HTE					
PVC/Zn-HT					
PVC/Zn-HTE					
PVC/Pb-HT					
PVC/Pb-HTE					
PVC/Cd-HT					
PVC/Cd-HTE					

Figure 1 : Variation du degré de coloration des formulations à base de savon savons métalliques de l'HTE en fonction du temps.

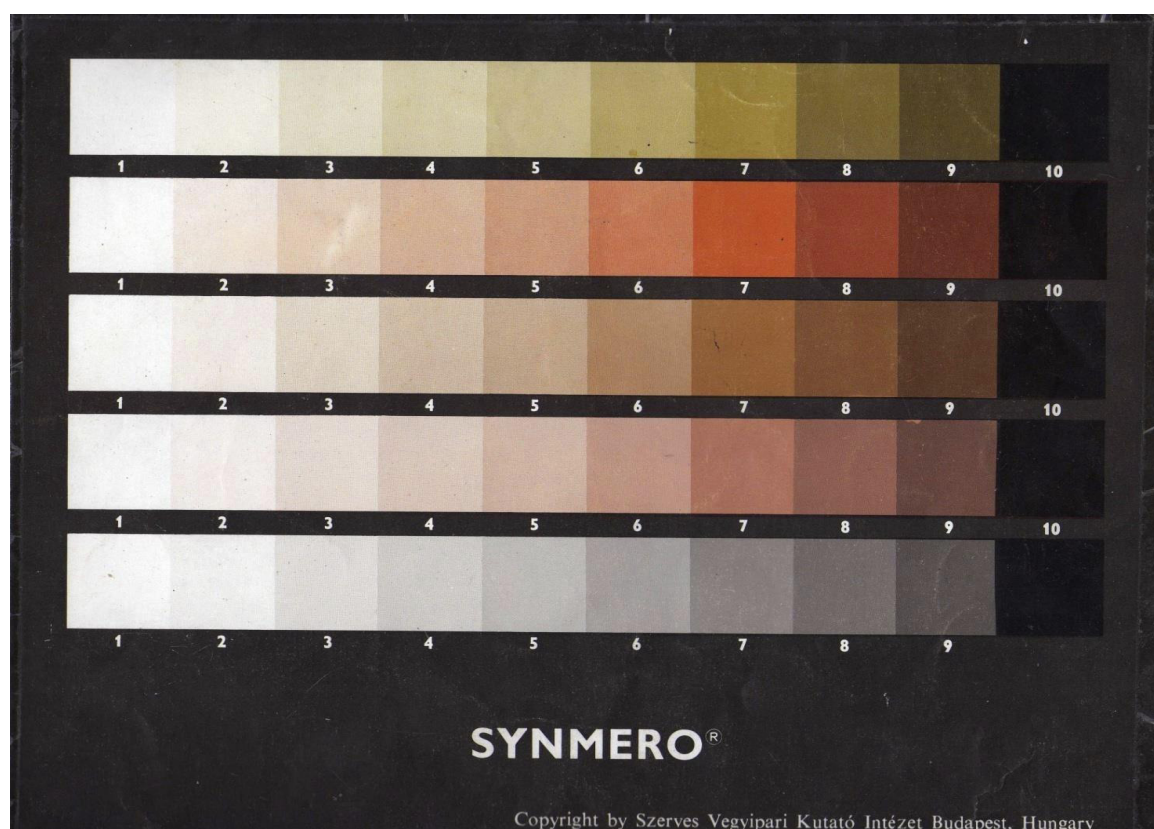


Figure 2 : Echelle Synmero.

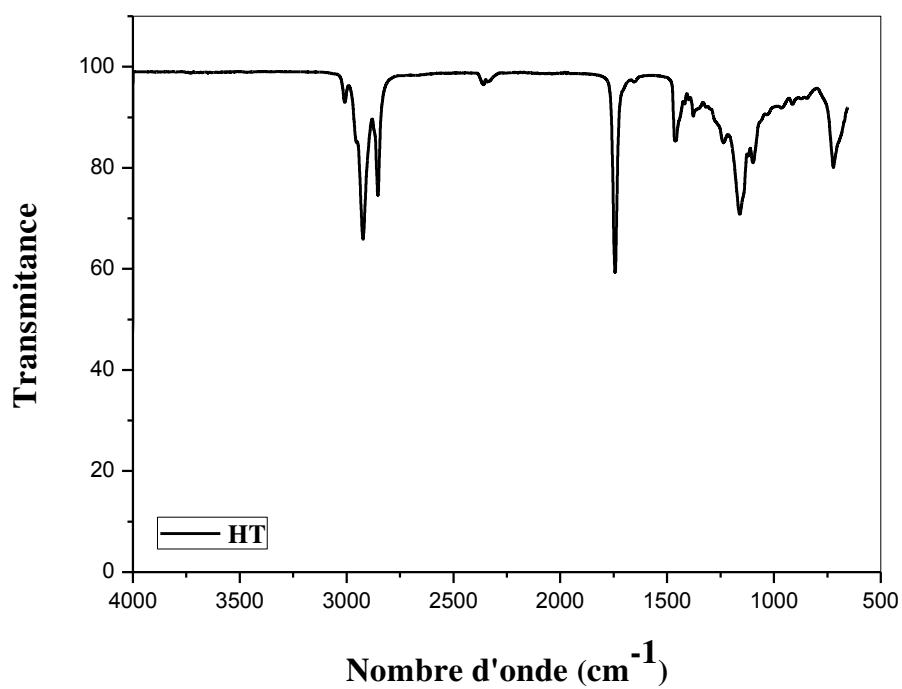


Figure 1 : Spectre infrarouge de l'HT.

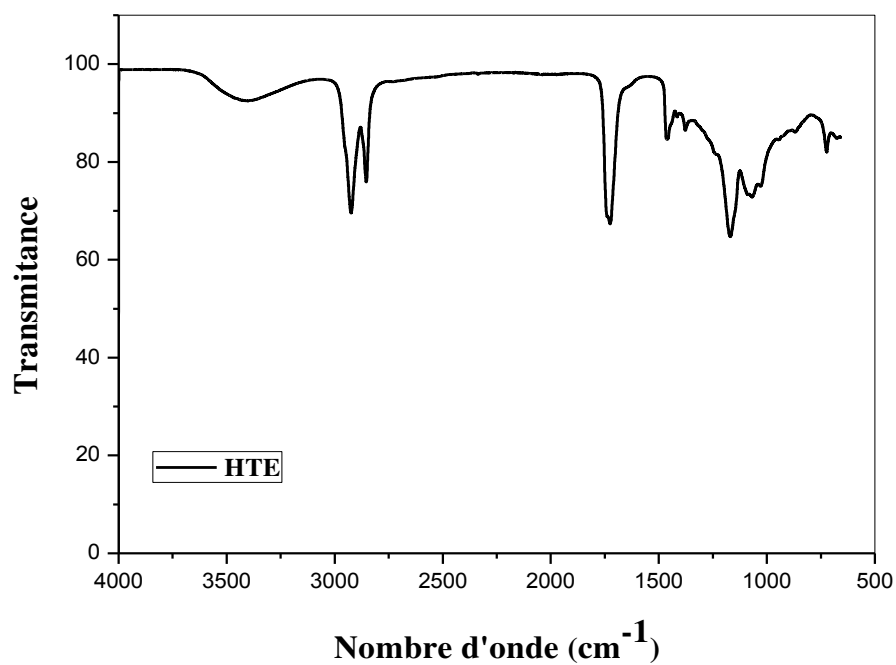


Figure 2 : Spectre infrarouge de l'HTE.

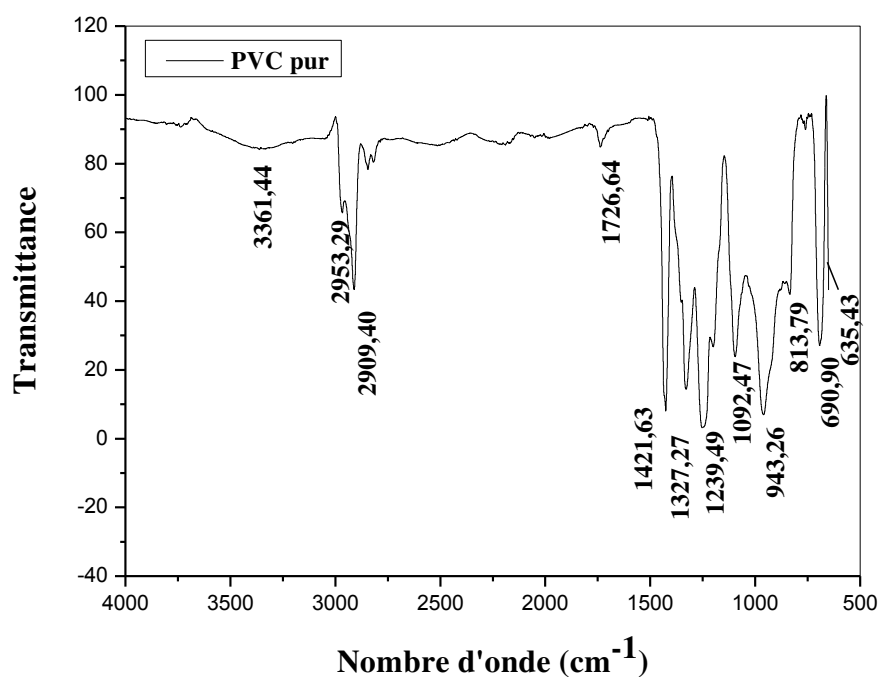


Figure 3 : Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle.

Tableau 1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du dioctyle phtalate [17]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2937-2863	Elongation de -C-H
1730	COO (ester)
1468-1384	CH (CH ₃ , CH ₂)
1275	Elongation de -C-O
1126	Elongation de -C-O
958	Déformation -CH=CH ₂
745	Déformation (CH ₂) _n , n > 4

Tableau 2: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [17]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2922	Elongation de -C-H
2853	Elongation de -C-H
1705	Elongation de C=O (acide dimère)
1467	Déformation de (C-O, O-H)
1299	-C-O, -CH ₂ -
938	Déformation de O-H
725	Déformation (CH ₂) _n , n > 4

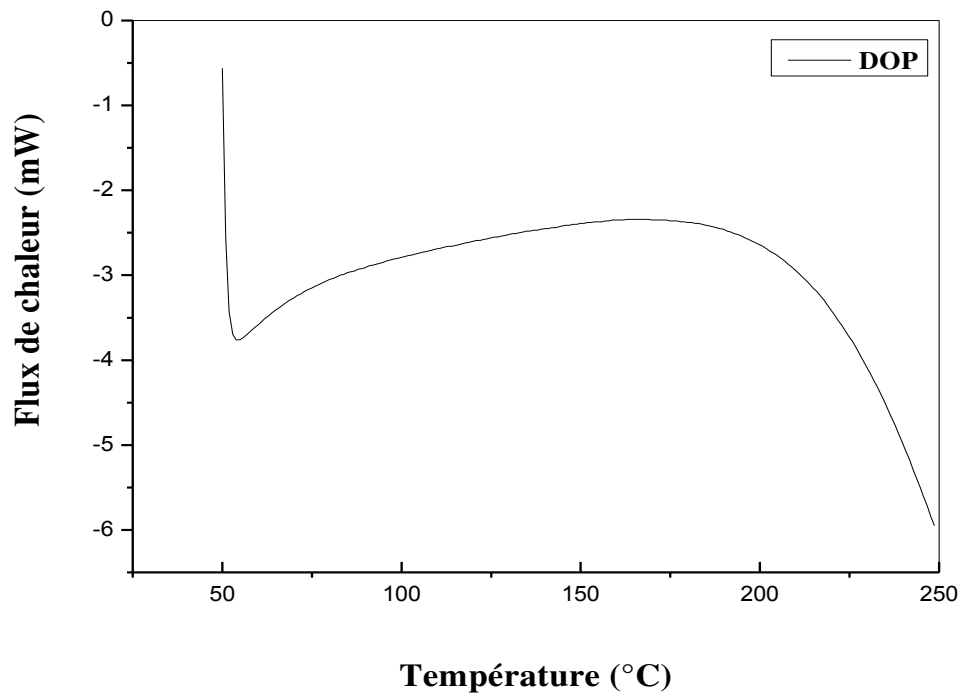


Figure 1: Thermogramme du DOP.

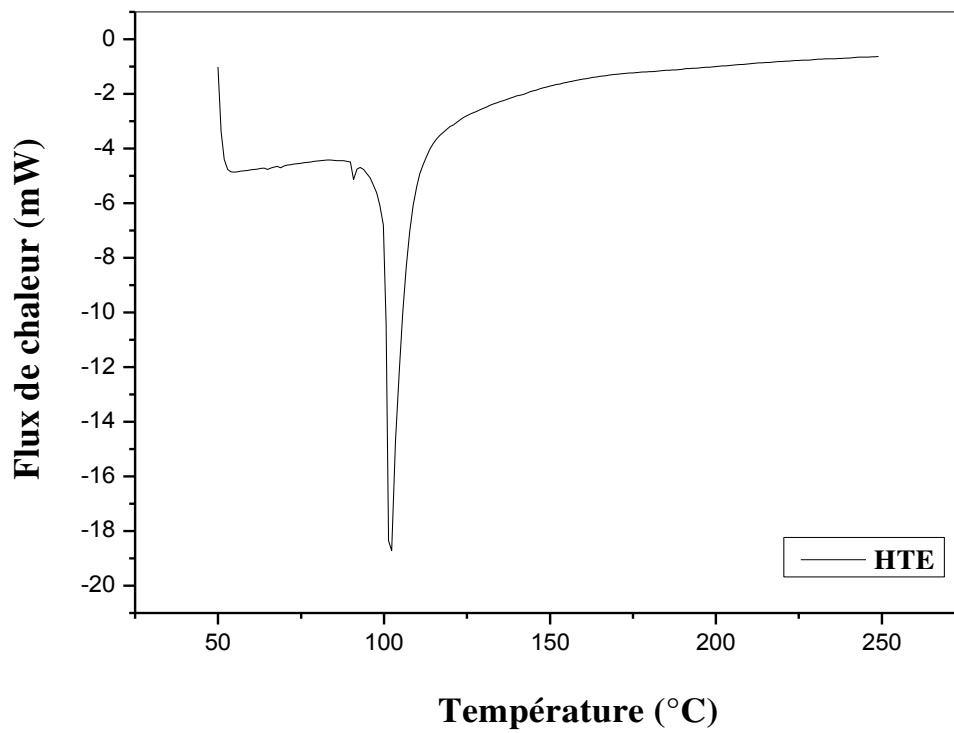


Figure 2: Thermogramme de l'HTE.

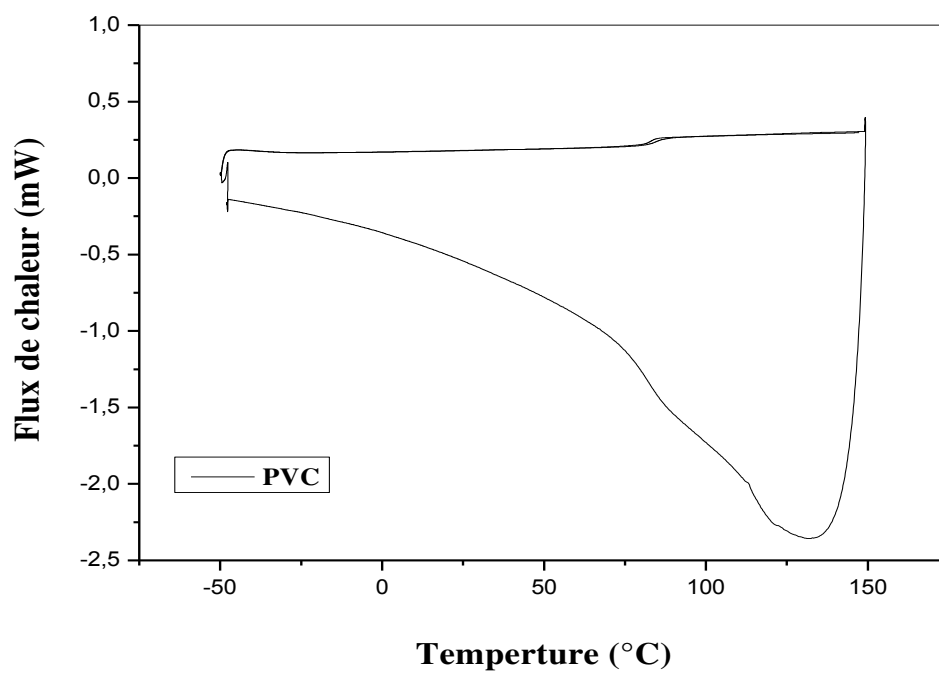


Figure 3 : Thermogramme du PVC.

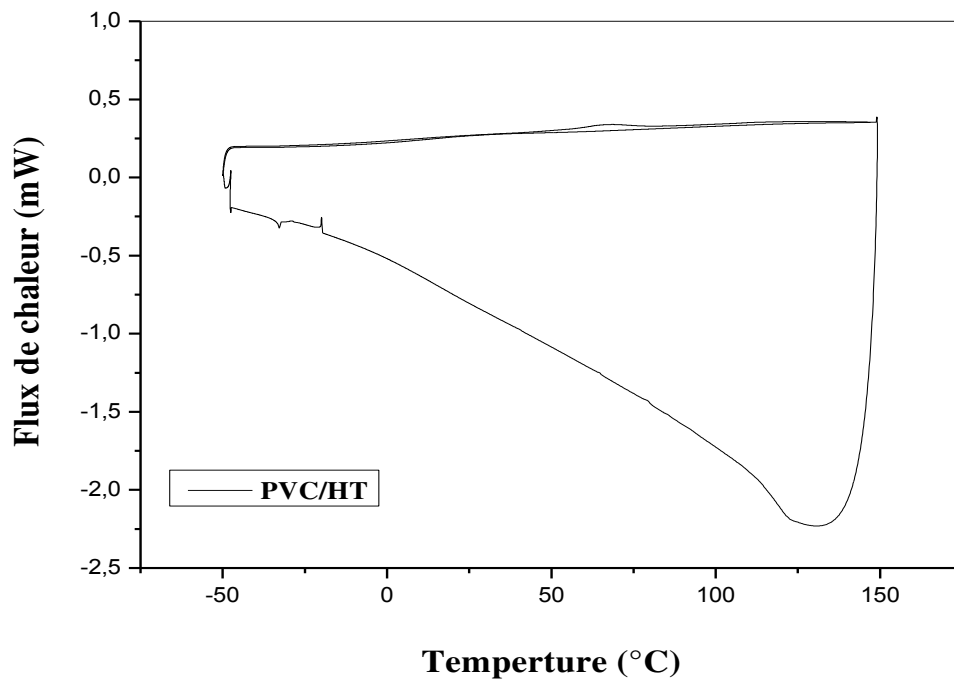


Figure 4 : Thermogramme du PVC/HT.

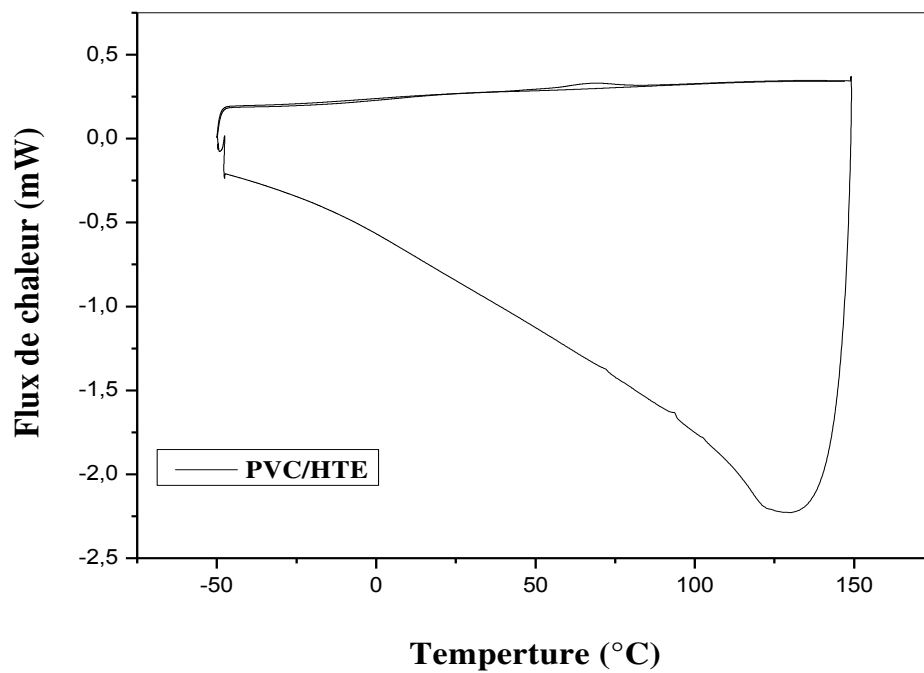


Figure 5: Thermogramme du PVC/HTE.

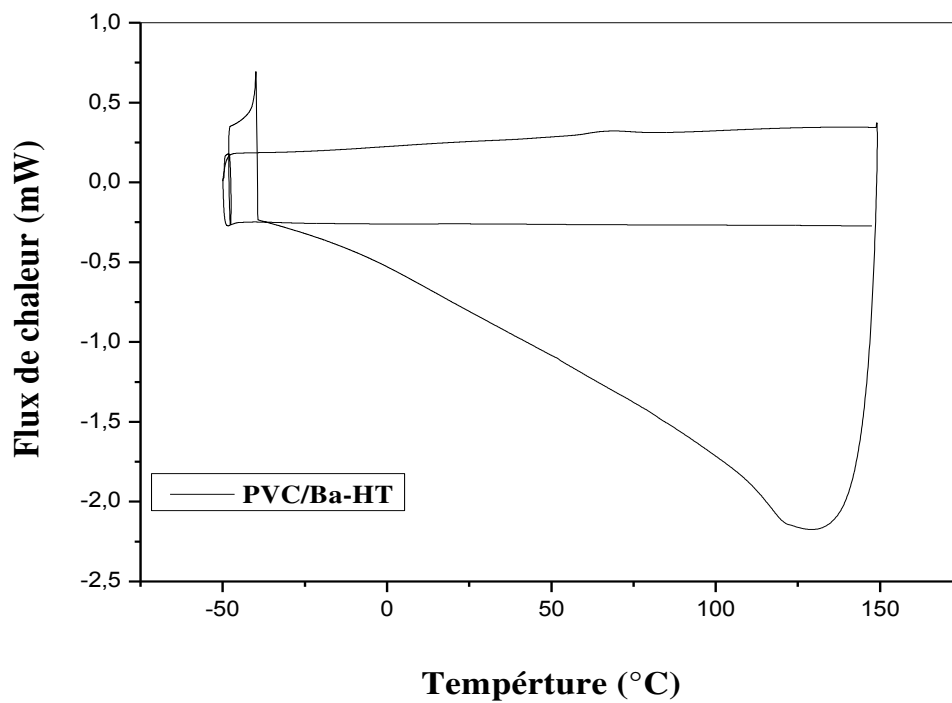


Figure 6: Thermogramme du PVC/Ba-HT.

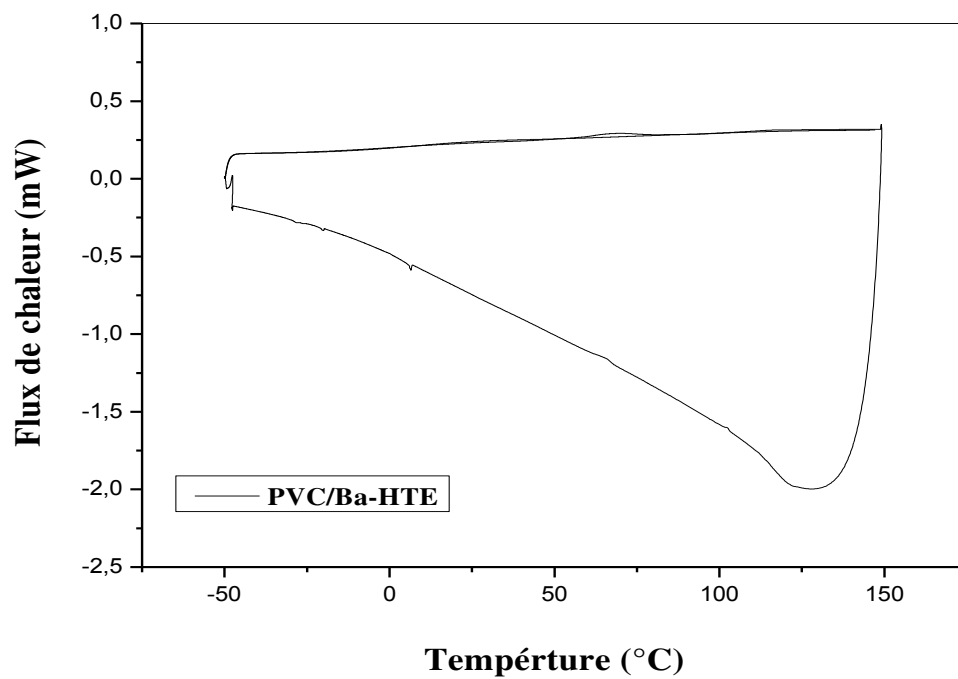


Figure 7: Thermogramme du PVC/Ba-HTE.

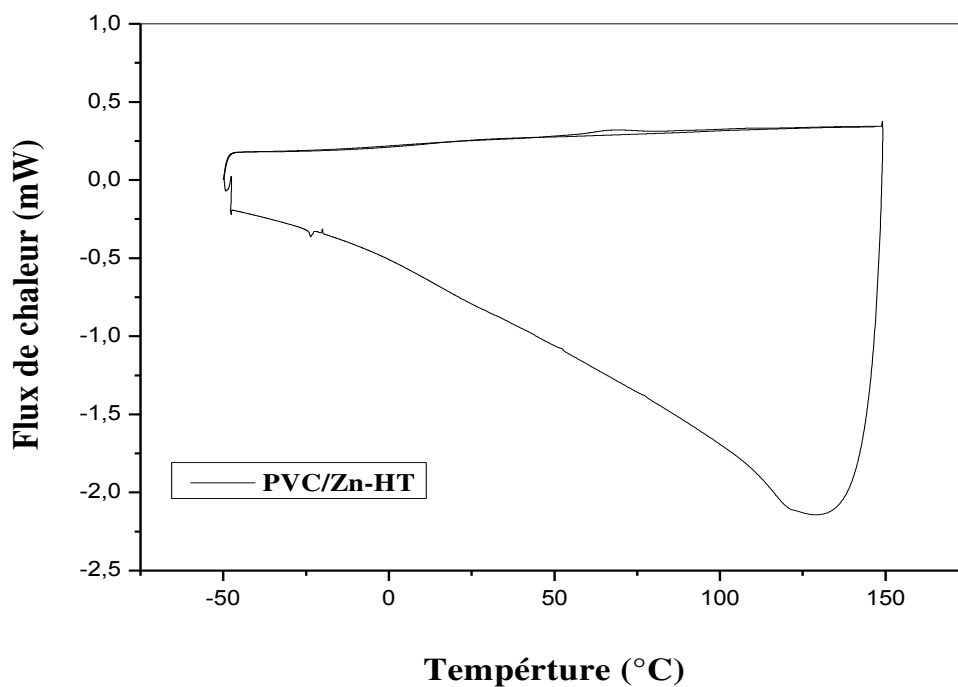


Figure 8: Thermogramme du PVC/Zn-HT.

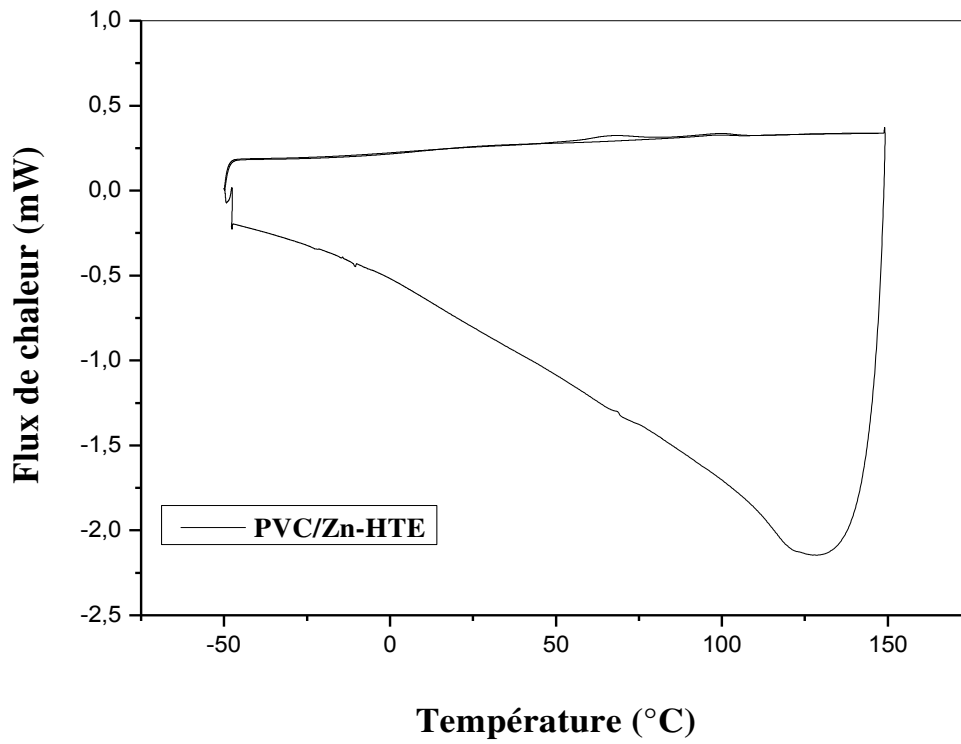


Figure 9: Thermogramme du PVC/Zn-HTE.

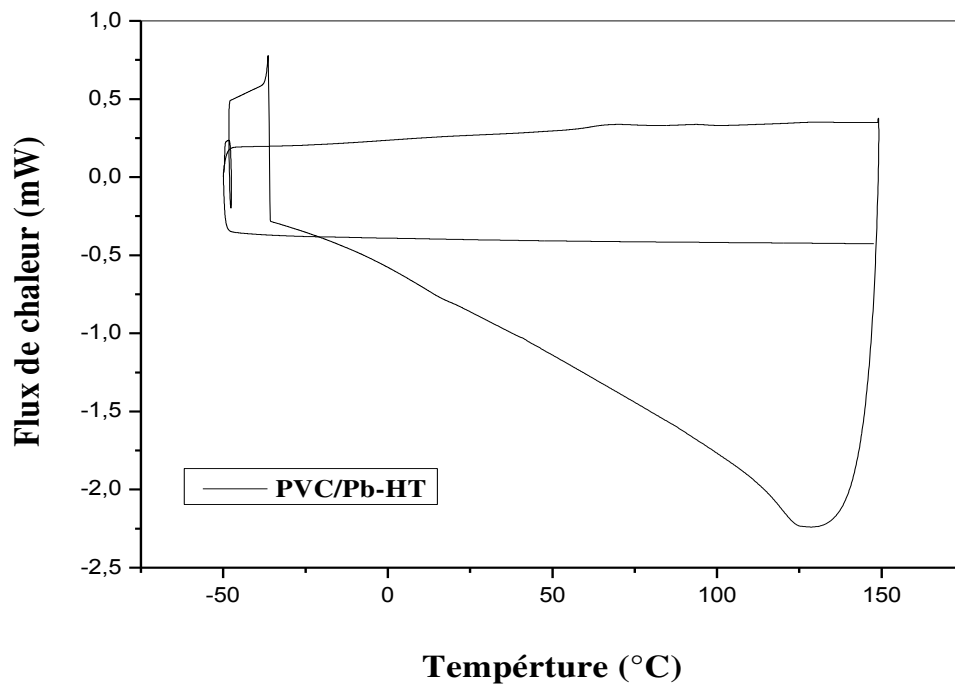


Figure 10: Thermogramme du PVC/Zn-HT.

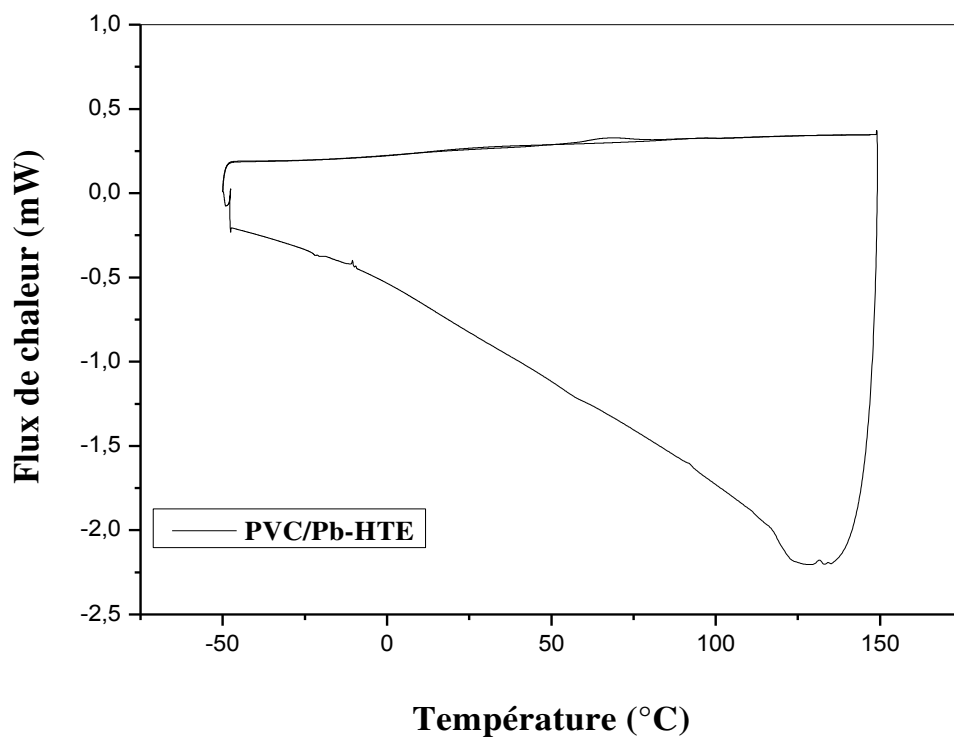


Figure 11: Thermogramme du PVC/Pb-HTE.

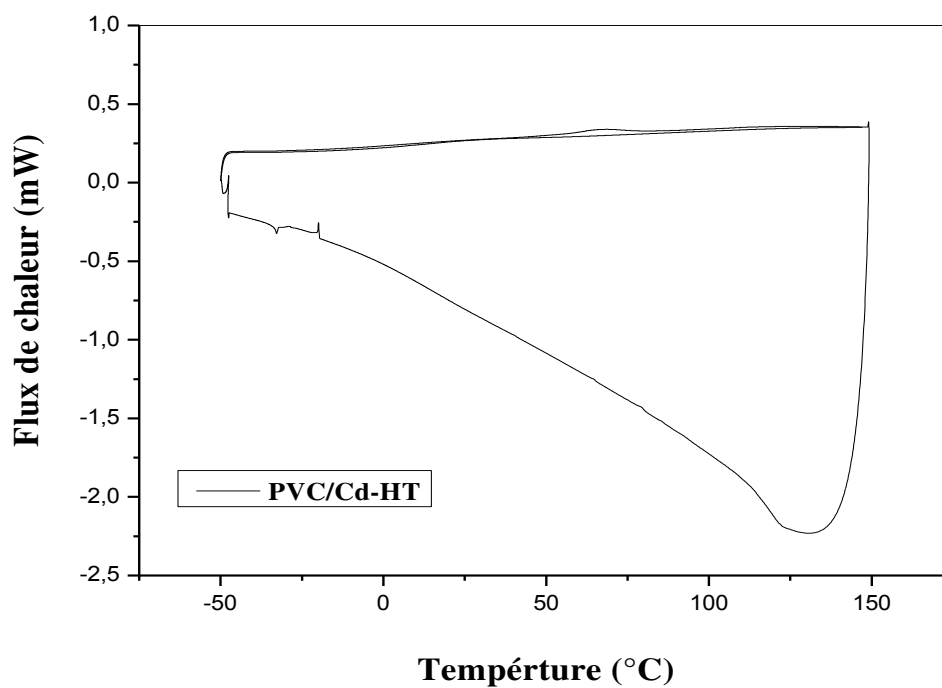


Figure 12: Thermogramme du PVC/Cd-HT.

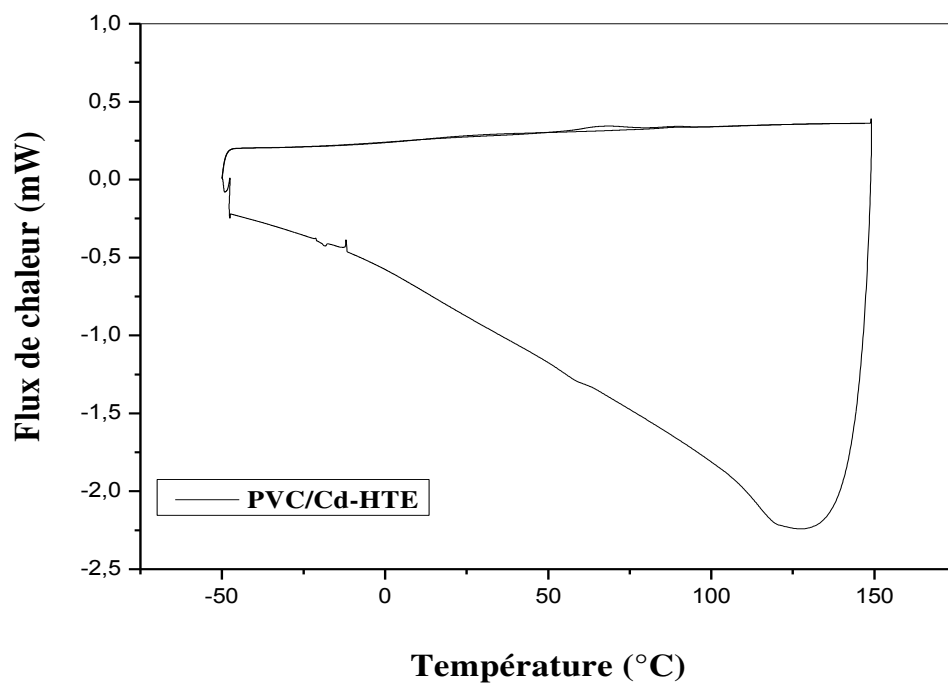


Figure 13: Thermogramme du PVC/Cd-HTE.

Tableau 1 : Variation de la tension de cisaillement (τ) et la viscosité apparente (μ) des différentes formulations de PVC à base de HT et de HTE en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$), à T = 180°C.

T=180°C					
PVC-HT			PVC-HTE		
$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	92.000	1.006	91.449	120.000	1.312
137.174	112.000	0.816	137.174	145.000	1.057
182.898	127.000	0.694	182.898	165.000	0.902
228.623	139.000	0.607	228.623	185.000	0.809
274.348	155.000	0.564	274.348	205.000	0.747
320.073	169.000	0.528	320.073	225.000	0.702
365.797	177.000	0.483	365.797	245.000	0.669
PVC-Ba-HT			PVC/Ba-HTE		
$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	157.000	1.716	91.449	190.000	2.077
137.174	182.000	1.326	137.174	225.000	1.640
182.898	200.000	1.093	182.898	250.000	1.366
228.623	224.000	0.979	228.623	275.000	1.202
274.348	245.000	0.893	274.348	295.000	1.075
320.073	267.000	0.834	320.073	310.000	0.968
365.797	292.000	0.797	365.797	330.000	0.902
PVC/Zn-HT			PVC/Zn-HTE		
$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	180.000	1.968	91.449	180.000	1.968
137.174	204.750	1.492	137.174	210.000	1.530
182.898	225.000	1.230	182.898	237.500	1.298
228.623	247.000	1.080	228.623	265.000	1.159
274.348	264.500	0.964	274.348	280.000	1.020
320.073	285.500	0.891	320.073	298.000	0.931
365.797	297.250	0.812	365.797	312,5	0.854
PVC/Pb-HT			PVC/Pb-HTE		
$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	184.500	2.017	91.449	210.000	2.296
137.174	206,500	1.505	137.174	240.000	1.749
182.898	236.250	1.291	182.898	265.000	1.448
228.623	257,750	1.127	228.623	290.000	1.268
274.348	274,500	1.000	274.348	307.500	1.120
320.073	292.500	0.913	320.073	320.000	0.999
365.797	315.000	0.861	365.797	340.000	0.929
PVC/Cd-HT			PVC/Cd-HTE		
$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	$\dot{\gamma}$ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	168.750	1.845	91.449	175.000	1.913
137.174	200.250	1.459	137.174	210.000	1.530
182.898	221.000	1.208	182.898	235.000	1.284
228.623	249.750	1.092	228.623	260.000	1.137
274.348	268,250	0.977	274.348	280.000	1.020
320.073	287.000	0.896	320.073	295.000	0.921
365.797	303.000	0.828	365.797	310.000	0.847

Tableau 2 : Variation de la tension de cisaillement (τ) et la viscosité apparente (μ) des différentes formulations de PVC à base de HT et de HTE en fonction de la vitesse de cisaillement (γ), à T = 190°C.

T=190°C					
PVC-HT			PVC-HTE		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	72.000	0.787	91.449	73.750	0.806
137.174	83.250	0.606	137.174	85.000	0.619
182.898	93.750	0.512	182.898	98.750	0.539
228.623	103.500	0.452	228.623	110.000	0.481
274.348	114.750	0.418	274.348	121.750	0.443
320.073	123.750	0.386	320.073	135.000	0.421
365.797	135.000	0.369	365.797	145.000	0.396
PVC/Ba-HT			PVC/Ba-HTE		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	78.000	0.852	91.449	105.000	1.148
137.174	94.500	0.688	137.174	130.000	0.947
182.898	10.500	0.576	182.898	145.000	0.792
228.623	121.500	0.531	228.623	163.750	0.716
274.348	135.000	0.490	274.348	185.000	0.674
320.073	144.000	0.449	320.073	205.000	0.640
365.797	152.750	0.417	365.797	225.000	0.615
PVC/Zn-HT			PVC/Zn-HTE		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	82.000	0.896	91.449	90.000	0.984
137.174	104.250	0.759	137.174	110.000	0.801
182.898	118.750	0.649	182.898	125.000	0.683
228.623	132.750	0.580	228.623	140.000	0.612
274.348	147.500	0.537	274.348	153.750	0.560
320.073	158.750	0.495	320.073	165.000	0.515
365.797	170.000	0.464	365.797	180.000	0.492
PVC/Pb-HT			PVC/Pb-HTE		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	119.250	1.304	91.449	125.000	1.366
137.174	139.500	1.016	137.174	150.000	1.093
182.898	166.500	0.910	182.898	175.000	0.956
228.623	182.250	0.797	228.623	190.000	0.831
274.348	202.500	0.738	274.348	210.000	0.765
320.073	213.750	0.667	320.073	224.500	0.701
365.797	229.500	0.627	365.797	240.000	0.656
PVC/Cd-HT			PVC/Cd-HTE		
γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)	γ (Sec ⁻¹)	τ (MPa)	μ (MPa.Sec)
91.449	83.250	0.910	91.449	92.500	1.011
137.174	98.500	0.718	137.174	115.000	0.838
182.898	110.500	0.604	182.898	130.000	0.710
228.623	127.250	0.556	228.623	150.000	0.656
274.348	142.250	0.518	274.348	165.000	0.601
320.073	154.000	0.481	320.073	180.000	0.562
365.797	162.000	0.442	365.797	195.000	0.533

RESUME

L'objectif de ce travail est de préparer des savons métalliques de barium, de zinc, de plomb et de cadmium à partir de l'huile de tournesol et de l'huile de tournesol époxydée et de les utiliser comme nouveaux stabilisants thermiques du poly (chlorure de vinyle) (PVC). Pour cela, des formulations stabilisées avec des savons métalliques (Ba, Zn, Pb et Cd) de l'huile de tournesol (HT) et de l'huile de tournesol époxydée (HTE) ont été préparées. Ces mêmes formulations ont été exposées à un vieillissement artificiel durant (1, 2, 3 et 7) à T = 100°C. Ces différentes formulations ont été caractérisées par l'évolution de la coloration, la stabilité thermique résiduelle, les modifications structurales par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et UV-visible, les propriétés rhéologiques en régime statique, l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats ont montré que les stabilités thermiques résiduelles des formulations à base des savons métalliques de l'HTE sont supérieures à celles des formulations à base de l'HT. De plus, les stabilités thermiques résiduelles des différentes formulations peuvent être classées selon l'ordre décroissant suivant :

Pb(HTE)>Ba(HTE)>Cd(HTE)>(HTE)>Zn(HTE).

Pb(HT)>Ba(HT)>Cd(HT)>(HT)>Zn(HT).

L'analyse thermogravimétrique a montré que les savons métalliques de l'HTE sont efficaces dans la stabilisation du PVC contre la dégradation thermique, d'une part, et le même ordre de classement a été obtenu, d'autre part.

Mots clés : PVC, dégradation, stabilisation thermique, vieillissement artificiel, savons métalliques, huile de tournesol époxydée.

ABSTRACT

The aim of this work is to prepare barium, zinc, lead and cadmium based metal soaps from of sunflower oil and epoxidized sunflower oil to be used as new thermal stabilizers for poly (vinyl chloride) (PVC). For that purpose, stabilized formulations with Ba, Zn, Pb and Cd metal soaps of sunflower oil (SO) and epoxidized sunflower oil (ESO) were prepared. Other samples of the same formulations were exposed to artificial aging during (1, 2, 3 and 7) days at T = 100 °C. These different samples have been characterized by evolution of the coloration the residual thermal stability, the structural modifications by Fourier transform and UV-visible spectroscopy, the static rheological properties, Differential scanning calorimetry (DSC) and by the thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the residual thermal stabilities of ESO metal soap based formulations were higher than those SO based. In addition, residual thermal stabilities of the various formulations could be listed according to the following decreasing order:

Pb-ESO > Ba-ESO > Cd-ESO > ESO > Zn-ESO.

Pb-SO > Ba-SO > Cd-SO > SO > Zn-SO.

Thermogravimetric analysis showed that ESO metal soaps were efficient in stabilizing PVC against thermal degradation, and the same order was also obtained.

Keywords: PVC, degradation, thermal stabilization, artificial ageing aging, metal soap, epoxidized sunflower oil.

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو تحضير صابون معدني يحتوي على الباريوم ، الزنك ، الرصاص والكاديوم من خلال زيت عباد الشمس وزيت عباد الشمس المؤكسد جسرًا واستخدامه كمثبتات حرارية جديدة للبولي (كلوريد الفينيل) (PVC). لهذا الغرض، تم تحضير التركيبات المستقرة مع الصابون المعدني Ba، Zn، Pb، Cd لزيت عباد الشمس (HT) وزيت عباد الشمس المؤكسد جسرًا (HTE). تم تعريض عينات أخرى لها نفس الخصائص لعوامل اصطناعية لمدة (1، 2، 3 و 7) أيام تحت درجة حرارة 100 درجة مئوية. مختلف العينات تم تتبعها بدراسة تغير اللون، الاستقرار الحراري، التعديلات الهيكلية باستعمال وسائل التحليل الطيفي (IRTF) وفوق البنفسجية- المرئي (UV-visible)، الخصائص الريولوجية، المسعر التفاضلي للمسح الضوئي (DSC) والتحليل الحراري (ATG). نفذت واختبرت بتقنية الثبات الحراري المتبقي وتحليل قياس الحرارة (TGA). النتائج اظهرت ان الثبات الحراري المتبقي للتركيبات المتكونة من الصابون المعدني ل(HTE) كانت اعلى من التركيبات المتكونة من HT. بالإضافة الى ذلك يمكن سرد الثبات الحراري المتبقي للتركيبات المختلفة وفقا للترتيب التناقصي التالي :

Zn-HTE < HTE < Cd-HTE < Ba-HTE < Pb-HTE

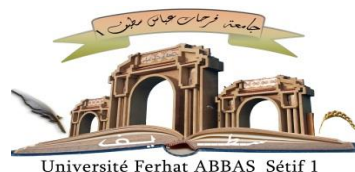
.Zn-HT < HT < Cd-HT < Ba-HT < Pb-HT

كلمات مفتاحية: البولي كلوريد الفينيل، التلف، الثبات الحراري، التزمين الصناعي، صابون معدني، زيت عباد الشمس المؤكسد جسرًا.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SÉTIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie des Polymères

Par

M^{elle} : CHELIL Ouassila

THÈME

**Préparation de savons métalliques de l'huile de tournesol
époxydée et applications comme stabilisants thermiques
des polymères chlorés**

Soutenue le 18 / 02 / 2019 devant le Jury:

HADDAOUI Nacereddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BELHANECHÉ-BENSEMRA Naima	Professeur	ENP. El Harrache-Alger	Encadreur
BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Encadreur
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Univ. A. M de Béjaia	Examinateur
BOUKERROU Amar	Professeur	Univ. A. M de Béjaia	Examinateur
DOUBI Abdelmalek	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinateur