

N° Ordre/FSI/UMBB/2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES



Faculté des sciences de l'ingénieur

Mémoire de Master

Présenté par :

AKBACHE Salaheddine

TAYEB Imadeddine

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :

Filière : Génie des procédés

Option : Matériaux polymères

***L'effet du taux de dioxyde de titane (TiO_2) sur
une formulation de PVC***

Devant le jury composé de :

M ^r AKSAS	Hamouche	M.C.A	UMBB	President
M ^{me} BELLOUL	Nabila	M.C.B	UMBB	Examinatrice
M ^r Kouini	Benalia	M.C.A	UMBB	Examineur
M ^{me} BOUMERDASSI	Karima	M.C.B	UMBB	Promotrice

Année Universitaire 2016/2017

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier le bon Dieu pour nous avoir donné le courage et la santé à finaliser ce travail.

Nous tenons à présenter nos sincères remerciements et notre gratitude à l'égard de Madame K.BOUMERDASSI notre promotrice pour sa disponibilité, son aide précieuse, son soutien tout au long de ce travail et ses conseils qui nous ont été très utiles.

Nous remercions également tous les membres du jury qui ont examiné ce travail avec bienveillance, Mr H.AKSAS pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury, Monsieur B.KOUINI et Madame N.BELLOUL, qui ont eu l'amabilité de juger ce modeste travail.

Un grand merci au groupe K-plast. En particulier Melle A.BENDRIS travailler avec vous était une grande expérience scientifique e et humaine soyez assurer de notre reconnaissance et de notre profonde considération.

Nous remercions également l'ensemble du personnel du laboratoire polymère, Sétif. En particulier I.MAIOUFI pour son aide précieuse.

Merci à Melle Z.TOUATI du laboratoire de recherche de et chimie appliqué et génie chimique de l'université de Tizi- Ouzou pour son aide

Merci à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à:

Mes très chers grands parents pour leur présence et les nombreux sacrifices qu'ils ont toujours faits pour me permettre d'aller au bout de mes projets. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

Mes cousins

Yasser, Adib et Walid Je vous 'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

A tous les membres de la famille, Akbach petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection

Mes amis

*Ali, zaki, Imed, Oussama, Salah, Yasser, Chaouki, Abdelkarim, Akram
. Bourhane, Adel, ., Sofiae, Ramzi, Mohamed, Fares, Fethi, Yahia, Roza
. Amina, Nedjema*

Hanane, Somia, Amel, En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Toute la promotion matériaux polymères 2016|2017.

Saleh eddine

Dédicace

Tout simplement que Je dédie cette thèse ...

A la mémoire de mes grands-parents

A ma très chère mère

Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher père

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je te porte, ni la profonde gratitude que je te témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. J'espère avoir répondu aux espoirs que tu as fondés en moi.

Que ce travail puisse être le résultat de tes efforts et de tes sacrifices et que Dieu tout puissant te garde et te procure santé, bonheur et longue vie.

A mes adorables sœurs et chers frères

Nabila, Rima et la petite Ritadj ainsi qu'à mon frère : Mohammed. Qui ont su me comprendre, m'encourager et me supporter durant toutes mes années d'études.

A toute ma famille

A tous mes amis

Chawki , Sofiane, Zaki Yasser, Dahmane, Oussama, Akram

Krimo ...

Et tous ceux qui me sont chers.

A mon binôme

*Akbache. Salah eddine qui m'a fait confiance tout au long
de ce travail.*

A tous mes collègues du groupe M. POLY15 sans exception.

A tous mes professeurs et maîtres,

Avec tous mes respects et mon éternelle reconnaissance.

MAD EDDINE

SOMMAIRE

	Pages
Dédicace	I
Remerciement	II
Sommaire	III
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1.Introduction.....	3
I.2.Histoire du PVC	3
I.3.Définition du PVC	3
I.4.Structure du PVC	4
I.5.Propriétés du PVC	4
I.5.1.Propriétés physiques	4
I.5.2.Propriétés mécaniques.....	4
I.5.3.Propriétés chimiques.....	5
I.5.3.1.Résistance aux agents chimiques.....	5
I.5.3.2.Tenue à la lumière (Résistance photochimique)	5
I.5.4.Propriétés électriques.....	5
I.5.5.Propriétés thermiques.....	6
I.5.5.1.Comportement au feu	6
I.6.Vieillessement du P.V.C.....	6
I.6.1.Défauts de structure dans le PVC.....	6
I.6.2.Dégradation thermique du P.V.C	6
I.6.2.1.Déshydrochloruration du PVC.....	6
a) Coloration du PVC durant la déshydrochloruration	11

SOMMAIRE

I.6.2.2. Oxydation du PVC.....	12
I.7. La fabrication de la tuyauterie en PVC.....	13
I.7.1. Extrusion des tubes.....	13
a) Extrudeuse double vis	13
I.7.2. Les Principaux additifs utilisés lors de mis œuvre	14
I.7.2.1. Les stabilisants.....	14
I.7.2.2. Les Lubrifiants.....	15
a) Lubrifiants externe.....	15
b) Lubrifiants interne.....	16
I.7.2.3. Les charge.....	16
I.7.2.4. Les pigments.....	16
a) Noires de carbone	16
b) Dioxyde de titane	17

PARTIE 2 : le dioxyde de titane

I- 8. Introduction.....	18
I- 9. Propriétés structurale	19
I- 10. Propriétés du TiO ₂	20
I- 11. Méthodes de synthèse.....	21
I-11-1. Mecanosynthèse et synthèse mécano-chimique.....	21
I-11-2. Méthode sol-gel.....	21
I-11-3. Méthodes hydrothermales et solvothérmale.....	21
I-11- 4. La Chemical Vapor Deposition (CVD).....	22
I-11- 5. Electro-déposition et oxydation directe du titane.....	22
I-11- 6. La Physical Vapor Deposition (PVD).....	22

SOMMAIRE

I-11- 7. La combustion.....	22
I-11- 8. La pyrolyse laser	23
I- 12. Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères :.....	23
I- 13. Applications.....	24

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II .1. Matières utilisée.....	26
II.1.1.Résines.....	26
a) PVC.....	26
II.1.2.Additifs	27
A. Les stabilisants thermiques	27
B. Lubrifiant	27
C. Charge	27
D. Le dioxyde de titane.....	28
II .2. Organigramme de la partie expérimentale.....	29
II.3.Equipements utilisés	30
II.3.1.Mélangeur a deux cylindres.....	30
II.3.2.Broyeur.....	30
II.3.3.Presse manuelle pour éprouvettes	30
II.3.4.Presse manuelle pour films	30
II.3.5.Machine de choc.....	30
II.3.6.Machine de traction.....	30
II.3.7.Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
II.3.8.Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	30
II.4.Préparation des mélanges.....	31
II.5.Préparation des films.....	32

SOMMAIRE

II.6.Préparation des éprouvettes.....	33
II.7.Tests effectués	33
II.7.1.Test de choc.....	33
II.7.2.Essai de traction.....	34
II.7.3.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	36
II.7.3.Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	36
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1.Introduction.....	38
III.2.Résultats et discussions.....	38
III.2.1.Résultat de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	38
III.3. Essais mécaniques.....	42
III.3.1.Test de traction.....	42
III.3.2.La contrainte à la rupture.....	42
III.3.3. Déformation à la rupture.....	45
III.3.4. Module d'élasticité.....	46
III.4.Test de choc (IZOD).....	47
III.5.Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	48
Conclusion.....	51
Perspectives et développement.....	52
Références bibliographiques.....	53
Annexe.....	60

SOMMAIRE

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1 :** Structure de la formule chimique du PVC
- Figure I.2 :** Mécanisme de déshydrochloruration du PVC.
- Figure I.3 :** Perte de HCl de films chauffés à 140°C et 160°C.
- Figure I.4 :** Consommation de stabilisant thermique lors de vieillissements à différentes températures d'une même formulation, dosé par titrage potentiométrique.
- Figure I.5 :** Consommation de stabilisant thermique lors d'un vieillissement à 85°C pour différentes formulations, dosé par titrage potentiométrique.
- Figure I.6 :** Comparaison des spectres UV d'un PVC non dégradé et dégradé thermiquement.
- Figure I.7 :** Mécanisme d'oxydation du PVC.
- Figure I.8 :** Ligne d'extrusion des tubes.
- Figure I.9 :** Utilisation du titane et de ses composés en 1936
- Figure I.10 :** Les principaux domaines d'application du TiO₂
- Figure I.11 :** Phases cristallographiques du TiO₂ (a) rutile, (b) anatase, (c) columbite, (d) baddeleyite et (e) brookite ; Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères, les ions Ti
- Figure I.12 :** Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV
- Figure II.1 :** Protocole expérimental
- Figure II.2 :** Éprouvette de traction
- Figure III.1 :** Spectre infrarouge d'un film de PVC
- Figure III.2 :** Spectre infrarouge de TiO₂
- Figure III.3 :** Superposition des spectres de L'FTIR de formulation F1 (19.5%) de PVC avec une variation de taux de TiO₂.
- Figure III.4 :** Superposition des spectres de L'FTIR de formulation F2 (22.5%) de PVC avec une variation de taux de TiO₂.
- Figure III.5 :** Variation de la contrainte à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO₂

LISTE DES FIGURES

- Figure III.6 :** TiO₂ fin : agrégat de particules micrométriques (MEB)
- Figure III.7 :** TiO₂ ultra-fin: agrégat de particules nanométriques(MEB)
- Figure III.8 :** Images de microscopie électronique à transmission (MET) de particules de TiO₂ pigmentaires
- Figure III.9 :** Variation de déformation à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO₂.
- Figure III.10 :** Evolution du module d'élasticité des différentes formulations à base de PVC rigide en fonction du taux de TiO₂.
- Figure III.11 :** Variation de la résilience au choc en fonction du taux de TiO₂.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :	Propriétés mécaniques du PVC
Tableau I.2 :	Caractéristiques cristallographiques de 5 formes du dioxyde de Titane
Tableau I.3 :	quelques propriétés du TiO ₂
Tableau II.1 :	Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC SHINTECH SE-950).
Tableau II. 2:	Caractéristiques principales du stabilisant à base de plomb.
Tableau II. 3:	Composition chimique de la charge utilisée.
Tableau II. 4:	variation de TiO ₂ en fonction de formulation de pvc (F1 19.5% de CaCO ₃)
Tableau II. 5:	variation de tio2 en fonction de formulation de pvc (F2 22.5% de CaCO ₃)
Tableau III. 1	Valeurs de Tg des formulations F1 de PVC en fonction du taux de TiO ₂
Tableau III. 2	Valeurs de Tg des formulations F2 de PVC en fonction du taux de TiO ₂

INTRODUCTION GENERALE

Parallèlement au développement des nouvelles techniques d'analyses, les dernières décennies ont vu l'explosion de l'utilisation des polymères dans notre environnement et de PVC en particulier. Cette forte croissance a conduit à de nombreuses études sur le comportement de ces nouveaux matériaux entraînant le développement de techniques et méthodes adaptées aux polymères et en particulier aux PVC.

Le PVC est un polymère très présent dans notre vie quotidienne. Il couvre tous les secteurs de l'activité économique. C'est aussi l'un des plus utilisés ces dernières années, avec une consommation mondiale de plus de 35 millions de tonnes, Ceci est dû à l'ensemble de ces propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié [1].

Pour obtenir un produit de haute qualité en PVC il est nécessaire d'ajouter à la résine PVC des adjuvants tels que : les plastifiants, les modificateurs de choc, les stabilisants thermiques, les pigments etc.... Pour accomplir leurs fonctions durant la transformation, chacun de ces additifs doit être uniformément distribué au sein de la matrice de la résine [2].

Les propriétés du produit fini dépendent non seulement de la structure chimique de la résine PVC, de la distribution de sa masse moléculaire relative, mais aussi de la quantité et type d'adjuvants incorporés [3]. Ces additifs sont également responsables de la grande variété qui existe entre les différents produits en PVC au niveau de leurs propriétés (mécanique, thermique, ...).

Le groupe K-PLAST est une entreprise à caractère industriel localisé à la zone industrielle au niveau de la wilaya de Sétif, composé de plusieurs unités à l'échelle nationale, et parmi ces unités celle de Sétif qui consiste à la production des tubes en PVC et PEHD.

Dans le but d'étudier l'effet de dioxyde de titane sur les propriétés thermiques et mécaniques de différentes formulations du PVC, un stage pratique a été effectué au niveau du laboratoire de cette unité (Sétif) pour optimiser la qualité et la pourcentage de dioxyde de titane utilisé.

Le présent mémoire est structuré en trois grandes parties :

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur le PVC et le dioxyde de titane.

INTRODUCTION GENERALE

Le deuxième chapitre rapporte les principales caractéristiques des matières premières utilisées, le protocole expérimental et les techniques d'analyse utilisés.

Le troisième chapitre de ce mémoire comporte l'ensemble des résultats aux quels cette étude a abordé et leurs discussions, suivies par la formulation des principales conclusions.

Le mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives sur le travail entrepris, une liste de références bibliographiques.

CHAPITRE I

Étude bibliographique

I.1. Introduction

Le PVC est une des matières plastiques modernes qui connaît le plus grand succès. Il est utilisé dans notre vie quotidienne pour diverses applications et joue un rôle prépondérant dans la protection de notre santé et dans notre sécurité [4].

I.2. Histoire du PVC

Le chlorure polyvinylique a été accidentellement découvert au moins à deux occasions différentes au 19^{ème} siècle, d'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugen Baumann. Aux deux occasions, le polymère est apparu en tant que flacons intérieurs d'un solide blanc de chlorure de vinyle qui avaient été laissés exposés à la lumière du soleil [5].

En 1912, Fritz Klatte découvre les principes de la fabrication industrielle du PVC. Première application : la protection de l'environnement grâce à l'élimination du chlore.

En 1913, début de la production industrielle de PVC par le procédé en émulsion. En 1914, Klatte dépose le brevet de fabrication du chlorure de vinyle par réaction entre l'acétylène et le chlorure d'hydrogène [6].

En 1926, Waldo Semon de B.F. Goodrich a développé une méthode pour plastifier le PVC en le mélangeant avec de divers additifs. Le résultat était un matériel plus flexible et plus facilement traité qui a bientôt réalisé l'utilisation commerciale répandue [5].

I.3. Définition du PVC

Le polychlorure de vinyle dont le symbole international PVC d'écoule l'appellation anglaise (PVC), est une poudre blanche. Thermoplastiques, inodore, insoluble et inflammable [5]. Composé de carbone d'hydrogène et de chlore, le carbone et l'hydrogène proviennent de pétrole (43%), tandis que le chlore est originaire de sel (57%) [6].

Le PVC, c'est un produit solide très dangereux en raison notamment de ses propriétés cancérigènes [7].

Le PVC utile car il résiste a deux choses que les autres polymères détestent : l'eau et le feu. Du fait de sa résistance à l'eau il est utilisé pour faire des imperméables et des rideaux de douche, et bien sur des tuyaux d'eau. Il résiste au feu parce qu'il contient des atomes de chlore, quand on essaye de brûler le PVC, les atomes de chlore sont relâchés est ils inhibent la combustion [8].

I.4. Structure du PVC

La structure de PVC est une chaîne hydrocarbonée avec un atome de chlore liée alternativement à un atome de carbone sur deux. Le PVC n'est pas totalement amorphe, vu qu'il présente des zones microcristallines basées sur la configuration syndiotactique, dont le taux dépend de la température de polymérisation qui peut atteindre jusqu'à 20% de l'ensemble structural [9]. La formule structurale de base et la suivante [10]:

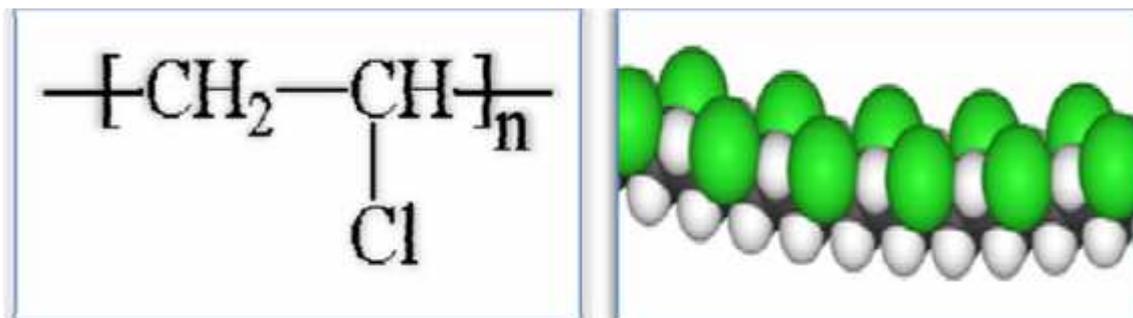


Figure I.1 Structure de la formule chimique du PVC [10].

I.5. Propriétés du PVC

I.5.1. Propriétés physiques

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

La masse volumique du PVC est de l'ordre de 1.38 g.cm^{-3} . Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau. Sa masse moléculaire moyenne du PVC est généralement donnée par la «valeur K». Lorsque la valeur K augmente, la résilience, la stabilité dimensionnelle à chaud et la résistance au fluage augmentent alors que la transformation devient plus difficile [10].

I.5.2. Propriétés mécaniques

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse, il offre une excellente résistance à l'abrasion, mais il est relativement fragile au choc à basse température ($-10 \text{ }^\circ\text{C}$) [10].

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques du PVC [10].

Propriétés	Unité	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g.cm^{-3}	1.38	1.3-1.7
Contrainte à la rupture	MPa	50	10-20
Allongement à la rupture	%	10-50	200 à 500
Résistance à la flexion	MPa	70-80	/
Module de traction	MPa	2400	/
Module de flexion	MPa	2000	/
Résilience	J.m^{-2}	50-200	/
Dureté shore D	/	70-84	20-40

I.5.3. Propriétés chimiques

I.5.3.1. Résistance aux agents chimiques

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

I.5.3.2. Tenue à la lumière (Résistance photochimique) :

Compte tenu des précautions spéciales présent au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présente une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [11].

I.5.4. Propriétés électriques

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence [11].

I.5.5. Propriétés thermiques

- Conductivité thermique : Elle est d'environ $0.2 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.
- Pouvoir calorifique : Il est de 17 KJ.kg^{-1} environ, pour le PVC rigide et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour le poly chlorure de vinyle plastifié [9].

Le poly chlorure de vinyle (PVC) amorphe à une température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80°C [9]. C'est-à-dire à température ambiante il est rigide et qu'au-dessus de 90°C , il est caoutchouc (faible résistance, grande déformation).

I.5.5.1. Comportement au feu

Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto extinguable. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement [8].

I.6. Vieillessement du PVC

I.6.1. Défauts de structure dans le PVC

Le polychlorure de vinyle est un polymère qui devrait être, en théorie, particulièrement résistant à la dégradation thermique du fait de la forte énergie de la liaison carbone-chlore. De nombreux chercheurs ont mis à jour la raison principale de l'instabilité du PVC et il est maintenant bien reconnu par tous qu'elle est due à la présence de défauts de structure qui vont se former principalement pendant l'étape de polymérisation. Dans la plupart des cas, les défauts de structure amènent l'un des chlores de la chaîne carbonée à se retrouver en position labile, prompt à être arraché de la chaîne [11].

I.6.2. Dégradation thermique du PVC

Sous l'effet d'une source énergétique (mécanique, thermique ou lumineuse) ou d'une contrainte thermomécanique, le PVC subit une dégradation profonde, accompagnée d'une coloration caractéristique. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés du PVC décroissent, et devient de plus en plus fendillé et cassant et fini par se désagréger complètement.

I.6.2.1. Déshydrochloruration du PVC

Le premier mécanisme de vieillissement étudié est le phénomène de déshydrochloruration du PVC. Celui-ci est rendu possible malgré la forte énergie de la liaison

carbone-chlore à cause de défauts de structure et prend place principalement pendant l'étape de polymérisation [12].

Ce chlore labile va ainsi pouvoir partir pour former de l'acide chlorhydrique (HCl) et laisser place à une double liaison. Cette réaction se produit suite à un apport d'énergie qui peut provenir d'un effet thermique (échauffement) ou d'une irradiation (par exemple lumineuse ou radioactive).

La déshydrochloruration du PVC est une réaction auto catalytique. En effet la double liaison créée se trouve en alpha d'un atome de chlore, le plaçant en position allylique ce qui le rend instable. L'élimination d'une nouvelle molécule d'HCl va avoir lieu rapidement, donnant lieu à la création d'une nouvelle double liaison (**Figure I.2**). Le caractère auto catalytique de ce mécanisme est attribué à la présence d'HCl libre [13,14].

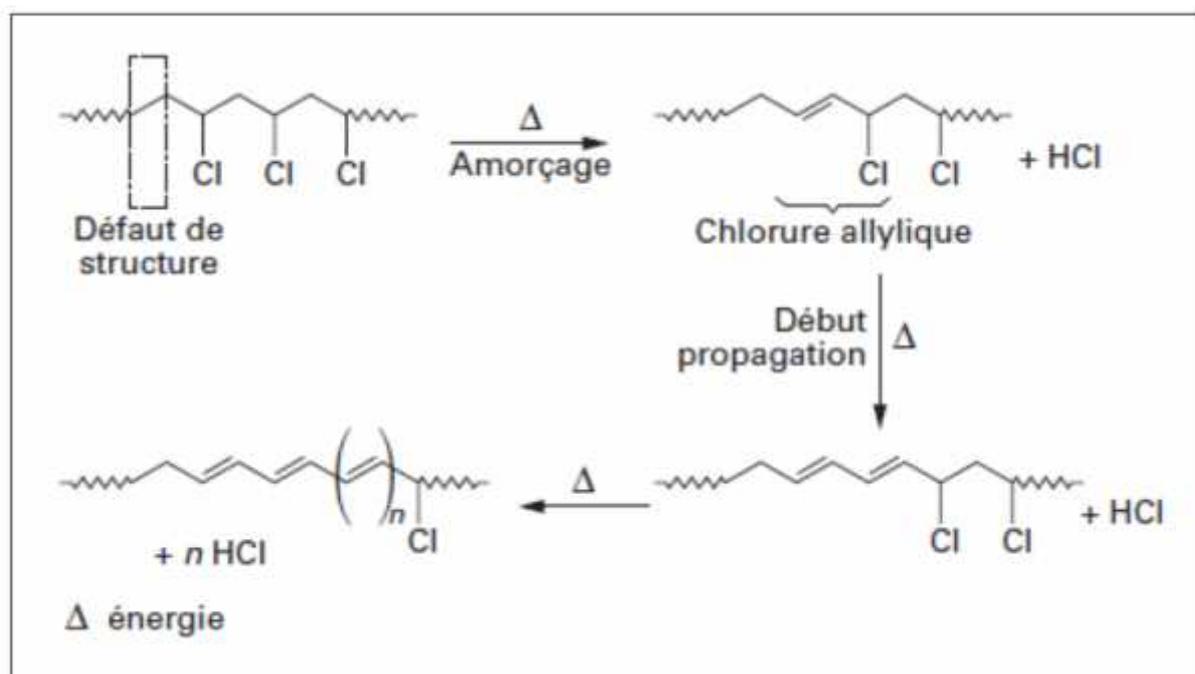


Figure I.2 : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC [16].

Des analyses thermogravimétriques, couplées à un spectromètre infrarouge, confirment que l'acide chlorhydrique fait partie des premiers produits de dégradation du PVC avec les plastifiants [15,16].

L'étude du comportement du PVC en fonction de la température permet d'avoir des précisions sur les mécanismes et les paramètres de la déshydrochloruration. Ce pendant les

valeurs de température seuils ainsi que les énergies d'activation obtenues sont très variables. Cette disparité provient des différents protocoles utilisés lors des expérimentations mais également des différences de formulation des PVC caractérisés. De plus, si la déshydrochloruration est le phénomène de perte de HCl de la chaîne PVC, sa caractérisation et sa détection sont rendues possible de différentes manières. En effet, ce vieillissement conduit aussi bien à la création de doubles liaisons, de produits de réaction avec le stabilisant, phénomènes qui ne sont pas nécessairement obtenus à chaque départ d'une molécule de HCl. Ceci rend donc difficile l'évaluation de l'état de dégradation du matériau.

On peut donc caractériser la déshydrochloruration en mesurant la quantité de HCl qui s'échappe effectivement du PVC ou alors quantifier le stabilisant thermique ayant réagi (par exemple par titrage potentiométrique) [17,18]. Lorsque le matériau en contient. Idéalement ces deux mesures seraient couplées car la libération d'HCl peut avoir lieu même en présence de stabilisant.

Ainsi, on trouve différentes valeurs de températures dans la littérature à partir desquelles la déshydrochloruration se produit. Pour du PVC pur, celles-ci sont relativement proches : à partir de 100°C [19], à partir de 93°C [20].

L'étude de PVC formulés conduit à des valeurs plus dispersées. Des analyses thermogravimétriques, couplées à un détecteur infrarouge, ont montré qu'un PVC formulé soumis à une rampe de température de 5 °K.min⁻¹ ne commence à libérer de l'HCl qu'au-dessus de 200°C [15]. Par ailleurs, des études de vieillissement ont montré que la déshydrochloruration pouvait se produire à des températures plus faibles en maintenant celles-ci pendant des temps plus ou moins longs.

Ainsi, sans stabilisants thermiques, elle peut apparaître en moins de 5h à 160°C et après une quinzaine d'heures à 140°C. La **Figure I.5** montre l'incidence de la température et du stabilisant sur la déshydrochloruration [17]. A une température supérieure à 200°C, la totalité des chlores présents initialement dans un PVC formulé peuvent disparaître en 30 minutes [21].

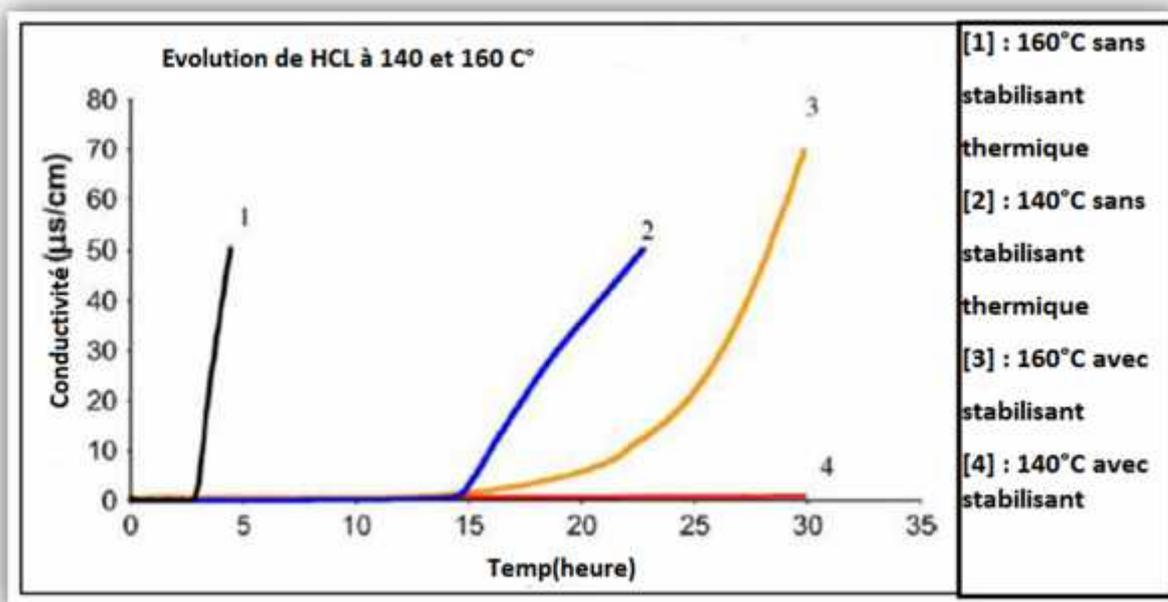


Figure I.3 : Perte de HCl de films chauffés à 140°C et 160°C [21].

Les temps d'induction relevés en fonction des températures appliquées ouvrent quelques questionnements. En effet, il est difficile de savoir s'ils correspondent au temps nécessaire à la consommation totale des stabilisants à la température considérée ou au temps nécessaire avant un emballement de la déshydrochloruration, suite auquel les stabilisants ne sont plus assez efficaces pour capter la totalité des HCl libérés.

La température à laquelle se produit le dégagement de HCl n'est donc pas une donnée fixe et parfaitement définie. Elle est fortement dépendante des paramètres de formulation (notamment de l'efficacité du stabilisant thermique) ainsi que des conditions auxquels est soumis le matériau (température et durée d'exposition). La **Figure I.4** et la **Figure I.5** illustrent ces propos :

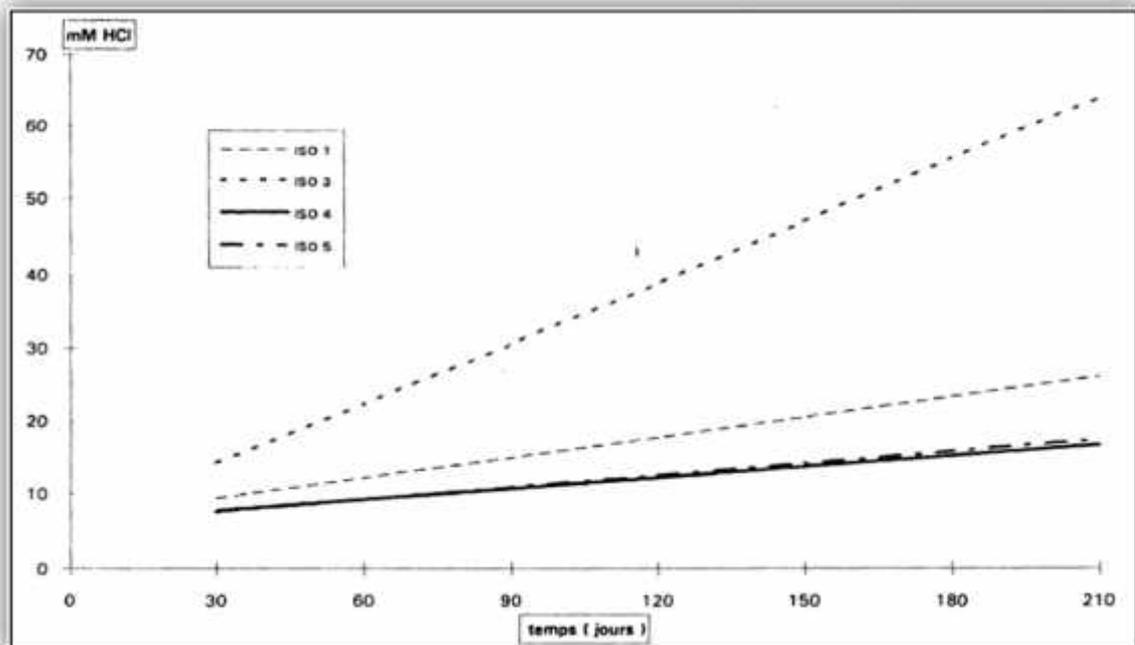
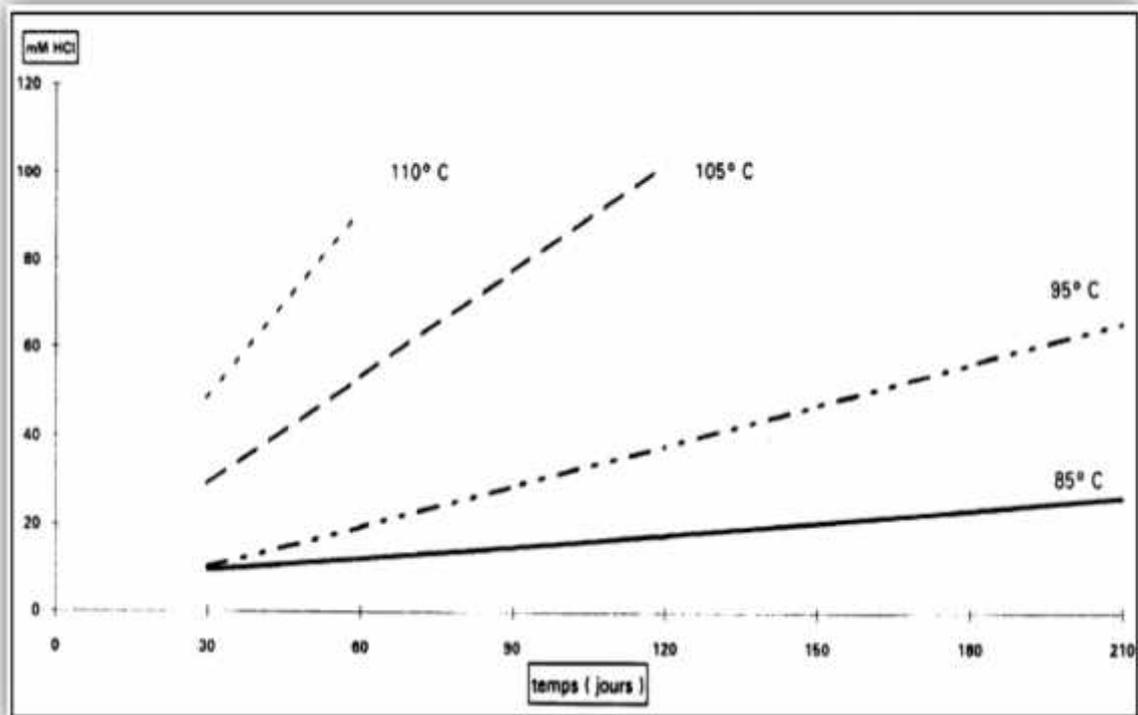


Figure I.4 : Consommation de stabilisant thermique lors de vieillissements à différentes températures d'une même formulation, dosé par titrage potentiométrique [22].

Figure I.5 : Consommation de stabilisant thermique lors d'un vieillissement à 85°C pour différentes formulations, dosé par titrage potentiométrique [22].

Des analyses par spectrométrie UV-visible peuvent également être conduites pour suivre l'apparition des doubles liaisons accompagnant la libération d'HCl dans la résine

La **Figure I.6** donne l'exemple de spectres UV obtenus sur un PVC non dégradé (pas de doubles liaisons conjuguées) et un PVC ayant subi un traitement thermique [23].

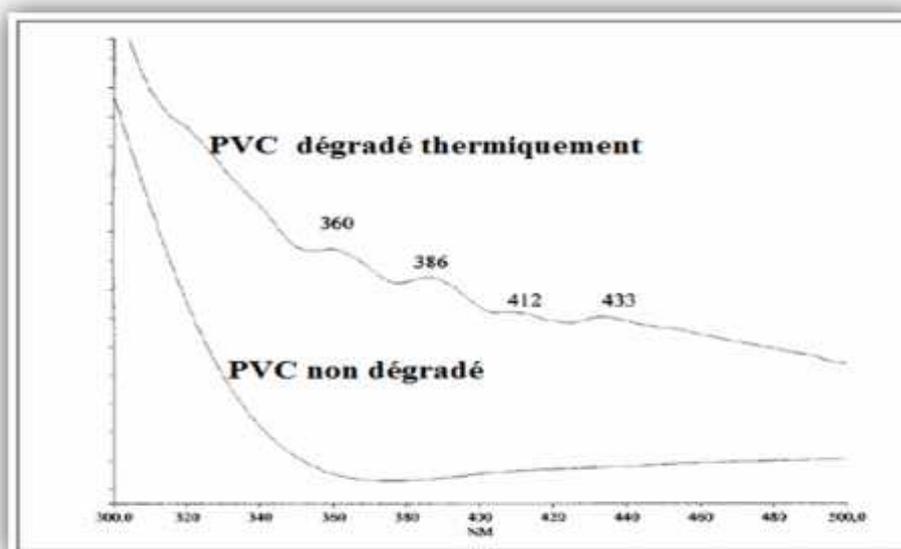
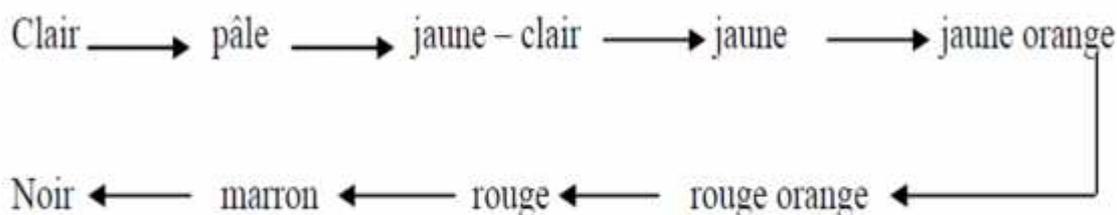


Figure I.6 : Comparaison des spectres UV d'un PVC non dégradé et dégradé thermiquement [23].

a) Coloration du PVC durant la déshydrochloruration

La coloration du PVC, se produit lorsque la longueur de séquences polyéniques conjuguées dépasse cinq unités, et la couleur devient de plus en intense avec l'augmentation du dégagement d'HCl, le changement de la couleur évolue comme suit [24]:



I.6.2.2. Oxydation du PVC

Les défauts de structure présents dans la résine PVC rendent également possible l'apparition de phénomènes d'oxydation du polymère. Contrairement à la déshydrochloruration qui conduit à un dégagement d'acide chlorhydrique et à la formation de doubles liaisons, l'oxydation conduit à des coupures dans la chaîne macromoléculaire et à la constitution de sous-produits d'oxydation.

Pendant la mise en œuvre, la formation de macro-radicaux est responsable de l'apparition de mécanismes de réticulation, entraînant une augmentation de la viscosité du polymère. Quand il s'agit du produit fini, ce phénomène entraîne la perte des propriétés mécaniques originales du matériau.

Il est généralement admis que le mécanisme d'oxydation découle d'une réaction en chaîne (**Figure I.7**). Des radicaux sont générés après une coupure de chaîne homo ou hétérolytique puis la propagation se fait via l'oxygène de l'air [11].

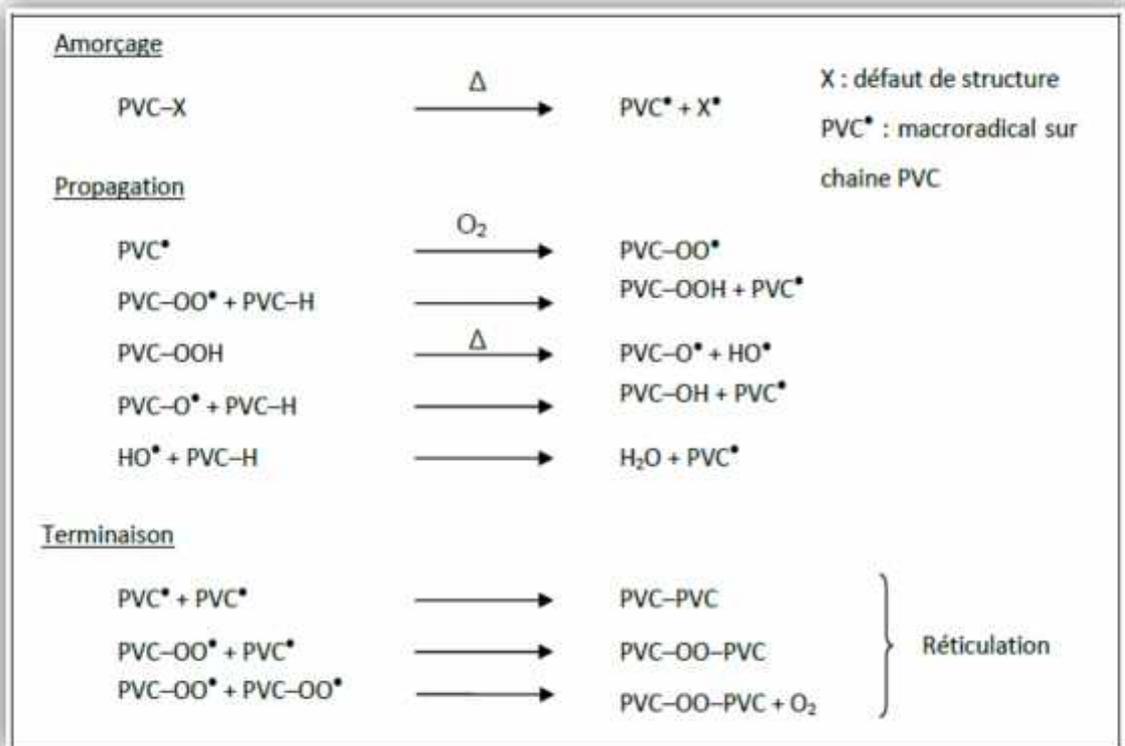


Figure I.7 : Mécanisme d'oxydation du PVC [11].

Si l'oxydation du PVC entraîne, par la présence de radicaux dans le matériau, une accélération du mécanisme de déshydrochloruration, une forte perte d'acide chlorhydrique

n'entraîne pas d'accélération du phénomène d'oxydation. Certains auteurs ont montré que l'oxydation dans l'air reste un phénomène mineur non seulement à température ambiante mais également à des températures comprises entre 160 et 190°C [23, 25,26].

I.7. La fabrication de la tuyauterie en PVC

La matière de base pour la fabrication des tubes doit être de la résine en polychlorure de vinyle non plastifié (PVC – U) à laquelle s'ajoutent les additifs nécessaires à leur fabrication. Aucun de ces additifs ne doit constituer un risque toxique, organoleptique ou microbiologique ni affecter la résistance mécanique à long terme [27].

I.7.1. Extrusion des tubes

L'extrusion consiste à obtenir, à partir de mélanges non plastifiés, se présentant sous forme de poudres sèches (prémix, dry blends), une masse visqueuse homogène qui est dirigée vers un ensemble tête-filière donnant au profilé la forme souhaitée.

Compte tenu que le profilé sort de la filière à température élevée (entre 180 et 210 °C), son manque de rigidité impose de le maintenir dans la forme désirée jusqu'à son refroidissement. Cette opération est réalisée au moyen d'un conformateur thermostaté par une circulation d'eau qui, tout en conservant sa forme au profilé, assure son refroidissement jusqu'à une température proche de l'ambiante.

Derrière le conformateur est placé un appareil de tirage du profilé assurant son acheminement vers le système de coupe et de finition avant stockage. Le choix des extrudeuses et les conditions opératoires de mise en œuvre dépendent de la forme de présentation du mélange prêt à l'emploi.

Pour l'extrusion des poudres sèches non (ou peu) plastifiées, on adopte de préférence des machines à double vis.

a) Extrudeuse double vis

Elle est équipée de deux vis à filets interpénétrant tournant dans un fourreau bicylindrique. Les deux vis peuvent tourner dans le même sens (vis corotatives) ou en sens contraire (vis contrarotatives). Elles peuvent avoir des axes parallèles ou convergents (bi-vis coniques). La longueur des vis est le plus couramment 15 à 22 fois leur diamètre (rapport L/D). Elles conduisent à une excellente gélification de la poudre et à une bonne homogénéité de la matière.

Dans tous les cas, il faut veiller à ce que l'outillage en contact avec la matière chaude soit conçu de façon à assurer à celle-ci un écoulement régulier sans zone de stagnation. De plus, l'outillage doit résister à l'abrasion et à la corrosion due à la libération accidentelle de gaz chlorhydrique provenant de la décomposition de la résine.

Le matériel doit pouvoir supporter les fortes pressions (600 MPa) développées dans l'extrudeuse et la tête d'extrusion [28].

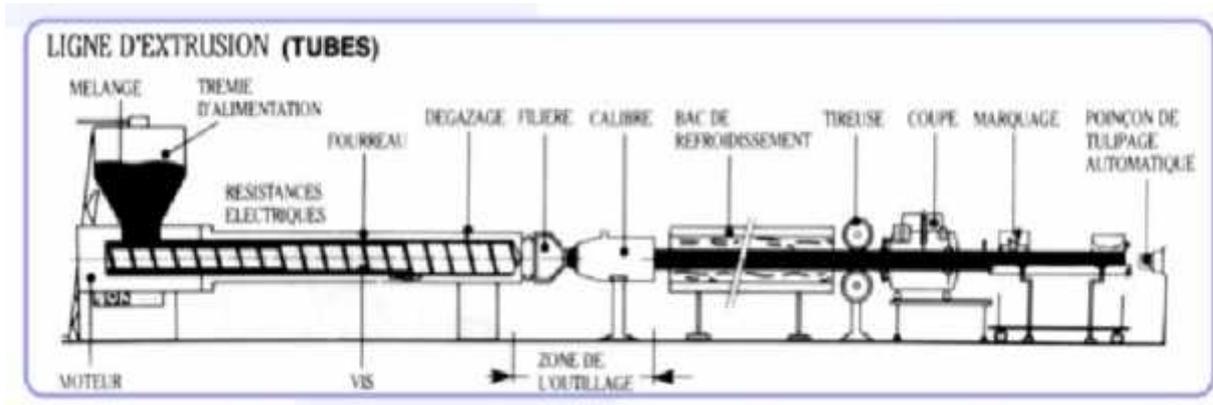


Figure I.8 : Ligne d'extrusion des tubes [28].

Les tubes en PVC rigide (PVC-U) destinés aux réseaux :

- De distribution d'eau potable ;
- D'assainissement en gravitaire ;
- D'assainissement sous pression ;
- Les canalisations électriques, les gaines PTT...

I.7.2. Les Principaux additifs utilisés lors de mis œuvre

I.7.2.1. Les stabilisants

Les stabilisants du PVC sont généralement des sels inorganiques ou organiques de plomb, de zinc, de calcium, de baryum et d'étain. Ces sels sont incorporés de manière indissociable dans la pièce finie et ne migrent pas dans l'environnement lors de son utilisation. Ces additifs sont généralement utilisés en petit nombre pour faire face individuellement à des agressions particulières, mais il existe une classe de stabilisants contenant de nombreux additifs, qui concerne le polychlorure de vinyle et les polymères chlorés. Ils sont destinés à retarder ou à supprimer les phénomènes contribuant à altérer la structure des polymères, pendant leur mise en œuvre ou l'hors de leur utilisation. Ils sont

utilisé en faible concentration (<3%). Il existe en principe, deux types de stabilisants : les primaires (métaux) et les secondaires (Co-stabilisants non métalliques) [29].

On distingue différents types des stabilisants :

- ✓ Stabilisants thermiques ;
- ✓ Antioxydant ;
- ✓ Inhibiteurs radicalaires ;
- ✓ Inhibiteurs d'hydroperoxydes ;
- ✓ Désactiveurs de métaux ;
- ✓ Stabilisants U.V ;
- ✓ Absorbants UV ;
- ✓ Autres absorbants ;
- ✓ Quenches ;
- ✓ Stabilisants et additifs protecteurs [30,31].

I.7.2.2. Les Lubrifiants

Les lubrifiants servent à améliorer le coefficient de frottement du matériau, facilitant ainsi le passage à travers les machines de mise en œuvre. Ce sont des huiles (stéarates, esters d'acide gras, etc.) et des cires (cires de polyéthylène). La viscosité de la matière est réduite, ce qui évite certains échauffements inutiles dans le matériau soumis à des forces de cisaillement importantes et des cadences de production de plus en plus importantes [32].

Les lubrifiants facilitent la transformation du PVC pendant le processus du calandrage et contribuent à ce que ce dernier n'adhère pas aux surfaces de contact métalliques des machines. Ils sont utilisés à un niveau qu'en fournissant la lubrification nécessaire ; Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters ou de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé et n'interviennent qu'à très faibles concentrations dans le PVC à un taux moyen d'utilisation entre 1 à 3 % [29].

a) Lubrifiants externe

Ils facilitent le façonnage par la modification des forces de cohésion intermoléculaires, ce qui diminue la viscosité de la résine mais ne doit pas altérer ses propriétés. Il a généralement un faible poids moléculaire et des groupements fonctionnels polaires [32].

b) Lubrifiants interne

Agit à la surface de la résine pour réduire sa tendance à coller au contact des équipements. Il a généralement un haut poids moléculaire et polaire. Certains produits peuvent combiner les deux lubrifiants ; pour les feuilles d'épaisseur inférieure à 600 μm , on utilise l'acide stéarique [32].

I.7.2.3. Les charges

Les charges sont des substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques qui, ajoutées aux résines, permettent d'en modifier les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques ou simplement améliorer l'aspect de surface ou réduire le prix de revient des produits finis [29,32].

I.7.2.4. Les pigments

Grâce à l'ajout de pigments, on peut obtenir des matières plastiques dans pratiquement tous les coloris. Beaucoup de pigments traditionnels pour matières plastiques contiennent du chrome et du plomb mais on utilise également des colorants organiques. Certains pigments sont toxiques (surtout ceux contenant des métaux lourds) et leur utilisation est dès lors réglementée dans la législation nationale et internationale [29].

Les pigments sont additionnés au PVC et autres matières plastiques à des concentrations de 0,1 à 4%. On peut ainsi obtenir du PVC de toutes les couleurs [32]. Les pigments à base de métaux lourds ne sont pas extraits du PVC en cas d'utilisation normale ou sous l'action des conditions atmosphériques [29].

Les pigments sont utilisés dans la coloration des géomembranes en PVC. Ils agissent aussi comme des stabilisants UV. La plupart des géomembranes en PVC sont noires ou grises. Le noir de carbone et le dioxyde de titane sont les deux pigments qui ont l'habitude de faire ces couleurs. Le noir de carbone est un protecteur UV excellent [32].

a) Noires de carbone

Ce ne sont pas des pigments minéraux, puisqu'ils sont constitués de carbone microcristallin finement divisé, mais ils ne sont pas considérés comme organiques car n'étant pas le résultat d'une synthèse chimique, ils sont très résistants à la lumière et aux intempéries et résistent bien à la chaleur. Ils sont obtenus par combinaison incomplète du gaz naturel, ou de dérivés pétrolier [11].

b) Dioxyde de titane

C'est pratiquement le seul pigment blanc utilisé dans les matières plastiques. Employé avec des pigments colorés, il permet d'obtenir des nuances opaques. Il est commercialisé sous deux formes cristallines :

- l'anatase : plus blanc et moins opaque que le rutile.
- le rutile : un peu plus jaunâtre que l'anatase, mais possède un meilleur pouvoir opacifiant et une excellente solidité à la lumière et aux intempéries [11].

I.8. Introduction :

Depuis leur découverte à partir de l'Ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne [33], les composés du titane sont largement employés dans de nombreux domaines (**figure I.9**). Déjà en 1936 on pouvait lire que le dioxyde de titane “ *est de loin le composé du titane le plus important et le plus utile.*” [34].

Depuis sa première commercialisation en 1923 [35], et grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés [36]), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité [36], le dioxyde de titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels.

TABLE 2
USES OF TITANIUM AND ITS COMPOUNDS

1. Titanium dioxide pigments
2. Titanium alloys
3. Ceramic industry
4. Dyeing industry
5. Leather industry
6. Analytical
7. Fertilizer
8. Smoke screens
9. Pyrotechnics
10. Therapeutics
11. Glass
12. Abrasives
13. Incandescent media
14. Titanate and tinted TiO₂ pigments

Figure I.9 : Utilisation du titane et de ses composés en 1936 [34].

Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix dans de nombreuses applications allant de la peinture à la photocatalyse. **La figure I.10** illustre les domaines d'applications du TiO₂ pour l'année 2013 :

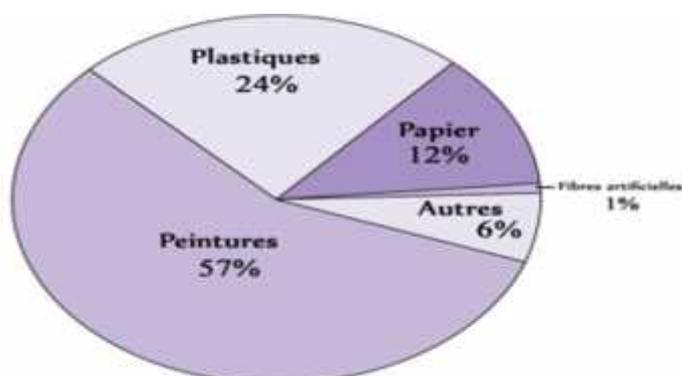


Figure I.10 : Les principaux domaines d'application du TiO₂ [38].

Ainsi en 2012, la production mondiale était d'environ 5,1 millions de tonnes [38].

I.9. Propriétés structurales

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le **tableau I.2** ; la **figure I.11** illustre les structures cristallographiques de différentes formes du TiO_2 [39].

Le dioxyde de titane TiO_2 se trouve dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite. A des pressions élevées, le TiO_2 possède un diagramme de phase riche avec plusieurs séquences de transformations de phases, dont la dernière phase accessible à des pressions de 60 GPa est la *cotunnite*. Ce matériau serait en outre l'oxyde le plus dur découvert à ce jour [39, 40].

A haute pression, le rutile et l'anatase se transforment en structure *columbite* ou $\text{TiO}_2\text{-II}$ (à des pressions de 4-8 GPa et environ 10 GPa respectivement). De plus la phase *columbite* se transforme en structure *baddeleyite* entre 12 et 17 GPa.

Tableau I.2 : Caractéristiques cristallographiques de 5 formes du dioxyde de titane [39, 41,42]

Phase		Rutile	Anatase	Brookite	Columbite	Baddeleyite
Groupe d'espace		$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca	Pbcn (type $\alpha\text{-PbO}_2$)	$P2_1/c$
Paramètres de maille (nm)	a	0,4587	0,3782	0,9184	0,4541	0,4662
	b			0,5447	0,5493	0,4969
	c	0,2954	0,9502	0,5145	0,4906	0,4911
Angles β (degrés)						99,4

Enfin, les valeurs de chaleurs de transformation et l'irréversibilité des transformations de l'anatase et de la brookite vers le rutile montrent que cette dernière phase est la phase d'équilibre, avec une transformation anatase /rutile qui se produit à 610 ± 10 °C. De la même manière, les transformations de l'anatase et de la brookite vers les phases hautes pressions columbite et baddeleyite se font de manière irréversible [41].

Chaque forme cristallographique est constituée d'un octaèdre de base TiO_6 , ou chaque ion Ti^{4+} est entouré par un octaèdre de six ions O^{2-} et qui diffère par sa distorsion pour chaque polymorphe du TiO_2 . Selon la structure, les distances Ti-O et O-O sont donc différentes et les distances Ti-O apicales et équatoriales sont donc légèrement différentes.

La maille élémentaire du rutile est quadratique et contient deux motifs TiO_2 . L'anatase, quadratique centrée, a une maille élémentaire qui contient quatre motifs TiO_2 . La brookite est orthorhombique. Sa maille élémentaire contient huit motifs TiO_2 . La columbite a une maille élémentaire orthorhombique et contient quatre motifs TiO_2 . La baddeleyite est quant à elle monoclinique et contient quatre motifs TiO_2 . Dans cette structure, la coordination des ions Ti est de 7 avec des couches d'ions O tri-coordinés et tétra-coordinés de manière alternée.

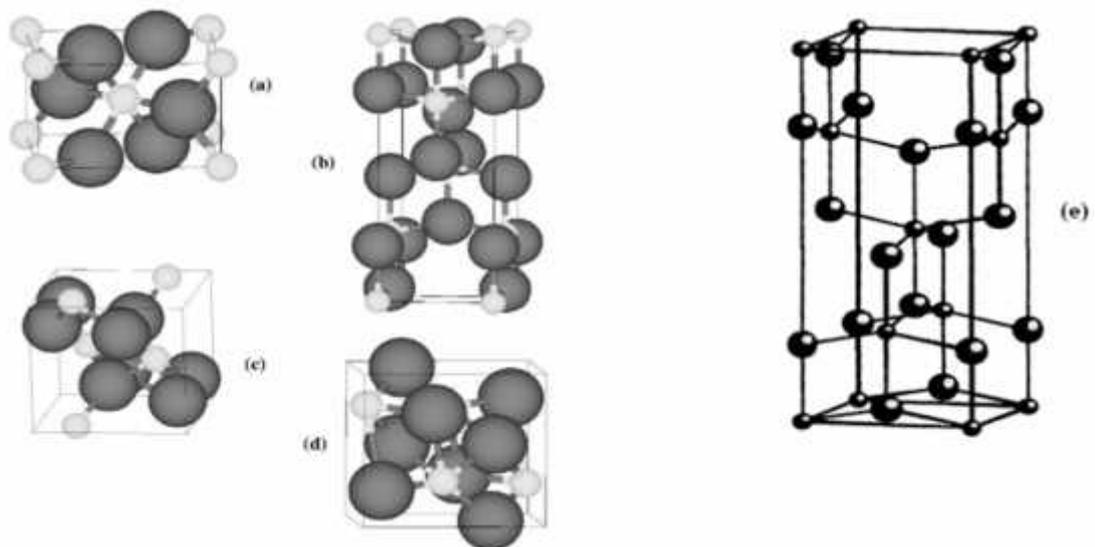


Figure I.11 : Phases cristallographiques du TiO_2 (a) rutile, (b) anatase, (c) columbite, (d) baddeleyite et (e) brookite ; Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères les ions Ti. [39, 43].

I.10. Propriétés du TiO_2

Le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé (**tableau I.3**) et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique [44,45]...)

Tableau I.3 : quelques propriétés du TiO₂. [44,45]

Phase	Rutile	Anatase	Brookite	Columbite	Baddeleyite
Densité	4,13	3,79	3,99	4,33	5,08
Indice de réfraction	2,605– 2,903	2,561-2,488	2,583-2,700		
Module de Young (GPa)	243	194	199-245	247	249

I.11. Méthodes de synthèse

La synthèse d'oxydes de titane nanostructurés (nanoparticules, couches minces, matériaux nanoporeux,...) est accessible grâce à la diversité des méthodes de préparation, mécaniques chimiques ou physiques ; en voie liquide ou gaz.

I.11.1. Mecanosynthèse et synthèse mécano-chimique

Cette technique consiste au broyage de poudres micrométriques par l'action de billes de céramiques soumises à une forte agitation. La matière est alors raffinée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique. Citons également la synthèse mécano-chimique, où la nanopoudre est formée par une réaction chimique induite par un broyage mécanique [46].

I.11.2. Méthode sol-gel

C'est un procédé de synthèse de nombreuses céramiques. Dans le cas du TiO₂, elle consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (généralement un alkoxyde de Ti(IV)) suivie d'une condensation. Une suspension colloïdale est alors formée (le sol) puis on observe une transition vers un gel solide après perte du solvant et polymérisation totale. En ajustant les conditions de réactions (pH, solvant, ajout d'amines), plusieurs nanostructures peuvent être formées : nanoparticules de taille et forme contrôlées [47, 48] ; nano-cubes [49], nanobâtonnets [50], nanofils [51]. Les avantages de cette méthode sont la pureté des produits, l'homogénéité, la flexibilité, la facilité de mise en œuvre, la possibilité d'introduire des dopants en forte concentration et son utilisation aisée pour faire des dépôts sur des surfaces larges et complexes.

I.11.3. Méthodes hydrothermales et solvothermales.

Ces méthodes mettent en jeu des réactions chimiques d'un précurseur de titane dans des solvants aqueux (méthode hydrothermale) ou organiques (méthode solvothermale), à des températures et des pressions contrôlées. La température peut presque atteindre la température d'ébullition de l'eau pour la méthode hydrothermale et donc la pression de vapeur saturante, ou peut être bien plus élevée pour la méthode solvothermale si un solvant à haut point d'ébullition est employé. Ces techniques permettent d'obtenir de petites nanoparticules, de faible distribution en taille et de cristallinité contrôlée, en ajustant les conditions expérimentales [52]. Des nanofils, nanotubes ou nanobâtonnets peuvent également être synthétisés par ces méthodes [53]. Enfin, on peut noter que d'autres approches en voie liquide sont également employées telles que les méthodes en fluide supercritique [54]

I.11.4. La Chemical Vapor Deposition (CVD)

Elle implique une réaction chimique lors de laquelle un matériau en phase vapeur est condensé pour former un matériau en phase solide. Ce procédé qui peut être utilisé en continu, est employé pour former des revêtements adhérents sur de nombreux substrats, des films et des fibres, ou bien pour élaborer des matériaux composites par infiltration [55]. Ainsi des films minces de TiO_2 avec une taille de grain contrôlée, des nanoparticules ou des nanobâtonnets ont été synthétisés [56].

I.11.5. Electrodéposition et oxydation directe du titane

L'électrodéposition est une technique utilisée pour produire des revêtements de surface. Le substrat joue le rôle de cathode et est immergé dans une solution de sels du matériau qui doit être déposé. En ajustant les paramètres de l'électrolyte, le potentiel de travail, la densité de courant, la température ainsi que le pH, il est possible de contrôler la structure et la morphologie du dépôt. Des nanoparticules de TiO_2 ont ainsi pu être déposées sur des nanotubes de carbone [57]

Quant à l'oxydation directe du titane, elle consiste en l'oxydation chimique ou anodique du titane métallique, [58] pour la formation de nanobâtonnets ou nanotubes de TiO_2 .

I.11.6. La Physical Vapor Deposition (PVD)

La PVD n'implique quant à elle pas de réaction chimique. Le matériau est premièrement évaporé par un creuset chauffant, un laser, ou un faisceau d'électrons puis condensé sur un substrat qui peut être chauffé ou non. Cette méthode comprend les techniques de dépôt thermique, l'implantation d'ions, la pulvérisation [59],...pour la synthèse de fils ou de films par exemple.

I.11.7. La combustion

En combustion, les précurseurs sont décomposés thermiquement dans une flamme résultant de la réaction de combustion d'un combustible et d'un carburant. Dans la plupart des cas, l'oxygène ou l'air sont utilisés comme combustible et le méthane (CH_4) est choisi comme carburant. Les deux précurseurs les plus utilisés sont le chlorure de titane et l'isopropoxyde de titane (TTIP). Un système de trempe peut être disposé dans le réacteur de synthèse afin de mieux contrôler la taille des particules synthétisées qui est comprise dans une gamme allant de 6 à 21 nm [60]. La structure cristalline la plus généralement observée est l'anatase mais des taux allant jusqu'à 65 % de rutile ont été obtenus sous certaines conditions expérimentales. De plus, la taille et la cristallinité des particules dépendent essentiellement de la température et du temps de résidence dans la flamme.

I.11.8. La pyrolyse laser :

Cette technique de synthèse de nanoparticules dans un milieu hors équilibre est employée depuis 1987 pour former des nanoparticules de dioxyde de titane [61]. La grande force de cette technique en flux est la possibilité de faire varier un grand nombre de paramètres de synthèse, ce qui offre la possibilité de former en une étape des nanoparticules dont la taille, la composition chimique et la cristallinité sont bien contrôlées. De plus, la distribution en taille des nanoparticules synthétisées par cette méthode est faible comparée à la technique de combustion. De ce fait, la pyrolyse laser était une technique de choix pour la synthèse d'oxydes de titane de différentes compositions chimique et structures cristallographiques.

I- 12. Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères :

En plus de sa capacité à disperser de manière efficace toutes les longueurs d'onde du rayonnement visible, le dioxyde de titane présente une forte absorption du rayonnement UV (**figure I.12**), pour le rutile 411 nm et l'anatase 384 nm [62]. L'absorption de ces longueurs d'ondes dans le rayonnement solaire, qui sont souvent les plus nocifs pour les polymères, peut être atténuée avec l'ajout du pigment ; ce dernier assure une protection du polymère contre la dégradation photochimique. Toutefois, le rayonnement UV absorbé libère des électrons dans les cristaux de dioxyde de titane, dont certains se diffusent vers la surface, ce qui entraîne la production de radicaux libres - hydroxy, peroxy, oxygène singulet, etc . Ceux-ci, à leur tour, peuvent attaquer le polymère en provoquant la photo-oxydation, conduisant ainsi à la dégradation photocatalytique. Ainsi, pour les peintures pigmentées et plastiques exposées aux intempéries, le dioxyde de titane joue un rôle important en aidant à déterminer le taux global de dégradation [63].

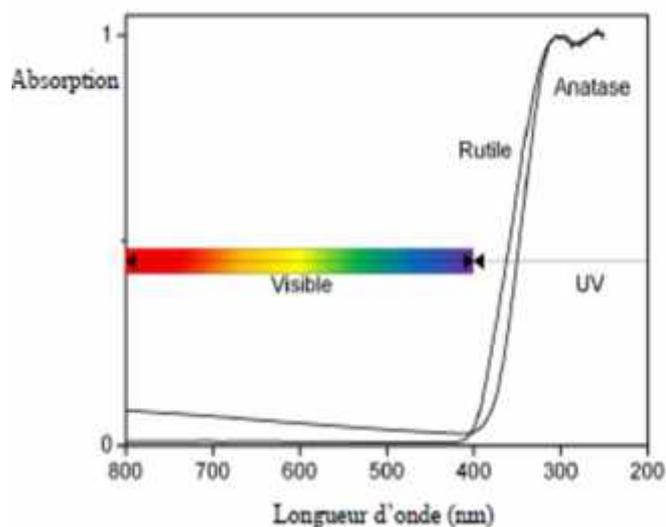


Figure I.12 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [62, 63].

I.13. Applications

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO₂ nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : les pigments pour peinture, les

dentifrices, la protection solaire ; ou photo-induits : la photocatalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque.

- Premièrement, sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmier définitivement une toxicité du TiO₂ pour l'environnement ou pour les êtres humains [35]. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO₂ auraient un impact sur sa toxicité [64].

- Le TiO₂ peut être superhydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,...), ou antitâches. Grâce à un effet de rugosité desurface il peut également devenir superhydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau superhydrophile [65].

- Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO₂ peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO, H₂) ou d'humidité [66].

- Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du TiO₂ est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972 [67], qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).

- Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie «propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO₂ est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [68].

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu les matériaux utilisés nous détaillons ensuite la préparation des mélanges et enfin les techniques de caractérisation.

II.2. Matières utilisées

Les matériaux utilisés pour la préparation de nos mélanges sont les suivants:

II.2.1. Résine**a) Le polychlorure de vinyle**

Polychlorure de vinyle de type SHINTECH SE-950 (TEXAS) : Le présent document définit les spécifications d'achat pour la résine PVC.

Tableau II.1 : Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC SHINTECH SE-950).

Caractéristique	Unité	Spécification	Méthode de mesure
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 à 67	-
DP	-	970 à 1070	-
Viscosité propre	Cps	0,89 à 01,95	ASTM D – 1243-58T
Matière Volatile	%	0,2	-
Densité apparente	g.ml ⁻¹	0,5 à 0,54	ASTM D-1895-67
Granulométrie 63-230	%	95 –0,3	-
Yeux de poisson	nbr	20	MTC
Résistivité cubique	S.cm ⁻⁶	3,5 .1013	MTC
Temps d'absorption	S	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Min	65	ISO – R - 182
Impuretés	%	5	-
Teneur en cendres	%	0,03	-

- Conditionnement et emballage:
- En sacs multipliés de 25 Kg ou en big bags de 1 tonne.
- Le produit doit être bien protégé contre les infiltrations des eaux de pluie et l'humidité.

II.2.2. Additifs

Les additifs utilisés sont:

a) Les stabilisants thermiques :

Stabilisants à base de Pb utilisé principalement pour la fabrication des tuyaux et profilés rigides pour le bâtiment et d'isolants de câbles électrique. Suivant sa fiche technique, ses caractéristiques sont les suivantes :

Tableau II.2 : Caractéristiques principales du stabilisant à base de plomb.

Paramètre	Spécification
Nom de stabilisant	ASMIX 21045
Contenance en Pb	82-84%
Taux humidité	MAX 0.8%
Résidus sur tamis	MAX 0.5%

b) Lubrifiant

Le lubrifiant utilisé est l'acide stéarique.

Spécifications : Forme physique : Ecailles ; Couleur : Jaune.

c) Charge CaCO_3

La charge utilisée est le carbonate de calcium (craie) en forme des poudres blanche.

Tableau II.3 : Composition chimique de la charge utilisée.

Ingrédients	CaCO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O
Concentration en (%)	99.5	0.16	0.094	0.026	0.089	0.025

Taille des particules : $< 2.2\mu\text{m}$;

d) Le dioxyde de titane

Le pigment utilisé est le dioxyde de titane. Il est largement utilisé comme pigment minéral blanc dans les polymères. C'est un pigment de type rutile de chez Prolabo, ayant une densité de 4,17g/cm³, une masse molaire de 79,90 g/Mol, une pureté de 99,94% et une taille moyenne des particules inférieure à 50 µm.

II .3. Organigramme de la partie expérimentale :

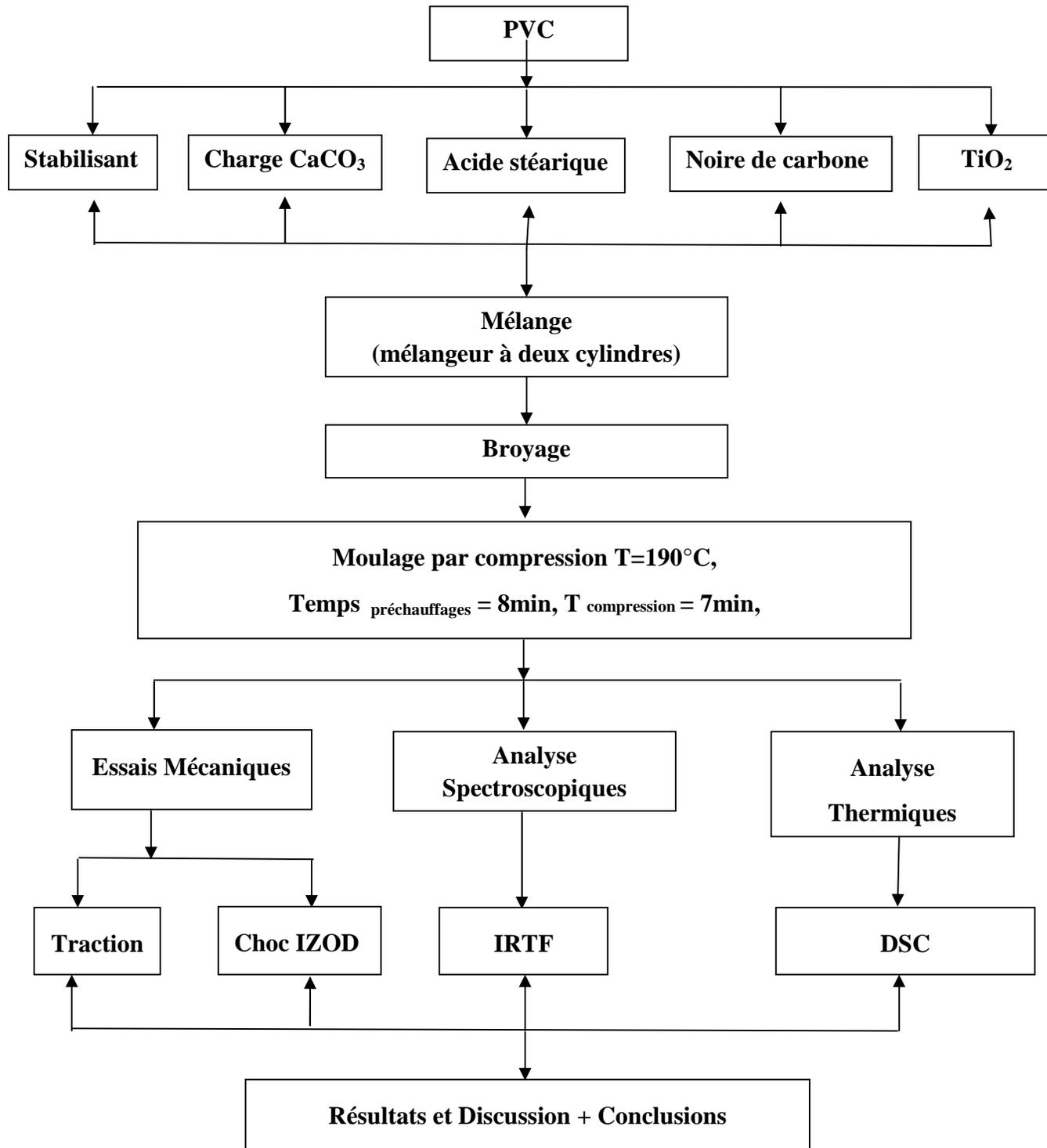


Figure II.1 : Protocole expérimental.

II.4. Equipements utilisés**II.4.1. Mélangeur a deux cylindres**

- Marque : RODOLFO COMERIO ;
- Température maximale : 190°C ;
- Diamètre des cylindres = 19,5cm ;
- Longueur des cylindres = 42cm.

II.4.2. Broyeur

- Marque : DREHER BRABENDER ;

II.4.3. Presse manuelle pour éprouvettes

- Marque : CARVER ;
- Pression maximale : 22 Kg.cm⁻² ;
- Température maximale : 350°C ;

II.4.4. Presse manuelle pour films

- Marque : POLYLAB ; mal
- Température maximale : 250 °C.

II.4.5. Machine de choc

- Marque : RESILIMPACTOR CEAST ;
- Energie : 7.5 j.

II.4.6. Machine de traction

- Marque : ZWICKROELL Z010 ;
- Force maximale : 100 KN ;

II.4.7. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

On a utilisé à cet effet une machine de type PERKIN-ELMER, SPECTRUM TWO.

II.4.8. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage de marque "NETZSCH.DSC

II.5. Préparation des mélanges

On a utilisé du PVC et des additifs tels que le lubrifiant, la charge, le stabilisant. Et le dioxyde de titane. Les différentes formulations préparées sont représentées dans les tableaux (II.4, II.5).

Tableau II.4 : variation de TiO_2 en fonction de formulation de PVC (F119.5% de $CaCO_3$)

Formulation	PVC	Charge : le carbonate de calcium	Stabilisant thermique à base Pb	Lubrifiant : l'acide stéarique	Noir de carbone	TiO_2
F1.1	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	0.5
F1.2	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	1
F1.3	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	1.5
F1.4	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	2
F1.5	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	2.5
F1.6	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	3
F1.7	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	3.5
F1.8	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	4
F1.9	78.26	19.5	1.956	0.13	0.0039	4.5

Tableau II.5 : variation de tio2 en fonction de formulation de PVC (F2 22.5% de CaCO₃)

Formulation	PVC	Charge : le carbonate de calcium	Stabilisant thermique à base Pb	Lubrifiant : l'acide stéarique	Noir de carbone	TiO ₂
F2.1	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	0.5
F2.2	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	1
F2.3	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	1.5
F2.4	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	2
F2.5	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	2.5
F2.6	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	3
F2.7	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	3.5
F2.8	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	4
F2.9	78.26	22.5	1.956	0.13	0.0039	4.5

On mélange les constituants de chaque formulation dans un mélangeur de type turbo mixeur pendant 10 minutes, de manière à obtenir une masse homogène sèche d'aspect sableux.

On prélève des échantillons de masse égale à 150 gr. Chacune de ces masses est homogénéisée à chaud (190°C) dans le mélangeur à deux cylindres pendant 5 minutes.

Après l'obtention de la matière résultante, celle-ci a été broyer afin de l'utilisation

II.5. Préparation des films

Pour la préparation des films destinés à la spectroscopie infrarouge, on a utilisé une presse manuelle marque POLYLAB, dans les conditions de travail suivantes :

- Température des plateaux : 190°C ;
- Temps de préchauffage : 2-3min ;
- Temps de compression : 3 min ;

- Refroidissement à l'air libre.

II.6. Préparation des éprouvettes

On a utilisé une presse manuelle marque CARVER pour la compression selon les étapes de travailles suivantes :

1. Préchauffer le moule fermer à 190°C pendant 30 minutes ;
2. Introduire la quantité de mélange préalablement pesée (pour une série de plaques, toujours mettre la même quantité de matière) et replacer le moule fermer entre les plateaux de la Presse ;
3. Chauffer l'ensemble 8 minute sans pression (simple contact moule plateau) ;
4. Appliquer une Pression de : 16 Kg.cm⁻² pendant 7 minutes ;
5. Relâcher la pression ;
6. Placer le moule dans la partie froide entre 2 et 5 minutes (Refroidissement à l'air libre) ;
7. Démouler sans laisser de traces de doigts ou contamination de surface ;
8. Mesurer l'épaisseur de la plaque au pied à coulisse.

II.7. Tests effectués

II.7.1. Test de choc

Les essais aux chocs sont utilisés pour caractériser le comportement d'un matériau polymère dans des conditions de choc aux diverses températures. Interpréter un essai de rupture exige de connaître la nature et l'ampleur de la déformation matérielle dans de conditions de charge rapide aussi bien que les forces et l'énergie maximale absorbées pendant le choc. L'essai de choc est réalisé pour deux choses. Les résultats des essais au choc sont employés d'abord pour comparer des produits construits par différents moyens de fabrication ou comme paramètre de contrôle qualité pour processus donnée. En second lieu, l'essai de choc est réalisé pour simuler les conditions d'usage final d'un produit. Il y a deux types d'essai de choc :

- Essais de choc sur éprouvette entaillée CHARPY ;
- Essais de choc IZOD.

Les essais de choc ont été réalisés sur un appareil de type Resil Impactor consistant en une pendule portant à son extrémité libre un marteau, un support pour éprouvette et un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7.5 joule. L'énergie de fracture ou la réalisation Izod sur barreau lisse (sans entaille) est calculée selon l'équation :

$$a_N = A_N / L.e$$

Où

A_N : étant l'énergie cinétique (en joule) absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact (choc)

L et e : sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette (en millimètre).

Les essais de choc avec entaille ont été réalisés sur le même appareil. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7.5 joule.

L'énergie de fracture ou résilience Izod sur barreau entaillé est calculée selon l'équation suivante:

$$a_K = A_K / e. (L-p)$$

Où :

A_K : étant l'énergie cinétique (en joule) absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact.

L, e et p : sont, respectivement, la longueur, l'épaisseur de l'éprouvette et la profondeur de l'entaille (en millimètre) [46].

II.7.2. Essai de traction

Un essai de traction est une expérience de physique qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque.

Cet essai ou expérience consiste à placer une petite barre du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur la barre jusqu'à sa rupture. On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte [46].

L'essai de traction donne plusieurs valeurs importantes :

- ✓ le module de Young E , ou module d'élasticité longitudinale ;
- ✓ la limite d'élasticité R_e ou σ_e , qui sert à caractériser un domaine conventionnel de réversibilité ;
- ✓ la limite à la rupture R_m ou σ_m ;
- ✓ l'allongement à la rupture, qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture, propriété intéressante dans certaines applications ;
- ✓ le coefficient de Poisson, qui chiffre la variation de volume induite par la déformation des matériaux dans le domaine élastique.

Le principe d'essai de traction consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte (charge) unidirectionnelle en imposant une vitesse de traction, et à mesurer l'allongement. L'éprouvette de traction utilisée est de la forme suivante :

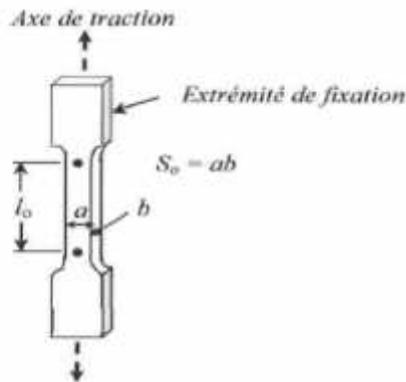


Figure II.2 : Éprouvette de traction [47].

Cet essai a été réalisé dans une machine de traction assistée par ordinateur, avec laquelle on peut obtenir les valeurs de la contrainte maximale, la contrainte à la rupture ainsi que les valeurs d'allongements à la rupture et le module de Young. L'éprouvette est fixée sur les mors de la machine et tirée avec une vitesse de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. On a déterminé les caractéristiques suivantes :

σ_{rup} , ϵ_{rup} et E [46].

E est calculé à partir de la pente comme suite :

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}$$

Où

- E : module de Young ;
- σ_1 et σ_2 : contraintes ;
- ϵ_1 et ϵ_2 : allongements.

II.7.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse très utilisée dans tous les domaines d'analyse physico-chimique. Elle a atteint aujourd'hui un très haut niveau de sensibilité et de performance qui ont fait un outil incontournable pour la recherche, le contrôle des produits, et l'identification des produits. Cette méthode d'analyse permet de donner des informations sur la structure des macromolécules qui se manifestent au niveau de la structure des chaînes.

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF « PERKIN-ELMER » travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur disquettes. L'analyse est effectuée sur des films fins du polymère.

II.7.4. Analyse Calorimétrique différentielle (DSC)

Cette technique est utilisée pour étudier les différentes transitions thermiques des polymères lorsqu'ils subissent une variation de température. Son principe de fonctionnement est de mesurer la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence, en fonction de la température. Lorsqu'une différence de température est générée entre l'échantillon et la référence, le calorimètre ajuste la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Un signal proportionnel à la puissance fournie à l'échantillon (ou à la référence) est enregistré. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage de marque "NETZSCH.DSC 200 PC" avec des échantillons de 12 mg dans la gamme de température allant de 20°C à 350°C, pour une vitesse de chauffage de 10°C/min.

La DSC permet de détecter :

La transition vitreuse (T_g) caractérisée par un changement de pente endothermique.

Le pic de fusion (phénomène endothermique).

Le pic de cristallisation (phénomène exothermique).

Mais dans notre cas on détermine sauf la T_g puisque notre mélange est presque totalement amorphe.

III.1. Introduction:

Nous présentons dans ce chapitre les résultats ainsi que leurs interprétations, après avoir réalisé les différents essais dans la partie expérimentale et présenté les procédures et méthodes d'analyse utilisées.

III.2. Résultats et discussions

III.2.1. Résultats de L'infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par Infra-Rouge (IR) est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 500 cm^{-1} .

La figure III.1 représente le spectre infrarouge d'un film de PVC. $\text{-(CH}_2\text{-CHCl)}_n\text{-}$

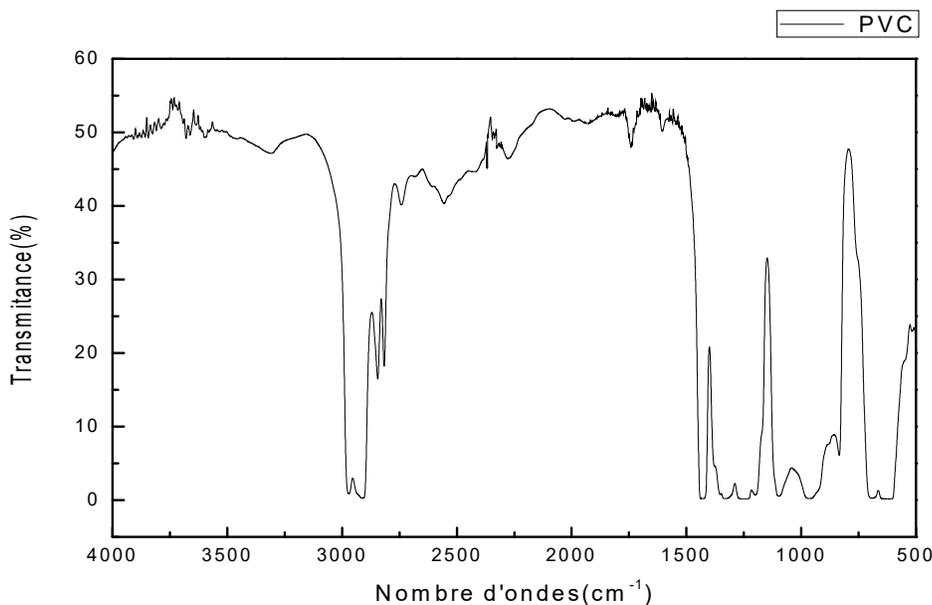


Figure III.1. Spectre infrarouge d'un film de PVC

D'une manière générale, le spectre infrarouge d'un film de PVC préparé et importé est identique et rassemble les bandes caractéristiques suivantes:

Ils révèlent essentiellement entre 2970 et 2820 cm^{-1} , trois bandes assignées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons C-H groupements CH_2 et CH_3 en bouts de chaînes du PVC.

Deux larges bandes centrées à environ 1440 et 1370cm^{-1} caractérisent respectivement les vibrations de déformation asymétrique et symétriques des CH_3 du PVC. La bande intense vers 700 cm^{-1} est assignée aux balancements des $(\text{CH}_2)_n$ quand $n \geq 4$ alors que celle notée vers 620cm^{-1} est due à la vibration de la liaison C-Cl.

Figure III .2.représente le spectre infrarouge du TiO_2 .

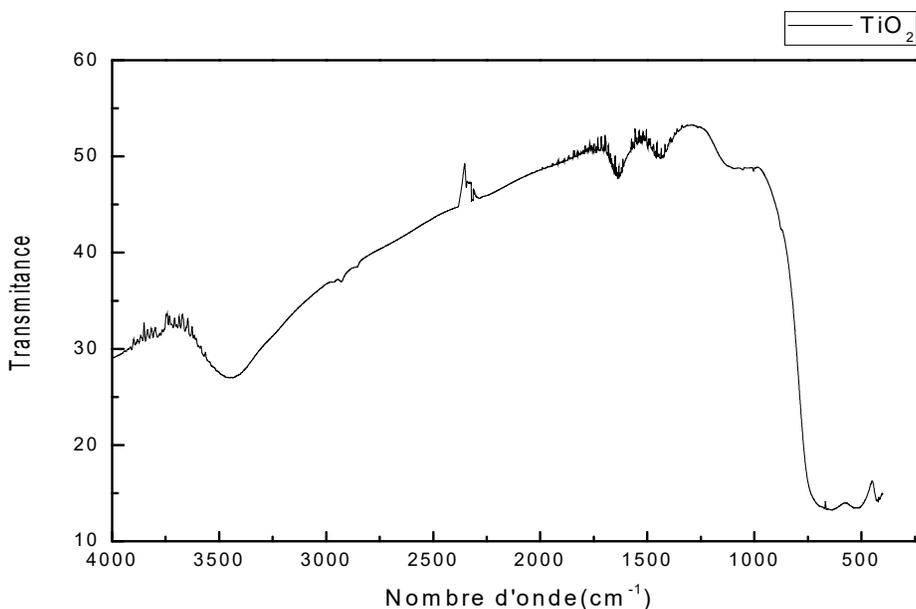


Figure III.2.Spectre infrarouge de TiO_2

- Le spectre infrarouge de l'échantillon de TiO_2 vierge (Figure **III.2**) montre une bande intensive et large entre 430 et 900 cm^{-1} correspondant à une forte vibration d'élongation des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti.
- La présence d'une bande à 1630 cm^{-1} est attribuée, quant à elle, aux molécules d'eau adsorbées sur la surface du TiO_2 .
- Une adsorption des groupements -OH apparaît entre 3300 et 3665 cm^{-1} correspondant à l'élongation des groupements hydroxyles chimisorbés au niveau des sites d'adsorption de surface, ainsi qu'à la contribution des groupements hydroxyles de l'eau dissociée et moléculairement adsorbé [71].

Les différents spectres de L' FTIR des formulations F1 (19.5%) et F2 (22.5) sont représentés sur la **Figure (III.3 et III.4)** respectivement.

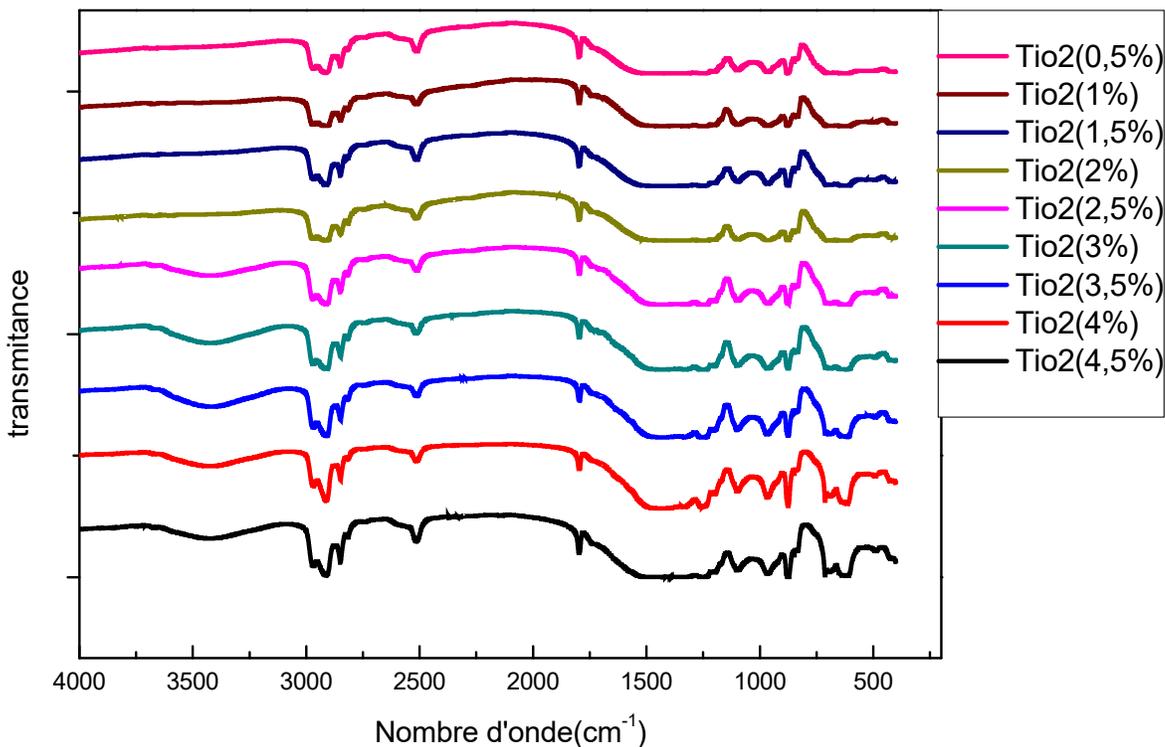


Figure III.3. Superposition des spectres de L'FTIR de formulation F1 (19.5%) de PVC avec une variation de taux de TiO_2 .

La figure III.3. qui illustre les spectres IRTF des de formulation F1 contenant un taux de charge $\text{CaCO}_3 = 19.5\%$ avec variation de taux de TiO_2 0.5-4.5%

IRTF des formulations (F1 19.5% de CaCO_3)

La bande observée vers 1798cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence de la liaison $\text{C}=\text{O}$ du groupement CO_3 se trouvant dans le CaCO_3 .

Un pic à 1000cm^{-1} montre l'existence de la liaison $\text{C}-\text{C}$ (sp^3).

Par contre il a été observé l'apparition de deux nouveaux pics de faibles intensités à 584 et 450cm^{-1} caractéristiques de TiO_2 dont l'intensité augmente avec le taux de charge.

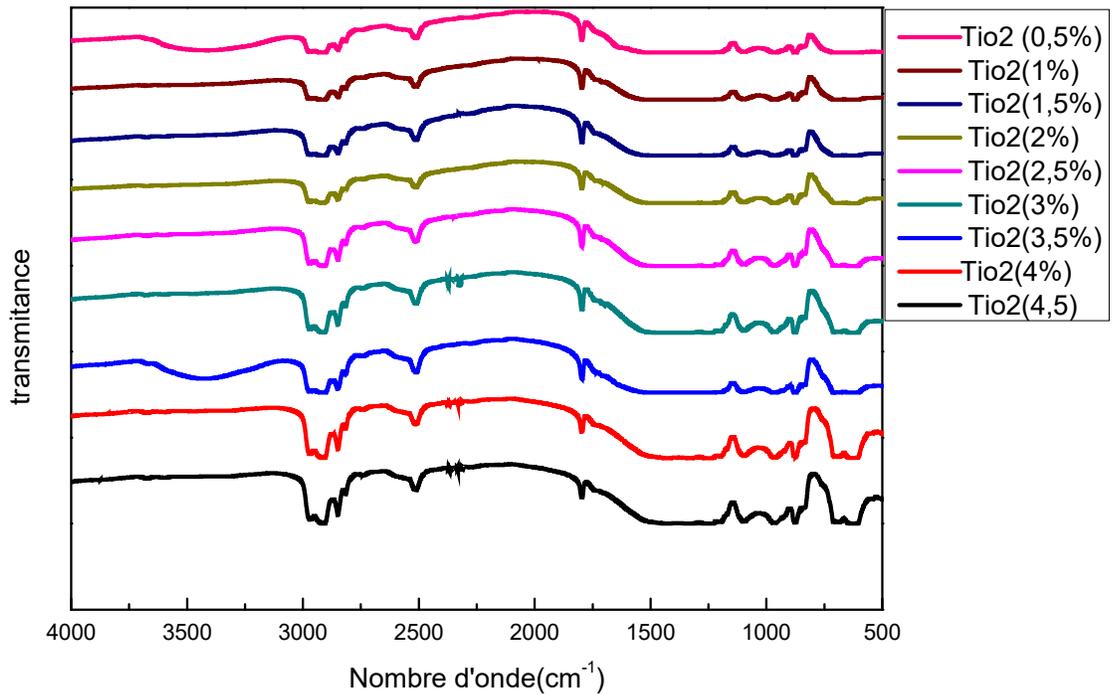


Figure III.4. Superposition des spectres de L'FTIR de formulation F2 (22.5%) de PVC avec une variation de taux de TiO_2 .

- IRTF des formulations (F2 22.5 de CaCO_3)

La **figure III.4.** qui illustre les spectres IRTF des de formulation F2 contenant un taux de charge $\text{CaCO}_3 = 22.5\%$ avec variation de taux de TiO_2 0.5-4.5% a montré que:

Les bandes caractéristiques du PVC, qui ont été déjà citées au paravent, apparaissent toujours ainsi que les mêmes pics que ceux de TiO_2 de formulation F1, la différence est dû à l'effet de la charge CaCO_3 .

Deux nouvelles bandes ont été observées à 2300 et 2380 cm^{-1} , ce qui confirme l'augmentation de taux de la charge CaCO_3 à la surface du PVC.

III.3. Essais mécaniques

III.3.1. Test de traction

Les résultats présentés dans cette partie sont obtenus par le calcul de la moyenne des mesures sur cinq essais de traction. Les **figures III.5, III.9 et III.10** représentent, respectivement, les variations de la contrainte à la rupture, de la déformation à la rupture et du module d'élasticité des formulations à base de PVC rigide. D'une façon générale, on remarque que toutes les formulations élaborées exhibent un comportement caractéristique d'un matériau rigide et fragile.

Il a été noté que la contrainte à la rupture et le module d'élasticité varient d'une manière inverse à la déformation. Ils augmentent en augmentant le taux de charge dans les formulations élaborées.

III.3.2. La contrainte à la rupture

D'après la figure **III.5** qui représente la contrainte à la rupture en fonction du taux de TiO_2

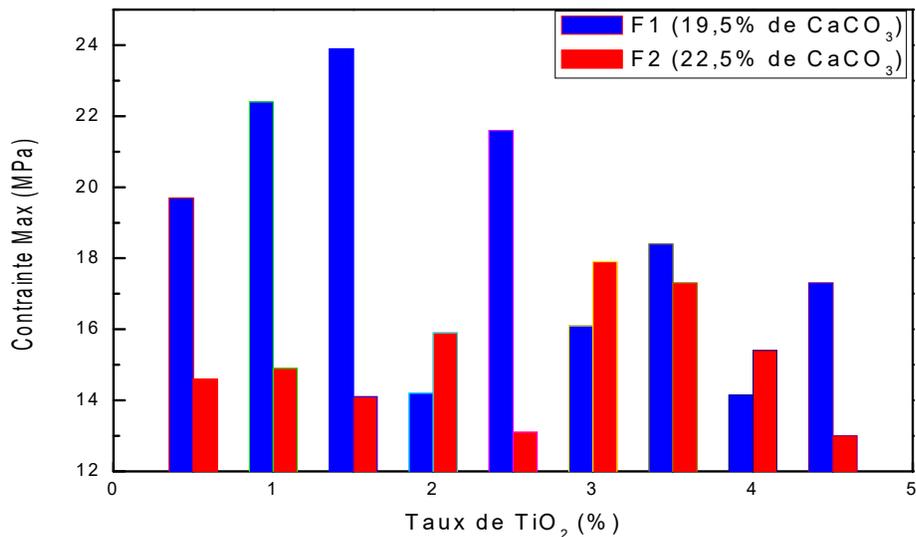


Figure III.5 : Variation de la contrainte à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO_2

On remarque que la variation de la contrainte de formulation F1 est forte pour les petites concentrations de TiO_2 prend une valeur maximale à concentration égale à 1.5% en effet au-delà de 1.5% la contrainte diminue. En ce qui concerne la formulation F2 la contrainte augmente au fur et à mesure que celle du TiO_2 pour atteindre un pic à 3%. Au-delà de cette valeur elle diminue.

La variation de la contrainte à la rupture de formulation F2 est inférieure à celle de F1 pour les petites concentrations de TiO_2 cette augmentation est due à l'ajout des charges CaCO_3 .

Pour chaque échantillon des deux formulations (F1 et F2) du même taux de TiO_2 , l'effet de la charge CaCO_3 (19.5% pour F1 et 22.5% pour F2) parait net, vu qu'on a obtenus de meilleurs contraintes et des propriétés plus élevés pour la formulation F1 (un petit ajout de 3% diminue les propriétés en terme de résistance ceci est dû au fait qu'après leur incorporation, les particules de la charge occupent le volume libre présent dans le PVC, ce qui provoque une augmentation de la rigidité du matériau, rend difficile la mobilité des chaînes et diminue, par conséquent, la déformabilité du polymère).

La diminution de la contrainte à la rupture pour les formulations F1 et F2 peut être expliquée par la formation d'agrégats et même d'agglomérats (figure III.6, III.7) avec l'augmentation du taux de TiO_2 .

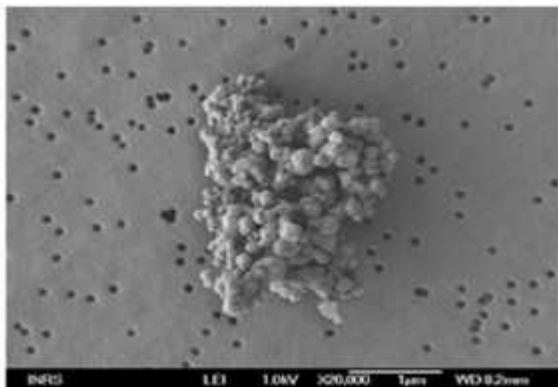


Figure III.6 TiO_2 fin : agrégat de particules micrométriques (MEB)

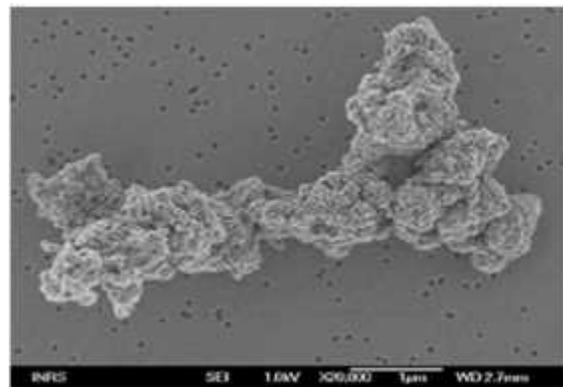


Figure III.7 TiO_2 ultra-fin: agrégat de particules nanométriques(MEB)

Les particules se trouvent rarement sous forme individuelle: elles ont tendance à former des agglomérats et des agrégats dont la taille est comprise entre environ 0.1 et plusieurs dizaines de microns .L'état d'agglomération/agrégation varie notamment en

fonction du procédé de fabrication et du milieu où se trouvent les particules (air, liquide biologique...) [72].

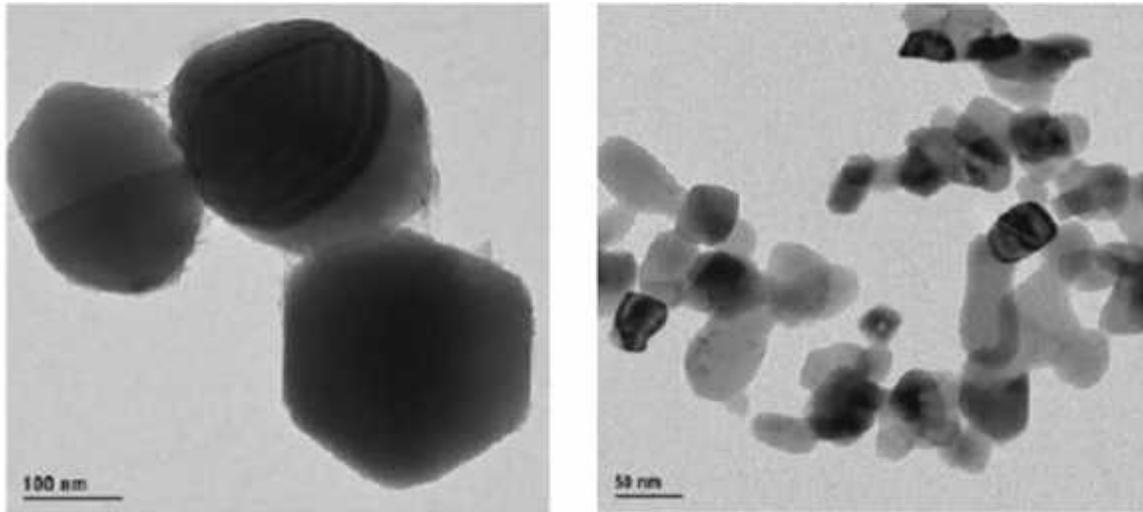


Figure III.8 : Images de microscopie électronique à transmission (MET) de particules de TiO₂ pigmentaires (à gauche) et sous forme de nanoparticules (à droite) [73].

Par rapport aux particules conventionnelles de taille micrométrique, les nanoparticules ont un rapport surface/volume beaucoup plus élevé. Comme la taille des particules diminue, le pourcentage de molécules/atomes présents sur la surface est considérablement augmenté. En conséquence, les forces interparticulaires telles que celles de Van Der Waals et les forces électrostatiques, ainsi que l'attraction magnétique, deviennent plus fortes. Sans traitement chimique approprié pour réduire l'énergie de surface, les nanoparticules tendent à former fréquemment des agrégats ou des agglomérats, qui sont difficiles à disperser uniformément dans la matrice polymère [73].

III.3.3. Déformation à la rupture

La figure **III.9** suivante trace la variation de la déformation à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO_2 .

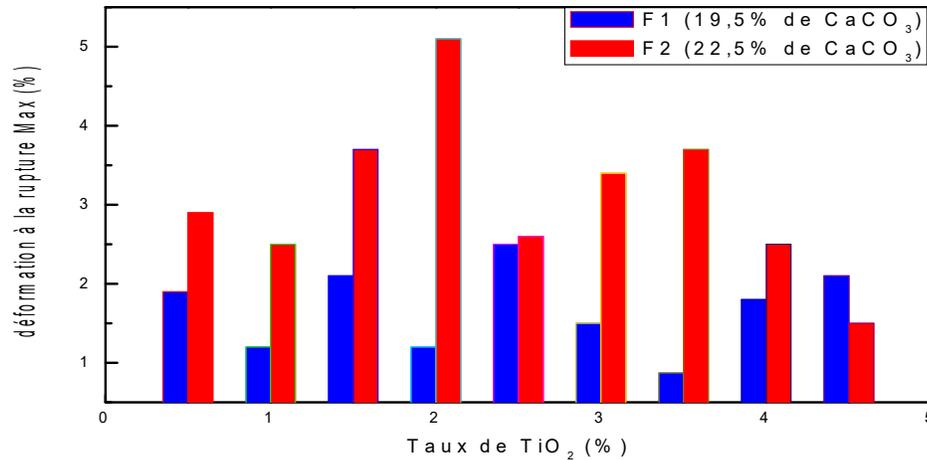


Figure III.9 : Variation de déformation à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO_2 .

Pour chaque deux échantillon de même pourcentage de TiO_2 une diminution significative Les histogrammes de la figure **III.9** montre un changement alternatif des valeurs de la déformation suite à la variation (augmentation) de TiO_2 pour la formulation F1 (19.5% de CaCO_3).

Pour la deuxième formulation F2 (22.5% de CaCO_3) enregistre un effet de l'ajout de TiO_2 plus marqué. La déformation s'élève avec l'augmentation de la charge de TiO_2 pour atteindre sa valeur maximale à 2%. Passé ce seuil elle diminue à cause de la formation d'agrégats et agglomérats issues de l'élévation de la concentration du taux des pigments de TiO_2 .

De façon générale, on remarque de la déformation de F1 par rapport à F2 à cause de l'augmentation du taux de charge de CaCO_3 dans la deuxième formulation qui rend le matériau plus rigide.

III .3.4. Module d'élasticité

La figure III.10 représente la variation du module d'élasticité en fonction de taux de TiO_2

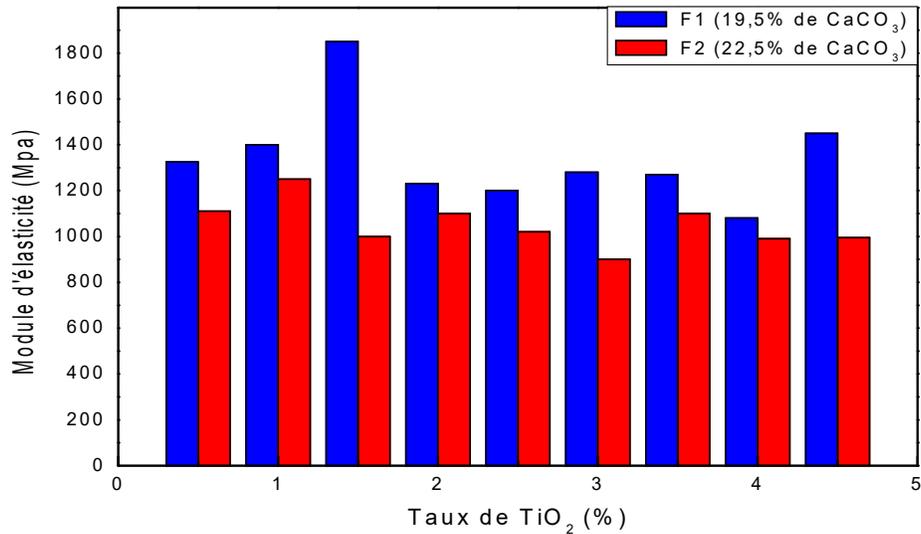


Figure III.10. Evolution du module d'élasticité des différentes formulations à base de PVC rigide en fonction du taux de TiO_2 .

On constate une augmentation du module d'élasticité pour la première formulation F1 pour les petits pourcentages de TiO_2 pour prendre une valeur maximale à 1.5% et diminue légèrement ensuite, à cause de probables formations des agglomérats et agrégats. En ce qui concerne la deuxième formulation les valeurs sont moins importantes que celle de F1 et potentiellement relative (on ne remarque pas de grand écart pour les différents pourcentages de TiO_2).

Pour le même pourcentage de TiO_2 l'effet de la charge de CaCO_3 est clair, comme pour les autres tests (contrainte et déformation), en effet le matériau perd ses propriétés mécaniques de façon significative lorsqu'il devient plus rigide et moins résistant.

Nous remarquons que l'apport du TiO_2 ajouté dans le but d'améliorer la résistance du PVC vis-à-vis des rayonnements UV améliore les propriétés mécaniques.

III.4. Test de choc (Izod)

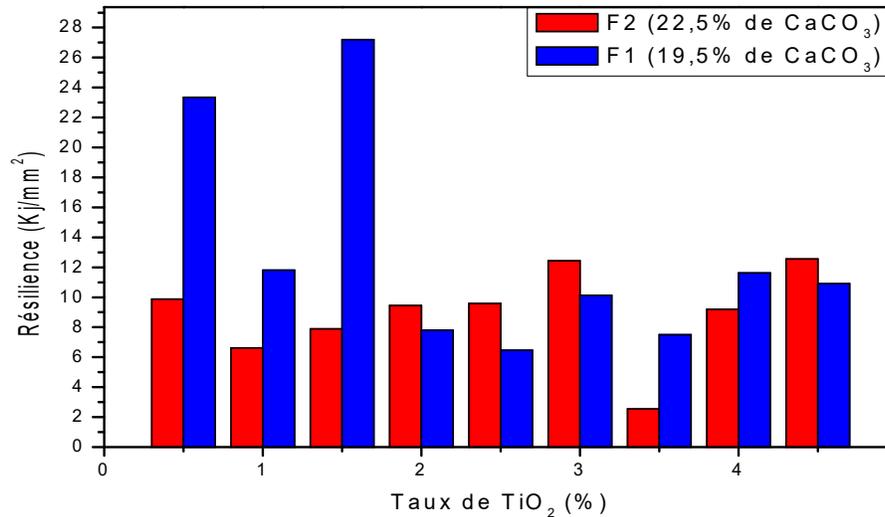


Figure III.11 : Variation de la résilience au choc en fonction du taux de TiO₂.

D'après la **figure III.11** qui représente la variation de la résistance au choc (Izod) des formulations de PVC en fonction du taux de TiO₂.

On remarque une augmentation de la résilience avec un optimum à 1.5% du taux TiO₂ dans la formulation F1. (Pour 1% de TiO₂ de formulation F1 l'éprouvette contenais des bulles d'air ce qui a provoqué une chute de résilience).

Il est à noter que les valeurs des formulations F1 sont supérieures à celles de F2.

Ce résultat est peut être expliqué par la dominance de la phase amorphe qui absorbe le choc vu la croissance de la mobilité moléculaire de cette phase et par conséquent la diminution de la rigidité.

Concernant la deuxième formulation, l'augmentation du taux de CaCO₃ et la formation des agrégats/agglomérats créent des zones de fragilisation responsable des chutes de résilience par rapport à la formulation F1.

Ainsi nous pouvons préconiser la formule à 19.5% de CaCO₃ et 1.5% de TiO₂ pour l'utilisation au niveau de l'industrie.

III.5. Analyse calorimétrique différentielle

Les mesures calorimétriques ont été effectuées afin de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux telles que les températures de fusion T_f et de transition vitreuse T_g .

III.5.1. Effets du taux de TiO_2 sur la température de transition vitreuse (T_g)

(19.5% de $CaCO_3$) :

D'après le tableau **III.1**, nous observons une augmentation de la température de transition du PVC avec l'augmentation de taux de TiO_2 . Cette augmentation est probablement due à la meilleure dispersion de la charge et particulièrement au renforcement des liaisons interfaciales entre le PVC et le TiO_2 . a une valeur supérieur à 2.5 de TiO_2 la température de transition du PVC a tendance à diminuer cette diminution de la température de transition du PVC et peut être attribuée à la mauvaise dispersion de la charge dans la matrice à cause de la formation des agrégats, ce qui conduit à la fragilisation du système. De plus, le manque d'interactions et d'adhésion interfaciale entre les composantes (PVC/ TiO_2).

Tableau III.1 : Valeurs de T_g des formulations de PVC en fonction du taux de TiO_2

PVC	TiO_2 %	T_g (°C)
100%	0,5	88.9
	1	89.9
	1.5	92.9
	2	56.7
	2.5	138.1
	3	123.8
	3.5	79.3
	4	94.8
	4.5	111.8

III.5.2.Effets du taux de TiO₂ sur la température de transition vitreuse (Tg)**(22.5% de CaCO₃) :**

D'après le tableau **III.2** on voit que la température de transition du PVC est augmentée avec l'augmentation du taux de TiO₂. Ceci est dû aussi aux faibles interactions existant entre le TiO₂ et le PVC, ce qui diminue donc la compatibilité entre les différents constituants du système (l'augmentation du taux de TiO₂ va créer un désordre, ceci implique une augmentation de la valeur de Tg).

En comparant ces résultats avec celle de la formulation F1, on constate qu'il y a une augmentation de la Tg après l'augmentation de taux de Ca CO₃.

D'après la littérature [74], l'ajout d'une charge limite la mobilité des chaînes polymères et donc décale la transition vitreuse vers les hautes températures. Ainsi, nos résultats sont en conformité avec ces travaux.

Tableau III.2 : Valeurs de Tg des formulations de PVC en fonction du taux de TiO₂

PVC	TiO ₂	Tg (°C)
100%	0,5	107.9
	1	124.8
	1.5	108.0
	2	71.4
	2.5	58.6
	3	170.4
	3.5	75.2
	4	62.6
	4.5	114.7

Conclusion générale

Conclusion

L'objectif de ce travail en l'étude de l'effet du taux de TiO_2 sur les propriétés mécanique et thermique du polychlorure de vinyle (PVC).

Pour ce faire, deux formulations ont été préparées dans lesquelles on a fixé le taux de charge CaCO_3 de 19.2% pour la formulation F1 et de 22.5% pour la formulation F2 et on a varié le taux de TiO_2 de 0.5 à 4.5% pour les deux formulations.

Les caractérisations par différentes techniques, à chaque étape, ont donné les résultats suivants :

- Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont montré la présence des bandes caractéristiques de PVC ainsi que les pics caractéristiques de TiO_2 avec l'apparition de deux nouveaux pics à 2300 et 2350cm^{-1} expliquant l'augmentation du taux de CaCO_3 dans la formulation F2.
- L'essai de traction a montré l'amélioration du module d'élasticité, la contrainte à la rupture et la diminution de la déformation en fonction du taux de pigment TiO_2 pour les deux formulations F1 et F2. Cette amélioration des propriétés mécaniques est meilleure dans le cas de F1 (19.5% de CaCO_3) par rapport à F2 (22.5% de CaCO_3).
- La mesure de la résilience par essai de choc Izod, a indiqué que l'augmentation du taux de TiO_2 , augmente la tenue au choc de PVC pour la formulation F1 et la diminue dans le cas de la formulation F2 à cause de la charge CaCO_3 . Aussi, on peut recommander la formulation F1 à 1.5% de TiO_2 pour l'utilisation au niveau de l'industrie.
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a montré une augmentation de la T_g en fonction du taux de TiO_2 pour les deux formulations. Cette augmentation est plus marquée dans le cas de la formulation F2, car le taux de charge CaCO_3 est plus élevé.

Perspectives

Comme continuité de ce travail, nous proposons qu'il soit enrichi par les tests et analyses suivantes :

- Nous utilisons le plastographe (Brabander) pour une durée plus longue Afin d'obtenir des résultats plus clairs.
- Effectuer des analyses thermiques par Analyse thermogravimétrique (ATG), et l'Analyse thermomécanique (TMA) pour une meilleure observation de l'effet du TiO_2 sur la stabilisation du mélange de PVC.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D.WYART, « Chlorures de polyvinyle (PVC) : transformation, façonnage, recyclage ». Technique de l'ingénieur, Vol. 0722, Paris, 2014.
- [2] F.ROUABEH, « Influence des conditions et du type malaxage sur l'efficacité des additifs du pvc ». Mémoire magister. Université FERHAT- ABBES, Sétif, 1992.
- [3] J.A.BRUDSON, « Plastics materials ». Third Edition, p263, (1975).
- [4] C.D.ANDERSON et E.S.DANIELS, « Emulsion Polymérisation and Latex Applications». Smithers Rapra Publishing, P160, (2003)
- [5] J.VENE, Les plastiques. Dépôt légal, France,(1976).
- [6] D.AUSSEUR, «Polychlorure de vinyle». Technique de l'ingénieur, AM 3323, Paris, (1999).
- [7] J.CHERON, « risques présentes par les polymères et leur adjuvants au cours de la mise en œuvre ». Technique de l'ingénieur, AM 3498, Paris, (1996).
- [8] « [http // inventros about.com / Science /inventros / library / b1 / b112 2 html](http://inventros.about.com/Science/inventros/library/b1/b1122.html) ». consulté le 15 /03/2015
- [9] J.P.ARLIE, « Les thermoplastiques de grand tournage ». Nathan, Paris, 1969.
- [10] S.MAIZA et M.TOUMI, Mémoire de fin d'étude (DEUA). Université FERHAT- ABBES, Sétif, 1994.
- [11] M. FONTANILLE et J.PIERRE VAIRON, polymérisation, Technique de l'ingénieur, AM 3040. Paris, 1996.
- [12] J.P.TROTICRONO, « Matières plastiques (structure, propriétés) ». Nathan, Paris, 1996.
- [13] Anne CHABROL *et* Stéphane GIROIS Technique de l'ingénieur AM 3 233 P 2_12. 2013 Paris
- [14] D.DECKER, « Degradation and stabilization of PVC ». Owen, p.81, 1984.
- [15] M.W.SABAA, M.G.MIKHAEL et N.A.MOHAMED, « Substituted maleimides as thermal stabilizers for plasticized poly(vinyl chloride). Polymer Degradation and Stability ».Vol. 27. 3, p 319-336,1990

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [16] T.HJERTBERG et E.M SÖRVIK, On « the influence of HCl on the thermal degradation of poly (vinyl chloride) ». Journal of Applied Polymer Science. Vol. 22, pp. 2415-2426,1978.
- [17] M.BENES, V.PLACEK et G.MATUSCHEK, « Lifetime simulation and thermal characterization of PVC cable insulation materials ». Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 82, 3, pp. 761-768,2005.
- [18] M.BENES, « Characterization of PVC cable insulation materials and products obtained after removal of additives ». Journal of Applied Polymer Science. Vol. 99, pp. 788-795,2006.
- [19] E.ARKIS, « Thermal Stabilization of poly(vinyl chloride) by organotin compounds ». Polymer Degradation and Stability. Vol. 88, pp. 46-51,2005.
- [20] C.MAILLARD et G.METZGER, « Procédure de dosage des chlorures par coulométrie ». note interne EDF.HM65/2728,1991.
- [21] D.ALLARA et W.HAWKINS, « Stabilization and Degradation of Polymers ». Advances in Chemistry. Series 169,1978.
- [22] H.SARVETNICK, « Polyvinyl Chloride ». Reinhold Plastics Applications Series. 1969.
- [23] R.STROMBERG, « Thermal decomposition of poly(vinyl chloride) ». J. of Polymer Science. Vol. 35, pp. 355-368,1959.
- [24] G.METZGER, « Synthèse finale des études sur le PVC pour câbles de centrales ». note interne EDF.HM65/2979,1993.
- [25] M.VERONELLI, M.MAURO, et S.BRESADOLA, « Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples ». Polymer Degradation and Stability. Vol. 66, pp. 349-357,1999.
- [26] C. GEIGY, « Manuel des additifs du PVC ». Heidelberg, Paris, 1971.
- [27] «PVC info home», [en ligne]. Disponible sur : WWW.PVC Info Home.htm. (Consulté le : 02/06/2015)
- [28] K.Z.GUMARGALIEVA, « Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride) ». Polymer Degradation and Stability. Vol. 52, pp. 73-79,1996.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [29] R.BENAVIDES, « Different thermo-oxydative degradation routes in poly(vinyl chloride) ». *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 73, 3, pp. 417-423,2001.
- [30] « Extrusion d'un plastique », [en ligne]. Disponible sur : Extrusion d'un plastiqueWikipédia.htm. (Consulté le : 02/06/2015).
- [31] « DTR- Document technique réglementaire » : Règles de pose des canalisations en plastique destinées aux projets d'alimentation en eau potable « 2008 ».
- [32] J.P.TROTIGNON, M.PIPERAUD, J.VERDU et A.DOBRACZYNSKI, « Précis de matières plastiques, structures, propriété, mise en oeuvre et normalisation ». 4^{ème} édition, Nathan, France, 1987.
- [33] A. Russell. « *The Mineralogical Magazine* », *The Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, Vol. 30, p. 617-624, 1955.
- [34] R. M. McKinney, W. H. Madson. « *Titanium And Its More Useful Compounds* », *Journal of Chemical Education*, Vol. 13, p155-159, 1936.
- [35] F. Boelter, C. Simmons, P. Hewett. « *Exposure Data From Multi-Application, Multi Industry Maintenance Of Surfaces And Joints Sealed With Asbestos-Containing Gaskets And Packing* », *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Vol. 93, p194-209, 2010.
- [36] X. Rocquefelte, F. Goubin, H. J. Koo, M. H. Whangbo, S. Jobic. « *Investigation Of The Origin Of The Empirical Relationship Between Refractive Index And Density On The Basis Of First Principles Calculations For The Refractive Indices Of Various TiO2 Phases* », *Inorganic chemistry*, Vol. 43, p2246–2251, 2004.
- [37] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia . « *Surface Studies Of In Vitro Biocompatibility Of Titanium Oxide Coatings* », *Applied Surface Science*, Vol. 172, p167–177, 2001.
- [38] The Essential Chemical Industry Online. « *Basic Chemicals: Titanium Dioxide* », The Essential Chemical Industry Online [en ligne]. Disponible sur < <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html> > (consulté le 27/03/2014)
- [39] J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison. « *First-Principles Calculations Of The Phase Stability Of TiO2* », *Physical Review B*, Vol. 65, p1-15, 2002.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [40] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov. « *Towards The Theory Of Hardness Of Materials* », Journal of Superhard Materials, Vol. 32, p 143-147, 2010.
- [41] J. L. Murray, H. A. Wriedt. « *The O–Ti (Oxygen-Titanium) System* », Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, p 148-165, 1987.
- [42] V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky. « *Atomistic Simulation Of The Crystal Structures And Bulk Moduli Of TiO₂ Polymorphs* », Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62, p 887–895, 2001.
- [43] S. D. Mo, W. Y. Ching. « *Electronic And Optical Properties Of Three Phases Of Titanium Dioxide. Rutile, Anatase, And Brookite* », Physical Review B, Vol. 51, p 13023-13032, 1995.
- [44] L. G. Phillips, D. M. Barbano . « *The Influence Of Fat Substitutes Based On Protein And Titanium Dioxide On The Sensory Properties Of Lowfat Milks* », Journal of Dairy Science, Vol. 80, p 2726–2731, 1997.
- [45] S. Yuan, W. Chen, S. Hu. « *Fabrication Of TiO Nanoparticles/Surfactant Polymer Complex Film On Glassy Carbon Electrode And Its Application To Sensing Trace Dopamine* », Materials Science and Engineering: C, Vol. 25, p 479–485, 2005.
- [46] T. V. Anuradha, S. Ranganathan. « *Nanocrystalline TiO₂ By Three Different Synthetic Approaches: A Comparison* », Bulletin of Materials Science, Vol. 30, 263-269, 2007.
- [47] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemseddine. « *Nanostructured Crystalline TiO₂ Through Growth Control And Stabilization Of Intermediate Structural Building Units* », The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 101, p8052–8053, 1997.
- [48] T. Sugimoto. « *Synthesis Of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles By Gel–Sol Method 3. Formation Process And Size Control* », Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 259, p 43–52, 2003.
- [49] T. Sugimoto. « *Synthesis Of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles By Gel–Sol Method 4. Shape Control* », Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 259, p 53– 61, 2003.
- [50] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Tanemura. « *Fabrication, Characterization And Raman Study Of Anatase-TiO₂ Nanorods By A Heating-Sol–Gel Template Process* », Journal of Crystal Growth, Vol. 264, p 246–252,

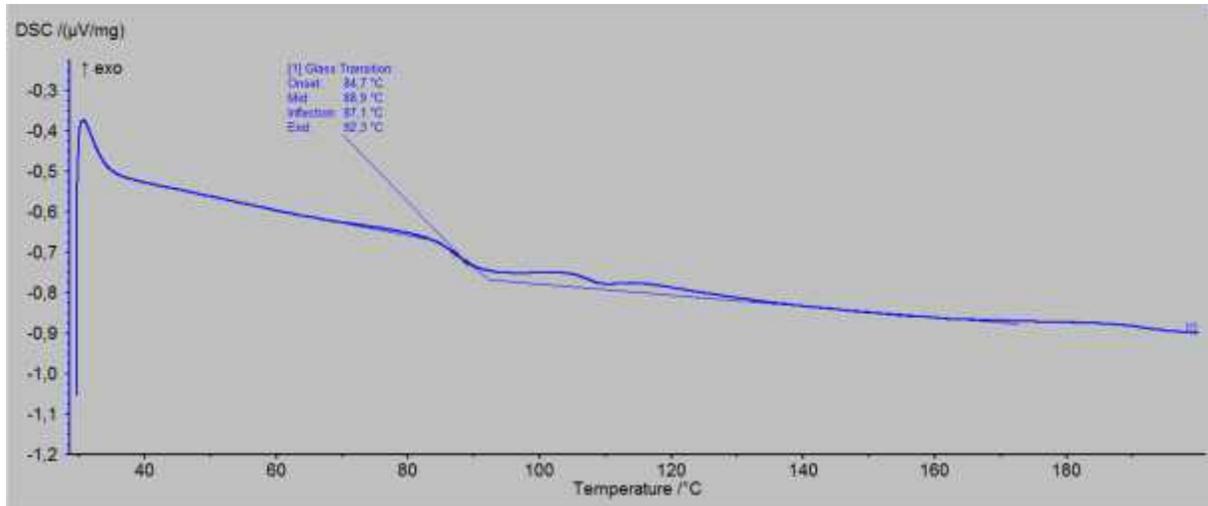
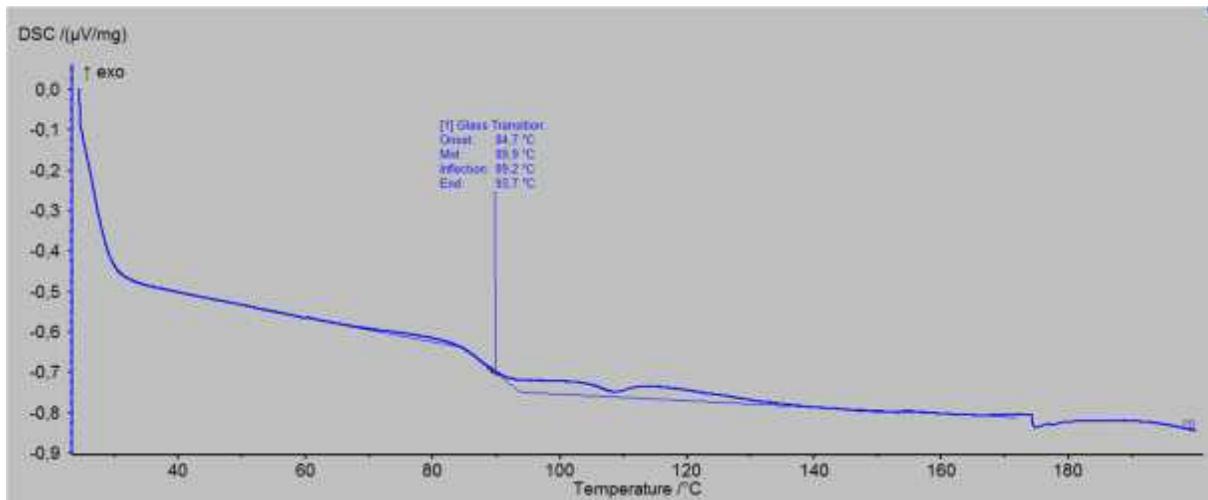
- 2004.
- [51] Y. Lin, G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie, L. D. Zhang. « *Fabrication And Optical Properties Of TiO₂ Nanowire Arrays Made By Sol Gel Electrophoresis Deposition Into Anodic Alumina Membranes* », Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 15, p2917-2922, 2003.
- [52] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet. « *Selective Synthesis Of Brookite, Anatase And Rutile Nanoparticles: Thermolysis Of TiCl₄ In Aqueous Nitric Acid* », Journal of Materials Science, Vol. 42, p 6689-6695, 2007.
- [53] Y. Zhang, G. Li, Y. Jin, J. Zhang, L. Zhang. « *Hydrothermal Synthesis And Photoluminescence Of TiO₂ Nanowires* », Chemical Physics Letters, vol. 365, p 300– 304, 2002.
- [54] E. Alonso, I. Montequi, M. J. Cocero. « *Effect Of Synthesis Conditions On Photocatalytic Activity Of TiO₂ Powders Synthesized In Supercritical CO₂* », The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 49, p 233–238, 2009.
- [55] A. El-Sheikh. « *Deposition Of Anatase On The Surface Of Activated Carbon* » Surface and Coatings Technology, Vol. 187, p 284–292, 2004.
- [56] S. Pradhan. « *Growth Of TiO₂ Nanorods By Metalorganic Chemical Vapor Deposition* », Journal of Crystal Growth, Vol. 256, p 83–88, 2003
- [57] L.-C. Jiang, W.-D. Zhang. « *Electrodeposition Of TiO₂ Nanoparticles On Multiwalled Carbon Nanotube Arrays For Hydrogen Peroxide Sensing* », Electroanalysis, Vol. 21, p 988–993, 2009.
- [58] K. Nagaveni, G. Sivalingham, M. S. Hegde, G. Madras. « *Photocatalytic Degradation Of Organic Compounds Over Combustion-Synthesized Nano-TiO₂* », Environmental science & technology, Vol. 38, p 1600–1604, 2004.
- [59] P. Zeman and S. Takabayashi. « *Nano-Scaled Photocatalytic TiO₂ Thin Films Prepared By Magnetron Sputtering* », Thin Solid Films, Vol. 433, p 57–62, 2003.
- [60] K. Wegner, W. J. Stark, S. E. Pratsinis. « *Flame-Nozzle Synthesis Of Nanoparticles With Closely Controlled Size, Morphology And Crystallinity* », Materials Letters, Vol. 55, p 318–321, 2002.
- [61] J. D. Casey, J. S. Haggerty. « *Laser-Induced Vapour-Phase Synthesis Of Titanium Dioxide* », Journal of Materials Science, Vol. 22, p 4307-4312, 1987.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [62] G. L. Chiarello, D. Paola, E. Selli . « *Environmental Applications Effect Of Titanium Dioxide Crystalline Structure On The Photocatalytic Production Of Hydrogen* », Photochemical & Photobiological Sciences, Vol.10, p355-360, 2011.
- [63] R. E. Day. « *The Role Of Titanium Dioxide Pigments In The Degradation And Stabilisation Of Polymers In The Plastics Industry* », Polymer Degradation and Stability, Vol. 29, p 73–92, 1990.
- [64] A. Simon-Deckers . « *Effets Biologiques De Nanoparticules Manufacturées: Influence De Leur Caractéristiques* », thèse de doctorat, Paris : Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 2008.
- [65] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang. « *The Fabrication And Switchable Superhydrophobicity Of TiO₂ Nanorod Films* », Angewandte Chemie (International ed. in English), Vol. 44, p5115–5118, 2005.
- [66] O. Varghese. « *Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes* », Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 93, p 338–344, 2003.
- [67] A. Fujishima , K. Honda . « *Electrochemical Photolysis Of Water At A Semiconductor Electrode* », Nature, Vol. 238,p 37-38, 1972.
- [68] U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, M. Grätzel . « *Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells With High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies*», Nature, Vol. 395, p 583-585, 1998
- [69] D.A. REECE. « *Development Of Conducting Polymers For Separations* », Thèse de Doctorat, Université de Wollongong - New South Wales, Australie, 2010.
- [70] N. A. SANTOS, M. L. A. TAVARES, R. ROSENHAIM, F. C. SILVA, V. J. Jr .FERNANDES, I. M. G. SANTOS et A. G. SOUZA.
« *Thermogravimetric And Calorimetric Evaluation Of Babassu Biodiesel Obtained By The Methanol Route* », Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 87,2007.
- [71] M. Grandcolas, Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques, Thèse de Doctorat, Ecole de chimie, Polymères et Matériaux, (2009).
- [72] Guichard Y, Schmidt J, Darne C, Gaté L et al. - Cytotoxicity and genotoxicity of nanosized and microsized titanium dioxide and iron oxide particles in

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- SyrianHamster Embryo cells. *Ann Occup Hyg*, 1-14,2012.
- [73] R.K. Goyal, A.B. Kulkarni, Electrical properties of novel three-phase polymer nanocomposites with a high dielectric constant, *J. Phys. D: Appl. Phys* [en ligne], 45, (2012).Disponible sur <https://stacks.iop.org/JPhysD/45/465302> (consulté le 08.05.2015).
- [74] P.Xiao,M.Xiao,K.Enog «preparation of exfoliated graphite/polystyrene composites by polymerization filling technique» *Polymere* 24(11) ;4816(2001)

Analyse calorimétrique différentielle à balayage**Les thermogrammes DSC de formulation F1 (19.5%de CaCO₃)****Figure IV.1:** thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 0,5% TiO₂**Figure IV.2:** thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 1% TiO₂.

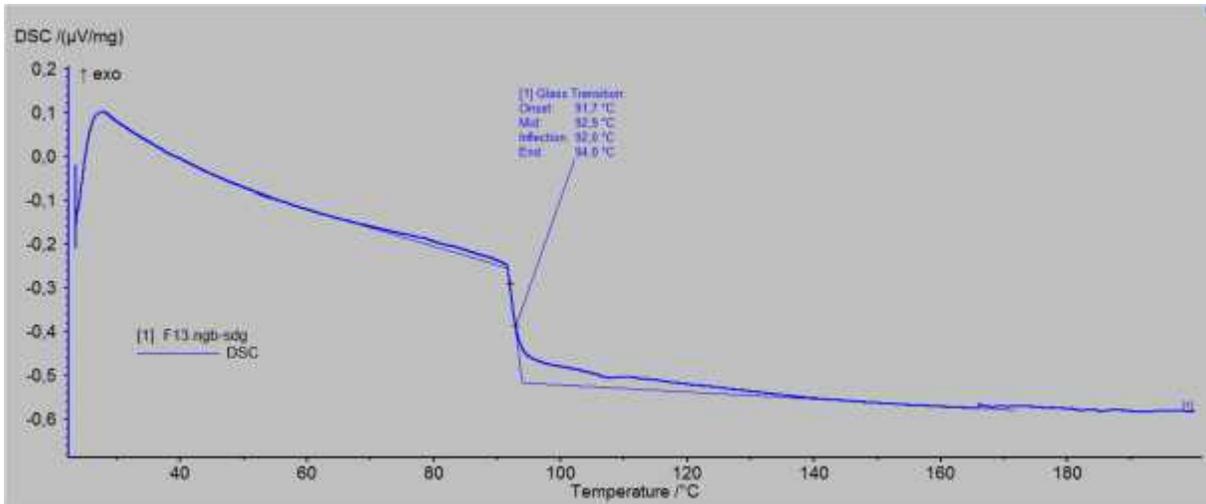


Figure IV.3: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 1,5% TiO₂.

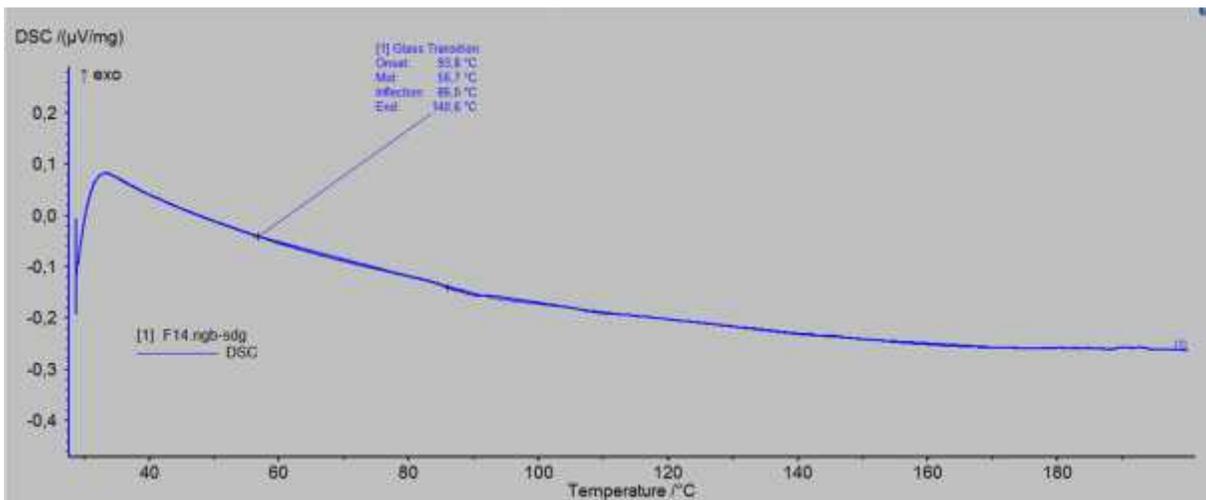


Figure IV.4: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 2 % TiO₂.

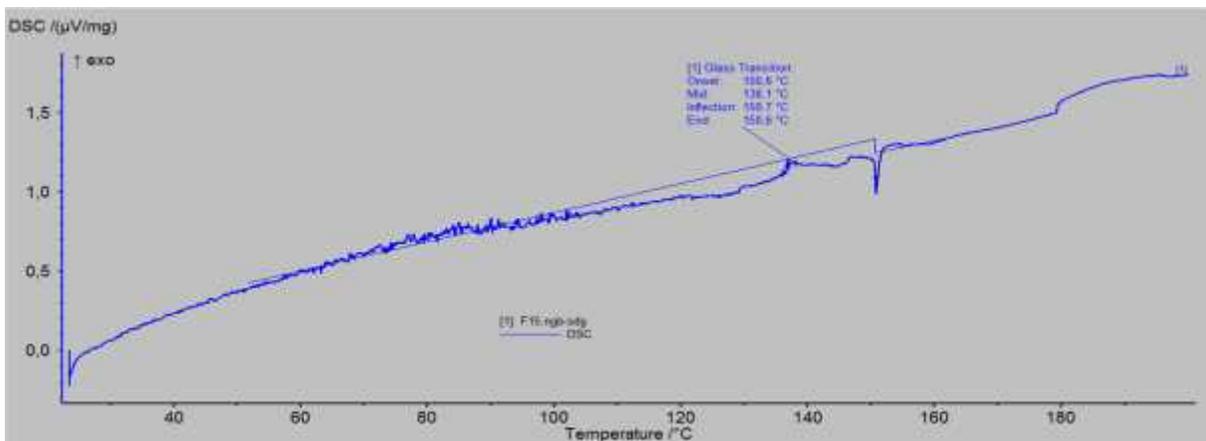


Figure IV.5: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 2.5 % TiO₂.

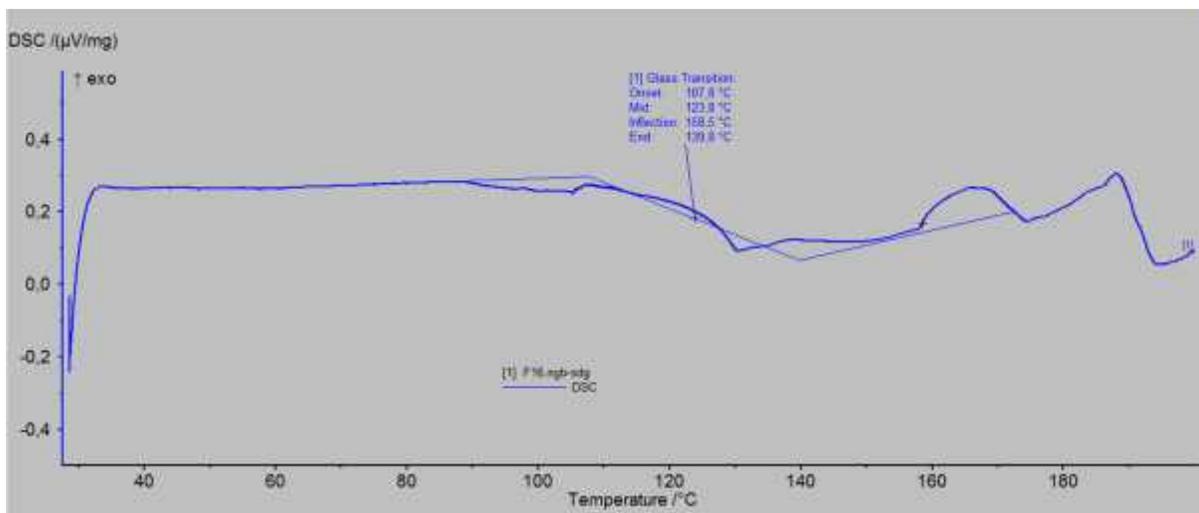


Figure IV.6: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 3 % TiO_2 .

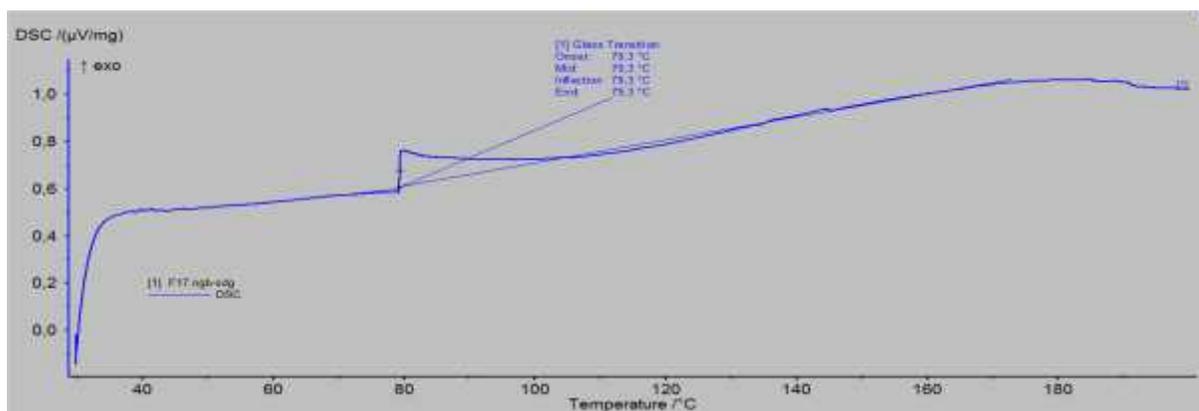


Figure IV.7: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 3.5 % TiO_2 .

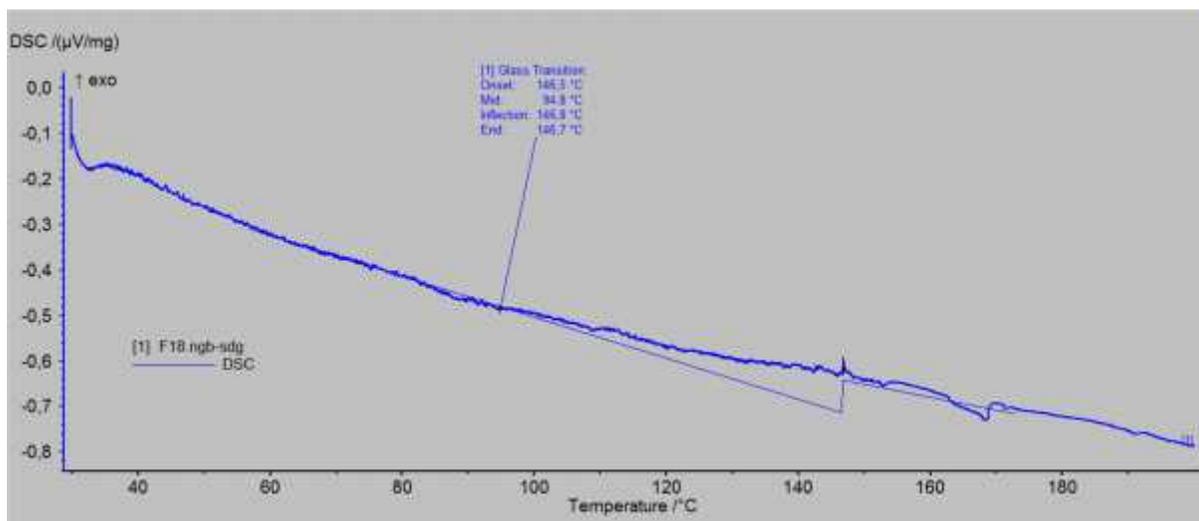


Figure IV.8: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 4 % TiO_2 .

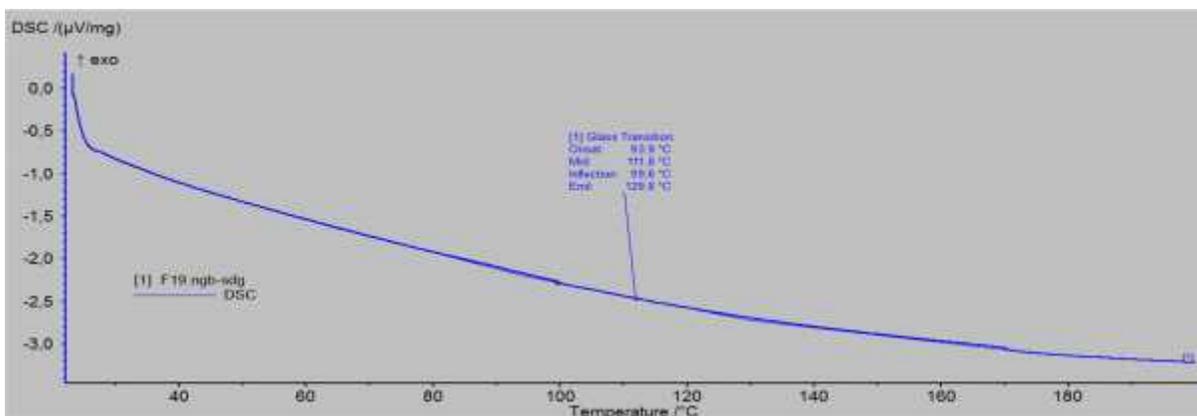


Figure IV.9: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 4.5 % TiO_2 .

Les thermogrammes DSC de formulation F2 (22.5%de CaCO_3)

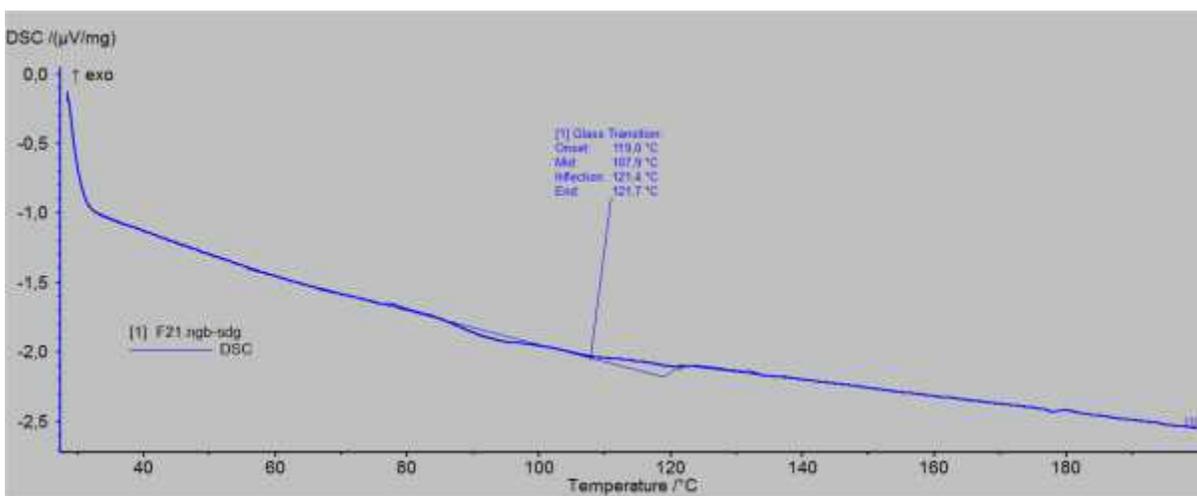


Figure IV.10: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 0,5 % TiO_2 .

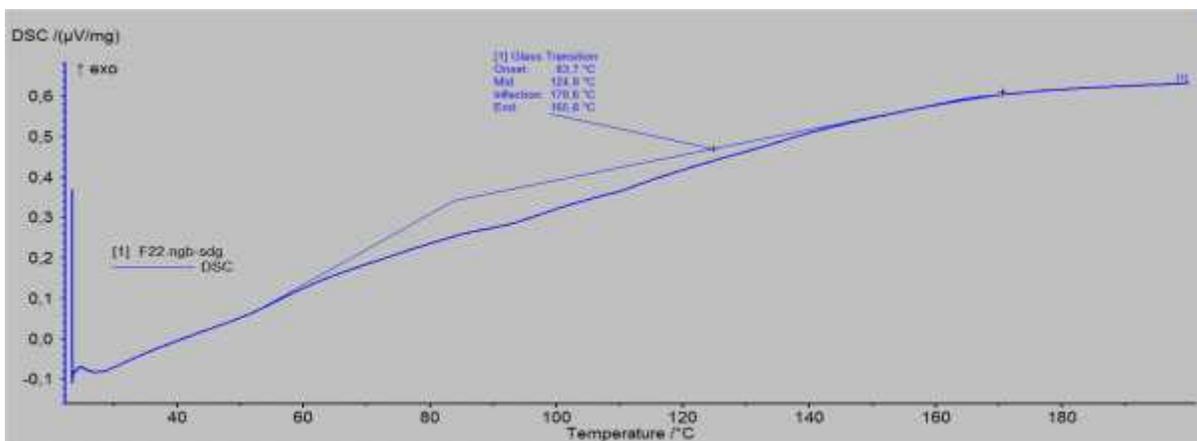


Figure IV.11: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 1 % TiO_2 .

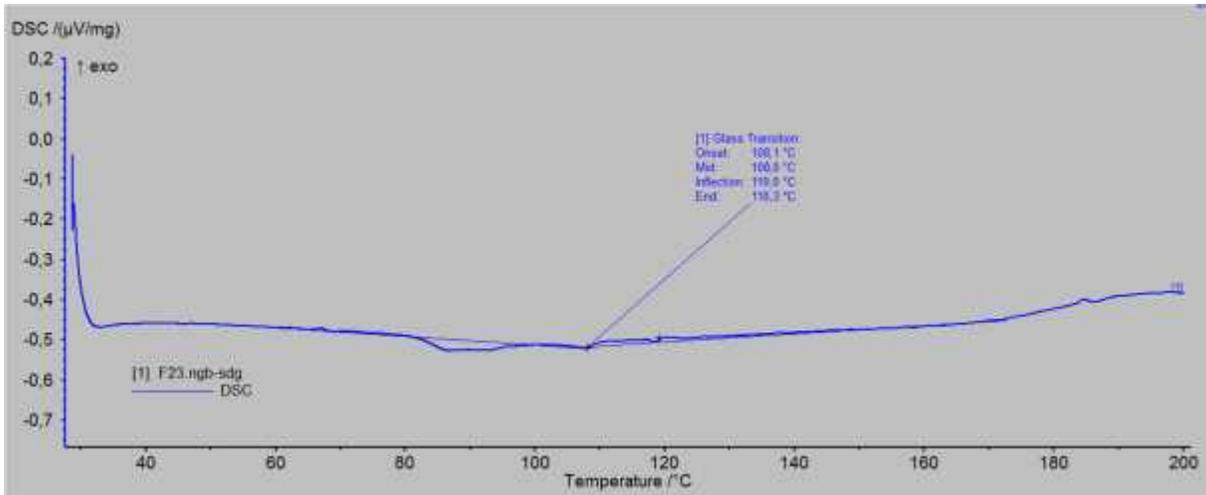


Figure IV.12: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 1.5 % TiO_2 .

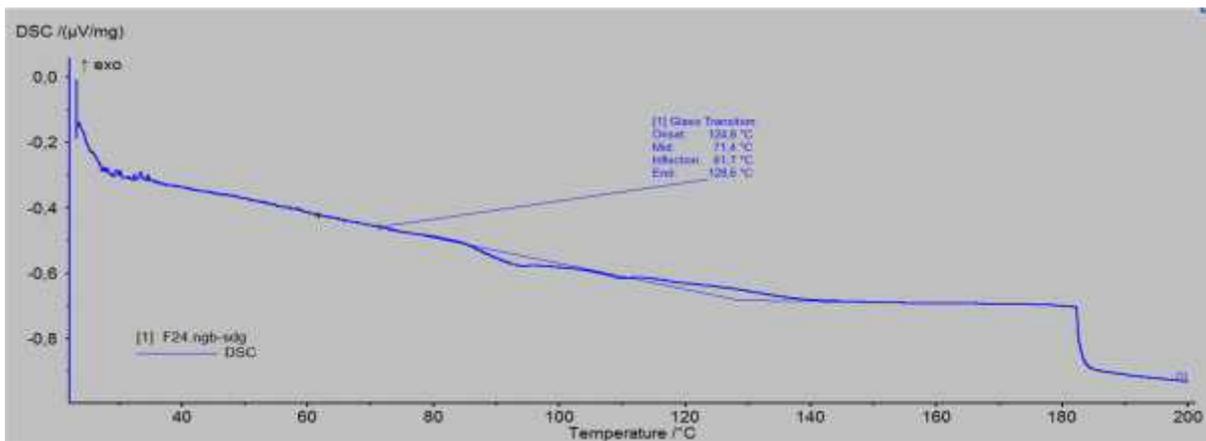


Figure IV.13: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 2 % TiO_2 .

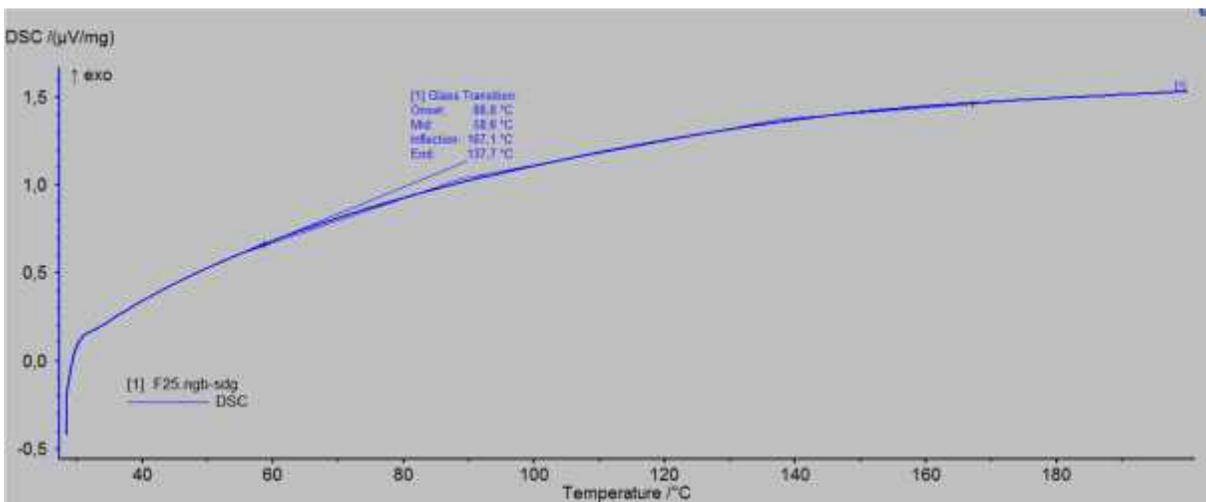


Figure IV.14: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 2.5 % TiO_2 .

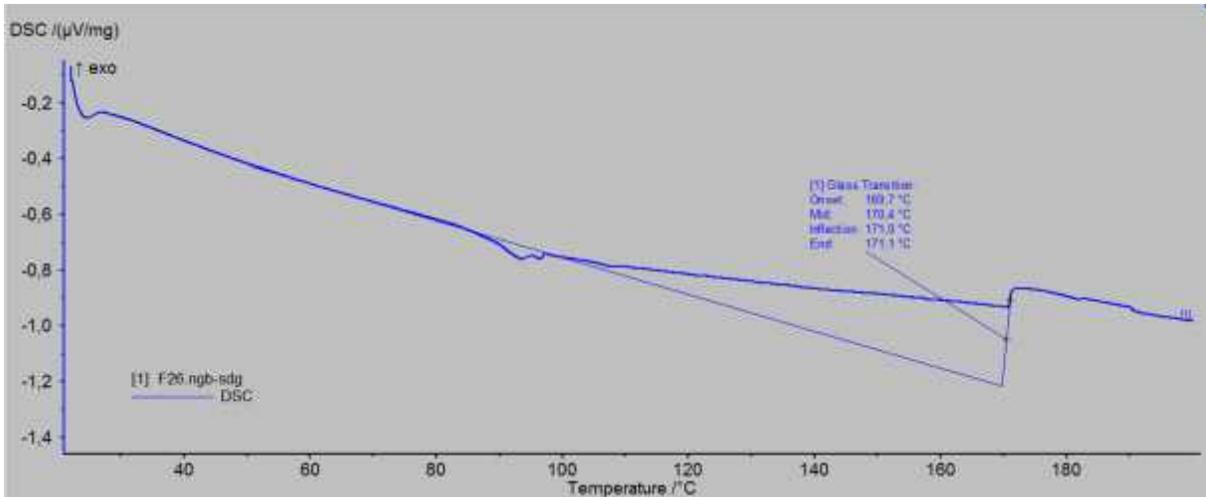


Figure IV.15: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 3 % TiO_2 .

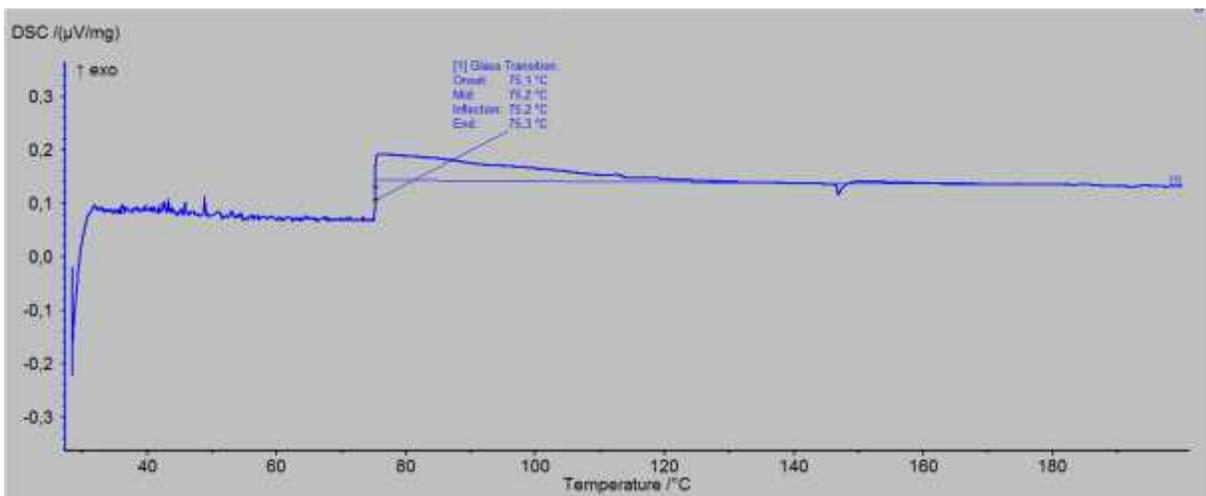


Figure IV.16: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 3.5 % TiO_2 .

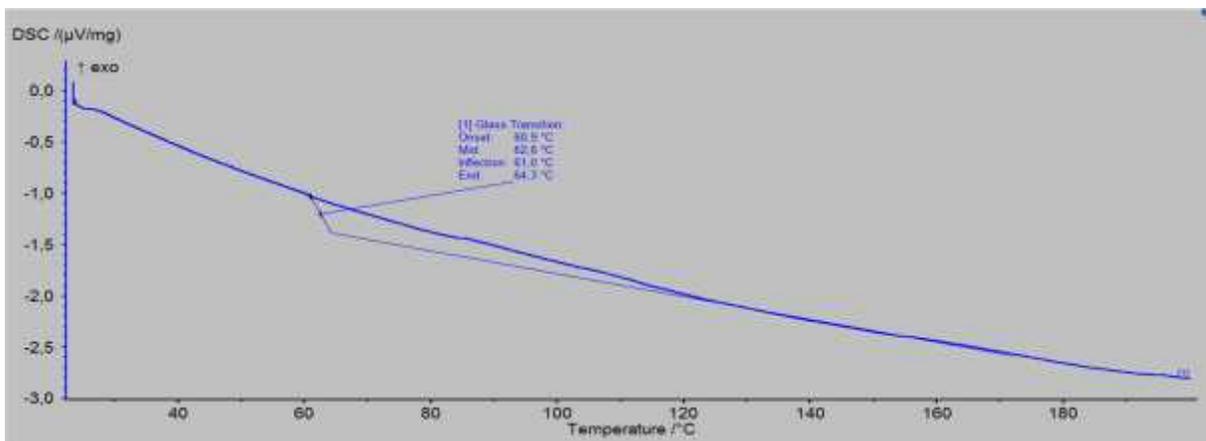


Figure IV.17: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 4 % TiO_2 .

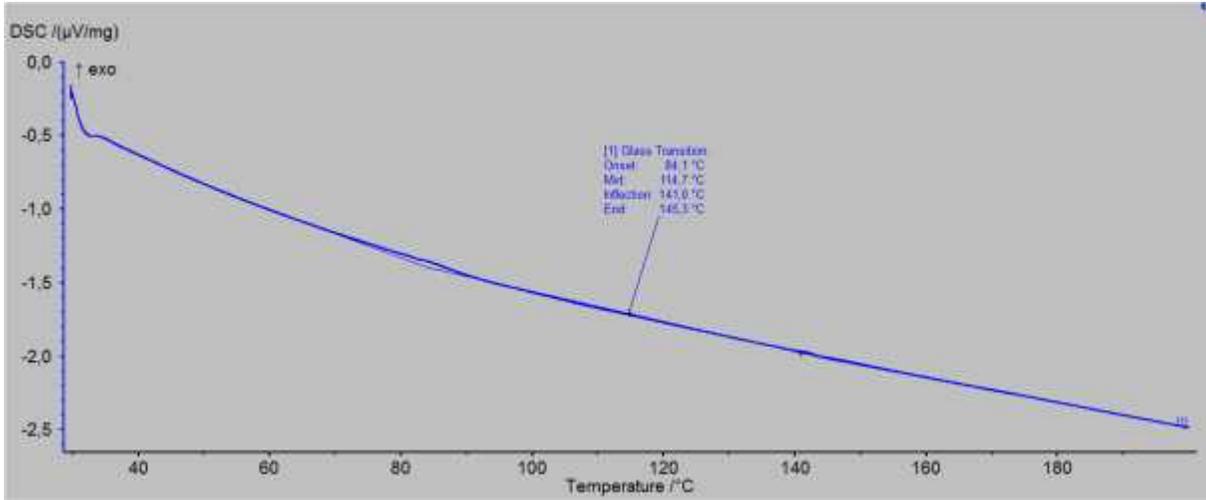


Figure IV.18: thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec 4.5% TiO_2 .

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'effet du taux de TiO_2 sur les propriétés mécaniques et thermiques du polychlorure de vinyle (PVC). Pour ce faire, deux formulations ont été préparées dans lesquelles on a fixé le taux de charge CaCO_3 de 19.5% pour la formulation F1 et de 22.5% pour la formulation F2 et on a varié le taux de TiO_2 de 0.5 à 4.5% pour les deux formulations. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont montré la présence des bandes caractéristiques de PVC ainsi que les pics caractéristiques de TiO_2 et CaCO_3 . L'essai de traction a montré l'amélioration de la rigidité de matériau en fonction du taux de pigment TiO_2 pour les deux formulations F1 et F2. Cette amélioration est meilleure dans le cas de F1 (19.5% de CaCO_3) par rapport à F2 (22.5% de CaCO_3). La mesure de la résilience par essai de choc Izod, a confirmé que la tenue au choc de PVC est meilleure pour la formulation F1. Ainsi, on peut recommander la formulation F1 à 1.5% de TiO_2 pour l'utilisation au niveau de l'industrie. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a montré une augmentation de la T_g en fonction du taux de TiO_2 pour les deux formulations. Cette augmentation est plus marquée dans le cas de la formulation F2, car le taux de charge CaCO_3 est plus élevé.

Abstract

This work deals study of the effect of the TiO_2 level on the mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride (PVC). For that, two formulations were prepared in which the CaCO_3 loading rate was set at 19.5% for the F1 formulation and 22.5% for the F2 formulation and the TiO_2 content was varied from 0.5 to 4.5% for both formulations. The results obtained by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IRTF) showed the presence of the characteristic bands of PVC as well as the characteristic peaks of TiO_2 and CaCO_3 . The tensile test showed the improvement in material stiffness as a function of the pigment content TiO_2 for the two formulations F1 and F2. This improvement is better in the case of F1 (19.5% CaCO_3) compared to F2 (22.5% CaCO_3). Measurement of resilience by impact test Izod confirmed that the impact resistance of PVC is better for formulation F1. Thus, the formulation F1 can be recommended at 1.5% TiO_2 for use at the industry level. Differential Scanning Calorimetry (DSC) showed an increase in T_g as a function of the TiO_2 level for both formulations. This increase is more pronounced in the case of the F2 formulation since the CaCO_3 charge rate is higher.

الملخص

يتناول هذا البحث دراسة تأثير مستوى TiO_2 على الخواص الميكانيكية والحرارية لكلوريد البولي فينيل (بك). لذلك، تم إعداد صياغتين تم فيهما تحديد معدل تحميل $CaCO_3$ 19.5% لصياغة F1 22.5% لصياغة F2 TiO_2 0.5% لكلا الصيغتين. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من قبل التحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء فورييه (إرتف) وجود عصابات مميزة من بك وكذلك قمم مميزة من TiO_2 $CaCO_3$. وأظهر اختبار الشد TiO_2 للصيغتين F1 F2. هذا التحسن هو أفضل في حالة F1 (19.5) $CaCO_3$ F2 (22.5) قياس الم (إيزود) تأثير هو أفضل لصياغة F1. وهكذا، يمكن التوصية باستخدام الصيغة F1 1.5 سيد التيتانيوم للاستخدام على مستوى الصناعة. أظهر المسح التفاضلي للمسح (دسك) زيادة في تغ كدالة لمستوى TiO_2 لكلا الصيغتين. هذه الزيادة أكثر وضوحا في حالة صياغة F2 $CaCO_3$.