

N° Ordre..../FSI/UMBB/2018

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



Faculté des sciences de l'ingénieur

Mémoire de Master

Présenté par :

Boulekhoukh Mohamed Elamine

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

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des polymères

L'influence du taux de dioxyde de titane (TiO_2) sur les propriétés mécaniques et thermiques d'une formulation du PVC

Devant le jury composé de :

M^r Aksas	Hamouche	M.C.A	UMBB	President
M^{me} Ouslimani	Nassira	M.C.A	UMBB	Examinatrice
M^{me} Belloul	Nabila	M.C.B	UMBB	Examinatrice
M^{me} Boumerdassi	Karima	M.C.A	UMBB	Promotrice

Année Universitaire 2017/2018

Remerciement

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force et la

Patience afin d'accomplir ce modeste

travail. Je tiens à remercier plus particulièrement

Madame K. Boumerdassi ma promotrice pour sa disponibilité,

Son aide précieuse, son soutien tout au long de ce travail

Un grand merci au groupe K-Plast. En particulier

Madame Bendris Aicha et Manel pour m'avoir aidé à accomplir ce

modeste travail.

Je voudrais également remercier l'ensemble du personnel du

laboratoire polymères Sétif. En particulier Melle Imen mayouf pour

son aide précieuse

Je voudrais également remercier tout les

Enseignants du département de génie des

Procédés industriel UMBB. Je remercie tout ce qui a contribué

de près ou de loin à accomplir ce modeste travail.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma mère, mon père,
mon frère, mes sœurs et toute ma famille.*

À mes amis et mes collègues : Oussama Marrouche, Hichem,

Bouzid, Fateh Mayouf, Zaki, Didine, Tayeb,

Ali , Chiki, Yasser, Krimo, Sofiane, Panini, Hasni,

Fathi, Omar, Fateh, Zitouni , Mouhamed, Taher, Billel,

Akram, Samir, Hamza, Sami, Moustapha, Amine et Sofia

À tout mes camarades de MPOLY 16

SOMMAIRE

Dédicace	I
Remerciement.....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	1

CHAPITRE I ÉTUDE 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.....	4
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.....	5
I.5.5.1.Comportement au feu	6
I.6.Vieillessement du PVC.....	6
I.6.1. Défauts de structure dans le PVC.....	6
I.6.2. Dégradation thermique du PVC.....	6

I.6.2.1. Déshydrochloruration du PVC.....	6
a) Coloration du PVC durant la déshydrochloruration.....	11
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.....	15
I.7.2.3. Les charges.....	16
I.7.2.4. Les pigments	16
a) Noires de carbone.....	16
b) Dioxyde de titane.....	16
PARTIE II : Le dioxyde de titane	
I.8. Introduction	18
I.9. Propriétés structurales.....	19
I.10.PropriétésduTiO ₂	20
I.11. Méthodes de synthèse.....	21
I.11.1. Mecanosynthèse et synthèse mécanochimique.....	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. Electrodeposition et oxydation directe du titane.....	22
I.11.6. La Physical Vapor Deposition (PVD).....	22
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 MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
II.1. Matières utilisée.....	27
II.1.1. Résine	27
a) Le polychlorure de vinyle	27
II.1.2. Additifs.....	28
a) Les stabilisants thermiques.....	28
b) Lubrifiant.....	28
c) Charge CaCO ₃	28
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. Brabander (Plastograph).....	30
II.3.9. Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.5. Préparation des films.....	31
II.6. Préparation des éprouvettes.....	32
II.7. Tests effectués	32
II.7.1. Test de choc.....	32
II.7.2. Essai de traction.....	33
II.7.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	35
II.7.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	35
II.7.5. Diffraction des rayons X(DRX).....	36
II.7.6. Brabender (Plastograph).....	36

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSIONS

III.1. Introduction.....	37
III.2. Résultat et discussions.....	37
III.2.1.Résultat de l'infrarouge à transformée de fourier.....	37
III.3. Essais mécanique.....	40
III.3.1.Test de traction.....	40
III.3.2.La contrainte à la rupture.....	40
III.3.3.déformation la repture.....	41
III.3.4.Module d'élasticité.....	41
III.3.5. Test de choc(Izod).....	42
III .4.Analyse calorimétrique différentielle.....	43

III.5.Brabander (Plastograph).....	46
III.6. Diffraction des rayons X(DRX)	46
Conclusion générale.....	48
Références bibliographiques.....	49
Annexe.....	55

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.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 de PVC avec une variation de taux deTiO₂.
- Figure III.4 :** Variation contrainte à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de Tio2
- Figure III.5 :** TiO₂ fin : agrégat de particules micrométriques (MEB)
- Figure III.6 :** TiO₂ ultra-fin: agrégat de particules nanométriques(MEB)

- Figure III.7 :** variation de la déformation à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO_2
- Figure III.8 :** Evolution du module d'élasticité des différentes formulations à base de PVC rigide en fonction du taux de TiO_2
- Figure III.9 :** Variation de la résilience en fonction du taux de TiO_2
- Figure III.10 :** Variations de la T_g du PVC en fonction du taux de TiO_2
- Figure III.11 :** Plastograph de différentes formulations du PVC en fonction de taux de TiO_2
- Figure III.11 :** Diffractogramme de différentes formulations du PVC en fonction de taux de TiO_2

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
Tableau III.1 :	Valeurs de Tg des formulations de PVC en fonction du taux de TiO ₂
Tableau III.2 :	Temp de stabilité thermique, torque palier et torque maximal de Déférentes formulations du PVC en fonction de taux de Tio ₂
Tableau III.3 :	Taux de cristallinité de déférentes formulations du PVC en fonction de 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 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 national, et l'une de Sétif parmi ces unités 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 mécanique, thermiques, et Spectroscopiques 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 une revue bibliographique sur le PVC et le dioxyde de titane.

INTRODUCTION GENERALE

La partie expérimentale rapportée dans le deuxième chapitre, les principales caractéristiques des matières premières utilisées, puis décrit le protocole expérimental.

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 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 plus 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]:

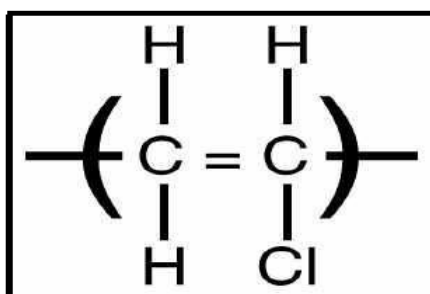


Figure I.1 : Structure de la formule chimique du PVC [10].

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 [24]. 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].

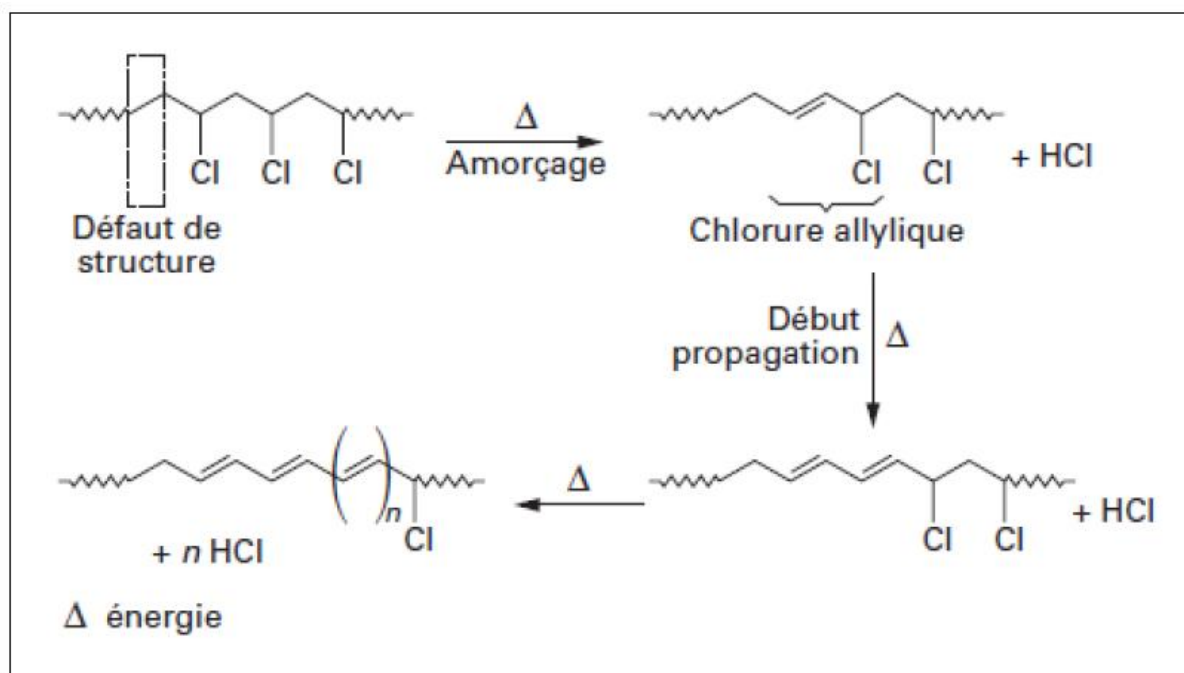


Figure I.2 : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC [16].

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].

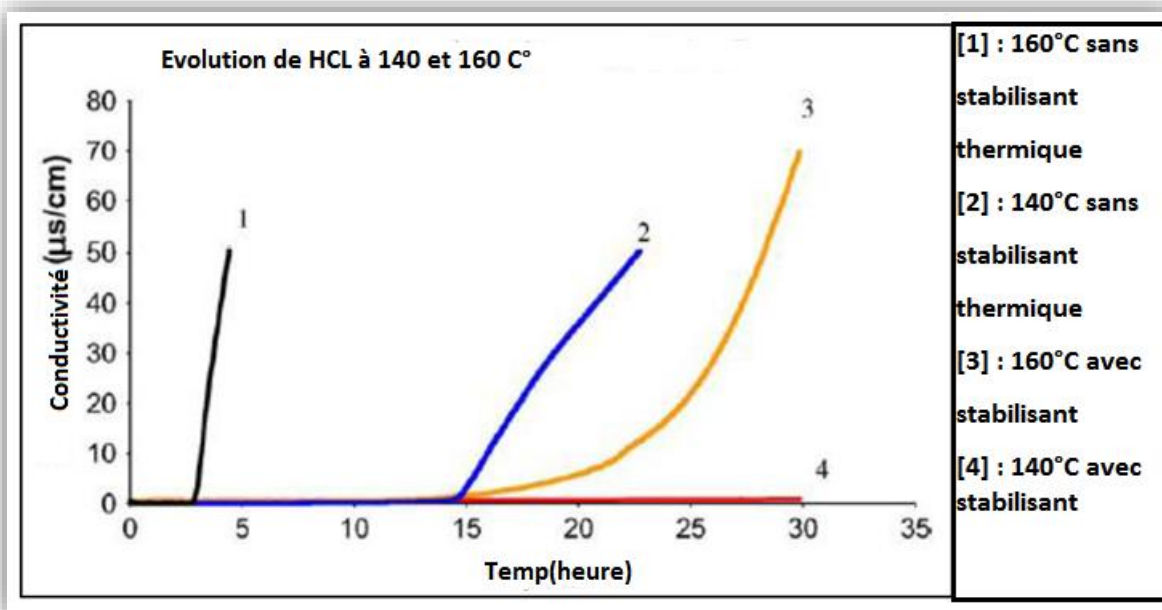


Figure I.3 : Perte de HCl de films chauffés à 140°C et 160°C [21].

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 :

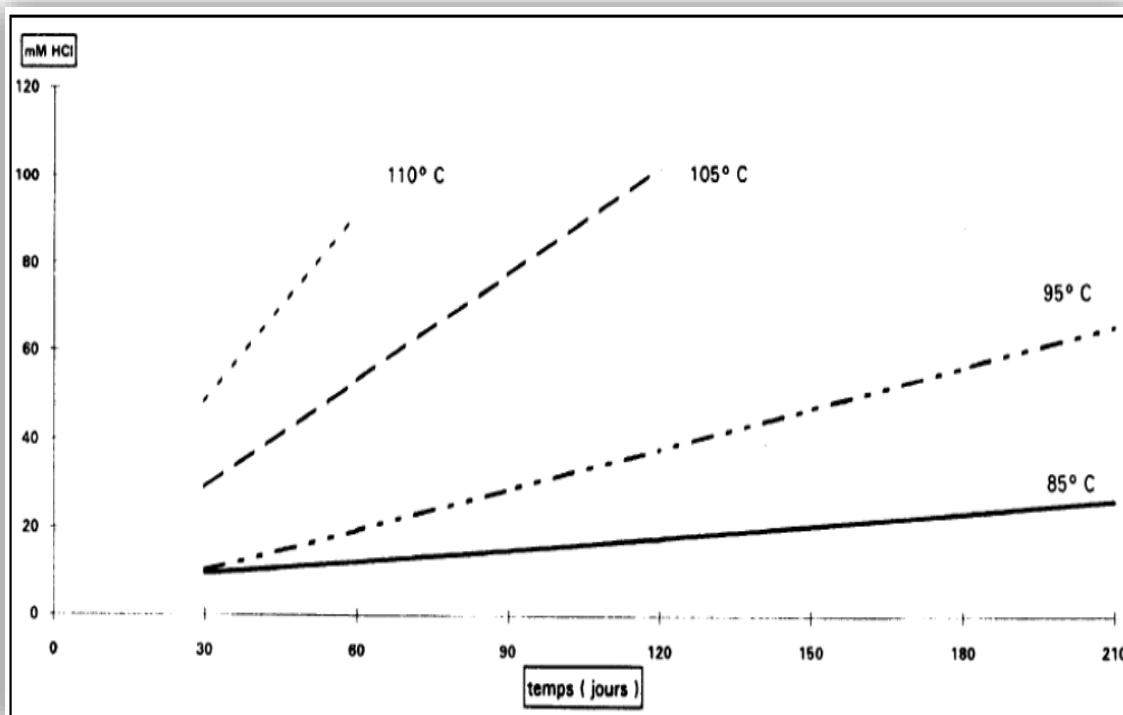


Figure I.4 : Consommation de stabilisant thermique lors de vieillissements à différentes températures d’une même formulation, dosé par titrage potentiométrique [22].

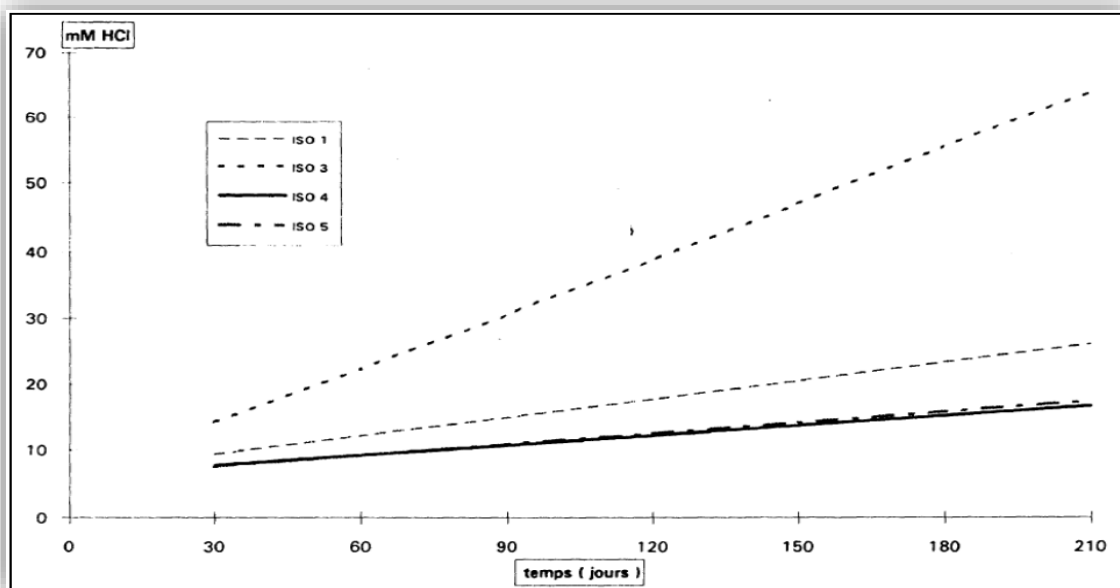


Figure I.5 : Consommation de stabilisant thermique lors d’un vieillissement à 85°C pour différentes formulations, dosé par titrage potentiométrique [22].

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].

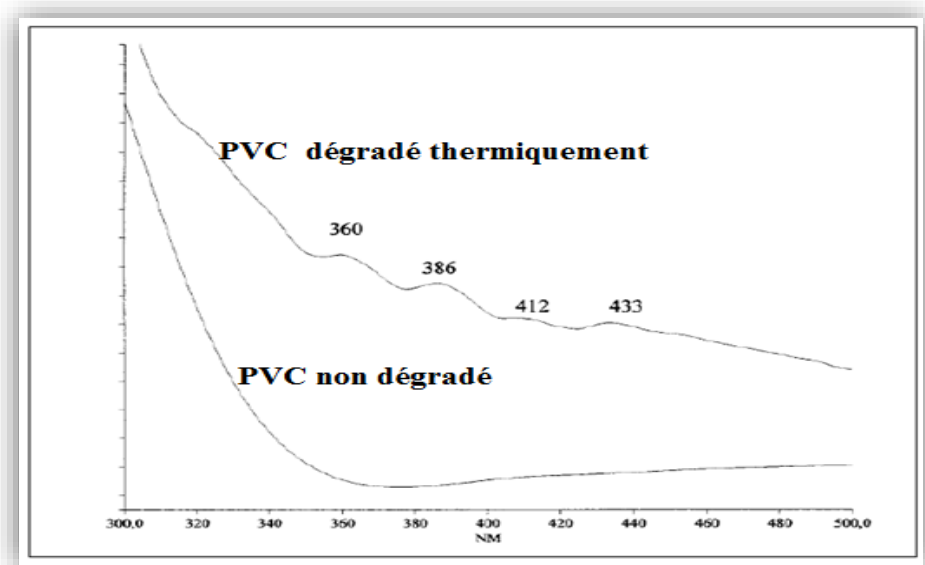
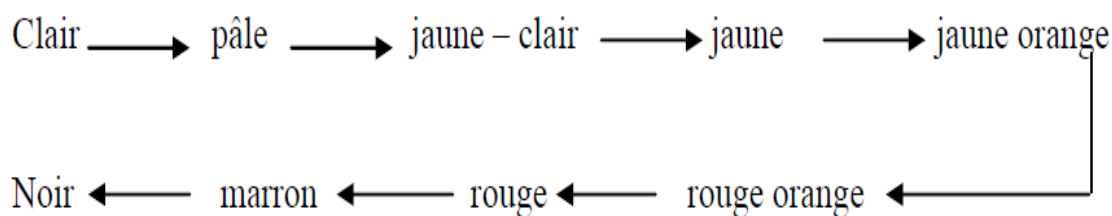


Figure I.6 : Comparaison des spectres UV d'un PVC non dégradé et dégradé thermiquement [23].

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 plus intense avec l'augmentation du dégagement d'HCl, le changement de la couleur évolue comme suit [24]:

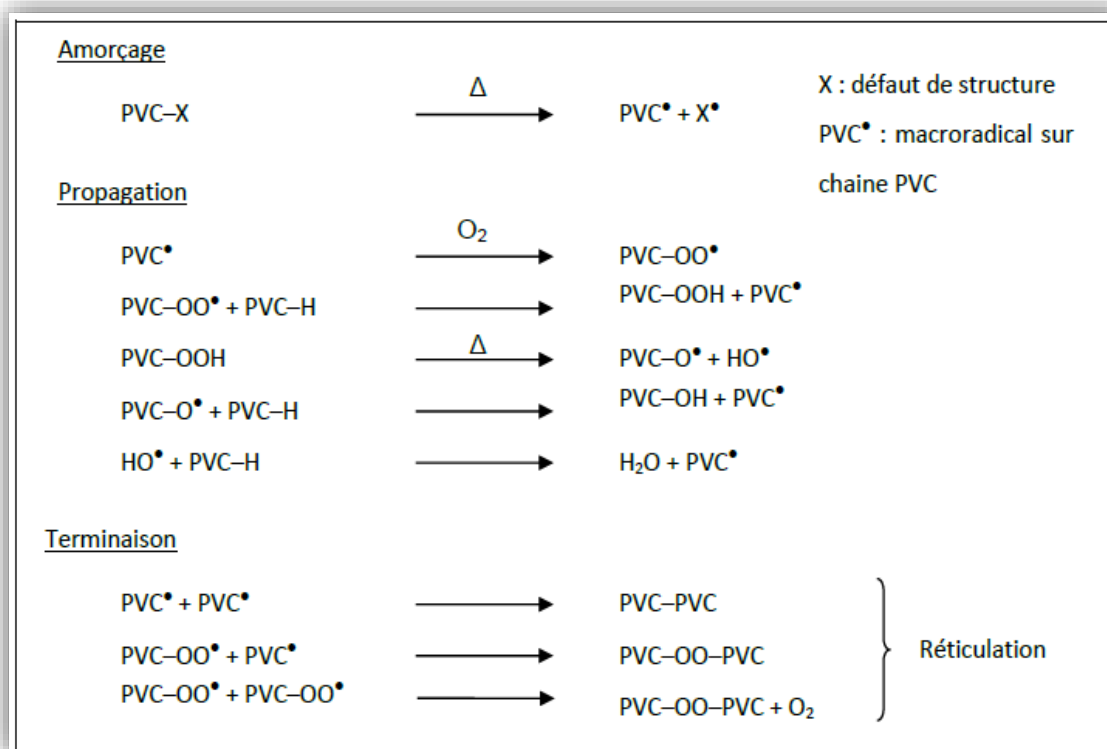


I.6.2.2.Oxydation du PVC

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 hétéro-



lytique 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 bi-cylindrique. 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].

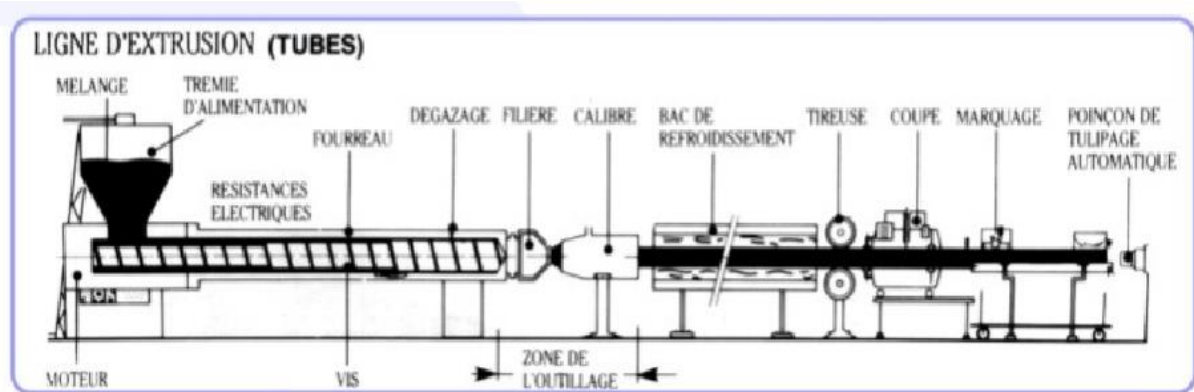


Figure I.8 : Ligne d'extrusion des tubes [28].

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 ;
- ✓ Absorbent UV ;
- ✓ Autres absorbent ;
- ✓ Quencher ;
- ✓ 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.1**). 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 II.2** illustre les domaines d'applications du TiO₂ pour l'année 2013 :

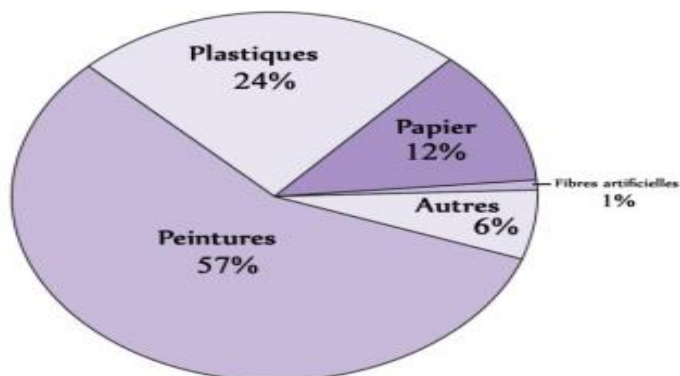


Figure I.10 : Les principaux domaines d'application du TiO₂ [38].

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

I.8. Propriétés structurales

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le **tableau II.1** ; la **figure II.3** illustre les structures cristallographiques de différentes formes du TiO₂ [39].

Le dioxyde de titane TiO₂ se trouve dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutil, l'anatase et la brookite. A des pressions élevées, le TiO₂ 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 rutil et l'anatase se transforment en structure *columbite* ou TiO₂-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 α-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 rutil montrent que cette dernière phase est la phase d'équilibre, avec une transformation anatase /rutil 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 TiO₆, ou chaque ion Ti⁴⁺ est entouré par un octaèdre de six ions O²⁻ et qui diffère par sa distorsion pour chaque polymorphe du TiO₂. 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.

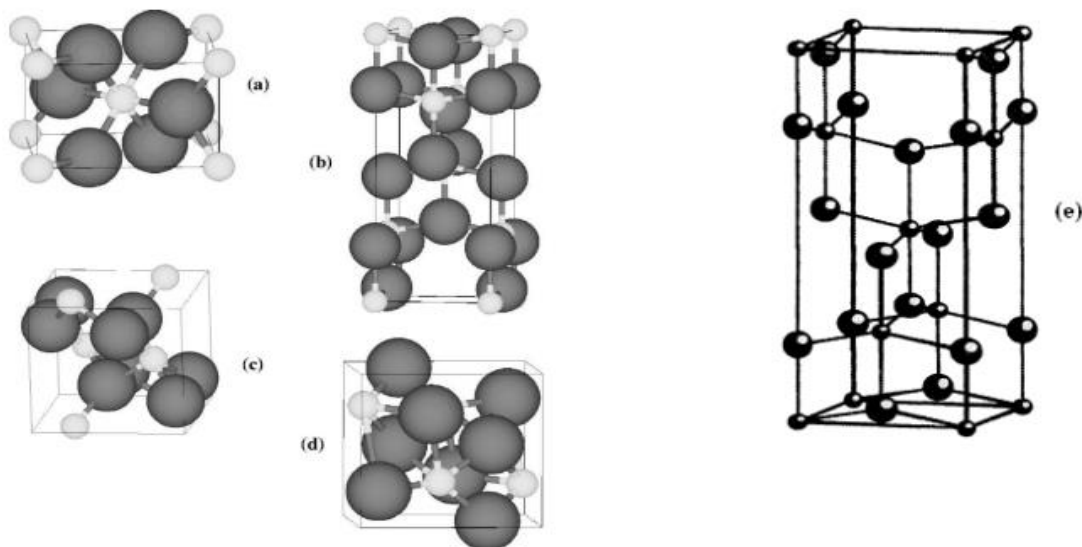


Figure I.11 : Phases cristallographiques du TiO_2 (a) rutile, (b) anatase, (c) columbite, (d) baddeleyite et (e) brookite ; Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères les ions Ti. [39, 43].

I.9. Propriétés du TiO_2

Le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé (tableau III.2) 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 TiO_2 . [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.10. 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.10.1. 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.10.2. Méthode sol-gel

C'est un procédé de synthèse de nombreuses céramiques. Dans le cas du TiO_2 , 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.10.3. 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.10.4. 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.10.5. Electrodeposition et oxydation directe du titane

L'électrodeposition 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.10.6. 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.10.7. 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.10.8. 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- 11. 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 II.4**), 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].

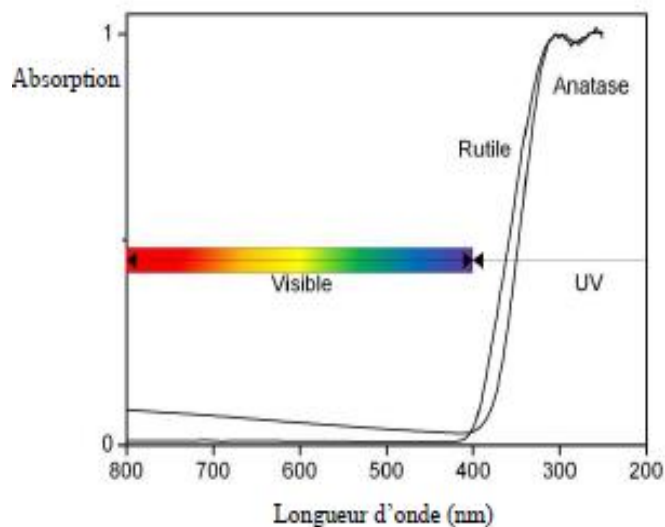


Figure I.12 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [62, 63].

I.12. Applications

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO_2 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'infirmer définitivement une toxicité du TiO_2 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 TiO_2 auraient un impact sur sa toxicité [64].

- Le TiO_2 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 TiO_2 peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO , H_2) ou d'humidité [66].

- Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du TiO_2 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 TiO_2 est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [68].

CHAPITRE II
MATERIAUX ET
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

II.1. Matières utilisées

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

II.1.1. 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	Method de mesure
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 à 67	-
Degree de Polymérisation	-	970 à 1070	-
Viscosité propre	Cps	0,89 à 01,95	ASTM D – 1243-58T
Matière Volatile	%	0,2	-
Densitéapparente	g.ml ⁻¹	0,5 à 0,54	ASTM D-1895-67
Granulométrie 63-230	%	95 –0,3	-
Yeux de poisson	nbr	20	MTC
Résistivitécubique	S.cm ⁻⁶	3,5 .1013	MTC
Temps d'absorption	S	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Min	65	ISO – R – 182
Impuretés	%	5	-
Teneurecendres	%	0,03	-

Conditionnement et emballage:

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

II.1.2. 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 $4,17\text{g/cm}^3$, une masse molaire de $79,90\text{ g/Mol}$, une pureté de 99,94% et une taille moyennes des particules inférieure à $50\mu\text{m}$.

II.2. Organigramme de la partie expérimentale :

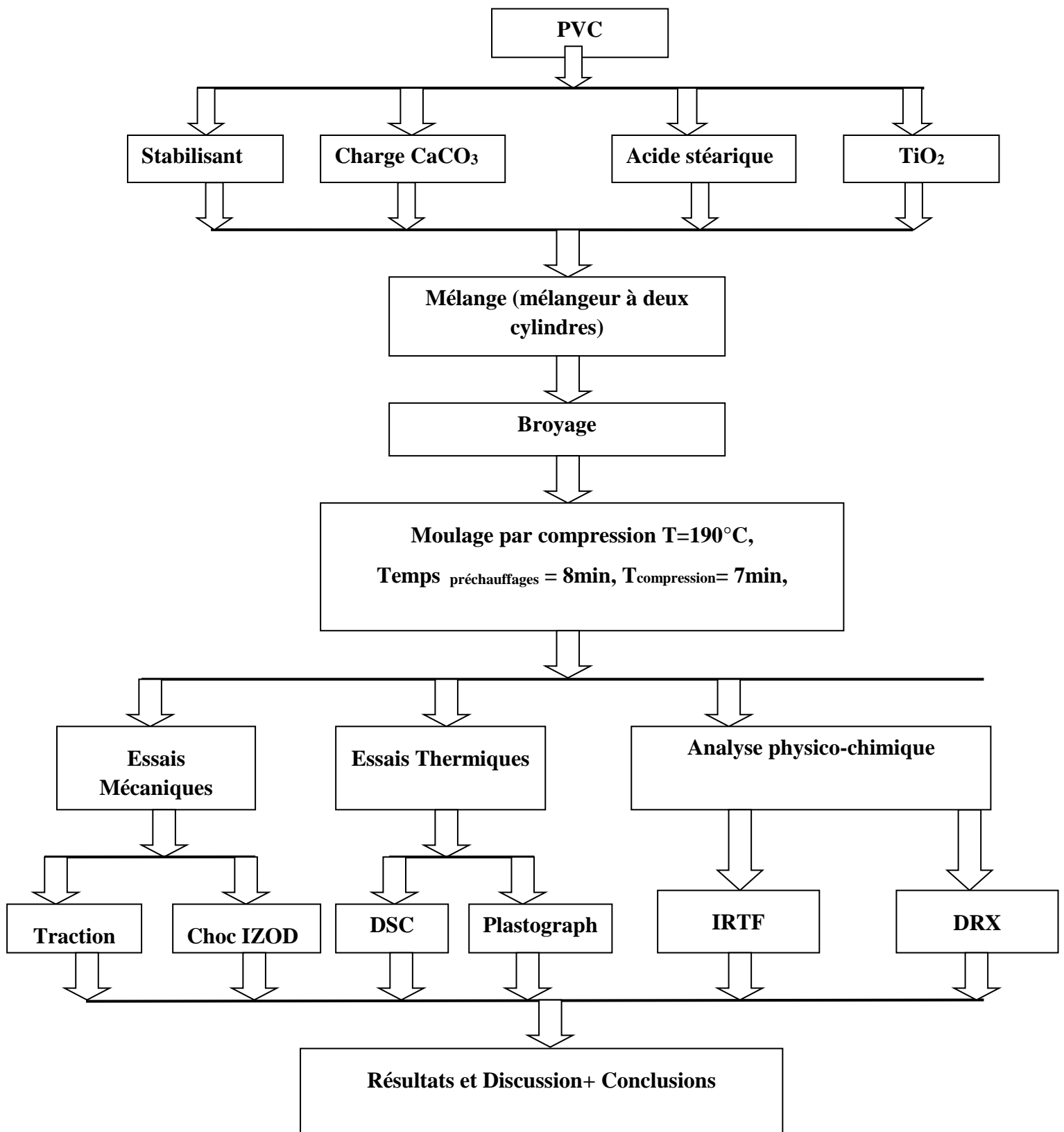


Figure II.1 : Protocole expérimental.

II.3. Equipements utilisés

II.3.1. Mélangeur a deux cylindres

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

II.3.2. Broyeur

- Marque : DREHER BRABENDER ;

II.3.3. Presse manuelle pour éprouvettes

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

II.3.4. Presse manuelle pour films

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

II.3.5. Machine de choc

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

II.3.6. Machine de traction

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

II.3.7. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

II.3.8. Brabander (Plastograph)

- Marque : Brabender® Plastograph®
- vitesse de 0,2 à 150 min⁻¹

II.3.9. Diffraction des rayons X (DRX)

- Marque : D8 Advance Bruker
- Anode fixe en cuivre avec $K\alpha = 1.54184 \text{ \AA}$

- Détecteur linéaire rapide LynxEye
- θ/θ avec un goniomètre de diamètre de focalisation de 500 mm

Tableau II.4 : variation de TiO₂ en fonction de formulation de PVC

Formulation	PVC	Charge : le carbonate de calcium	Stabilisant thermique à base Pb	Lubrifiant : l'acide stéarique	TiO ₂
F1	78.26	19.5	1.956	0.13	0.5
F2	78.26	19.5	1.956	0.13	1
F3	78.26	19.5	1.956	0.13	1.5
F4	78.26	19.5	1.956	0.13	2
F5	78.26	19.5	1.956	0.13	2.5
F6	78.26	19.5	1.956	0.13	3
F7	78.26	19.5	1.956	0.13	3.5
F8	78.26	19.5	1.956	0.13	4

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 300 gr. Chacune de ces masses est homogénéisée à chaud (190°C) dans le mélangeur à deux cylindres pendant 4 minutes.

Après d'obtenir la matière résultante, on la met dans un broyeur afin de l'utiliser dans les différents tests.

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 des 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 ResilImpactor 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 :

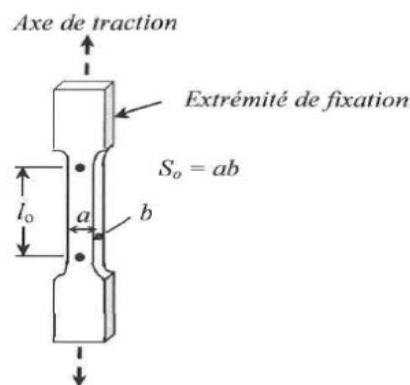


Figure II.2: Éprouvette de traction [47].

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 mm.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 :

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

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. Calorimétrie différentielle à balayage (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).

II.7.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins.

Si l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques constitutifs d'un matériau, la Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par Diffraction aux Rayons X (DRX) permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques.

II.7.6. Brabender (Plastograph)

Les malaxeurs de mesure Brabender sont des têtes de mesure pouvant être branchées à un Plastograph® EC* ou EC Plus* Brabender. Ils servent aux essais sur thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères et matières apparentées en vue de mesurer l'influence combinée de la température et du cisaillement.

III.1. Introduction :

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

III.2. Résultat et discussions

III.2.1. Résultat 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 IV.1 représente le spectre infrarouge d'un film de PVC. $\text{---}[\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}]\text{---}_n$

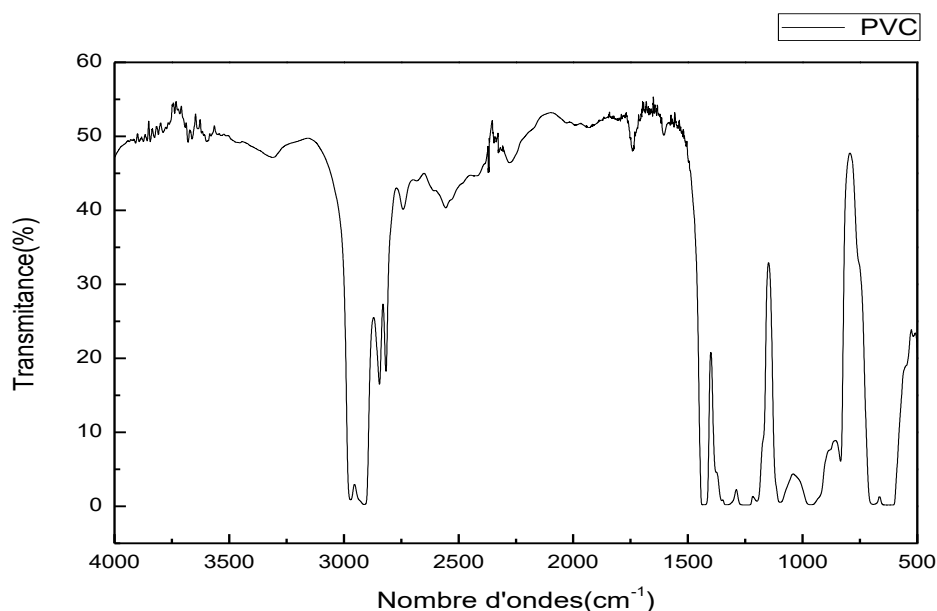


Figure III.1. Spectre infrarouge d'un film de PVC

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 1370 cm^{-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 620 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison C-Cl.

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

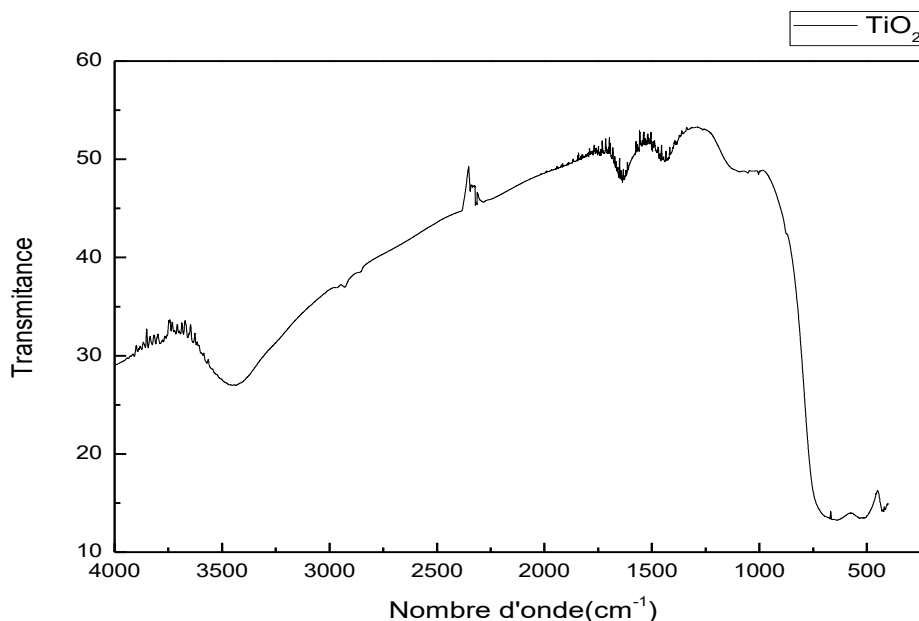


Figure III.2. Spectre infrarouge de TiO_2

- 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 apparait 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'infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) des formulations sont représentés sur la figure **III.3**

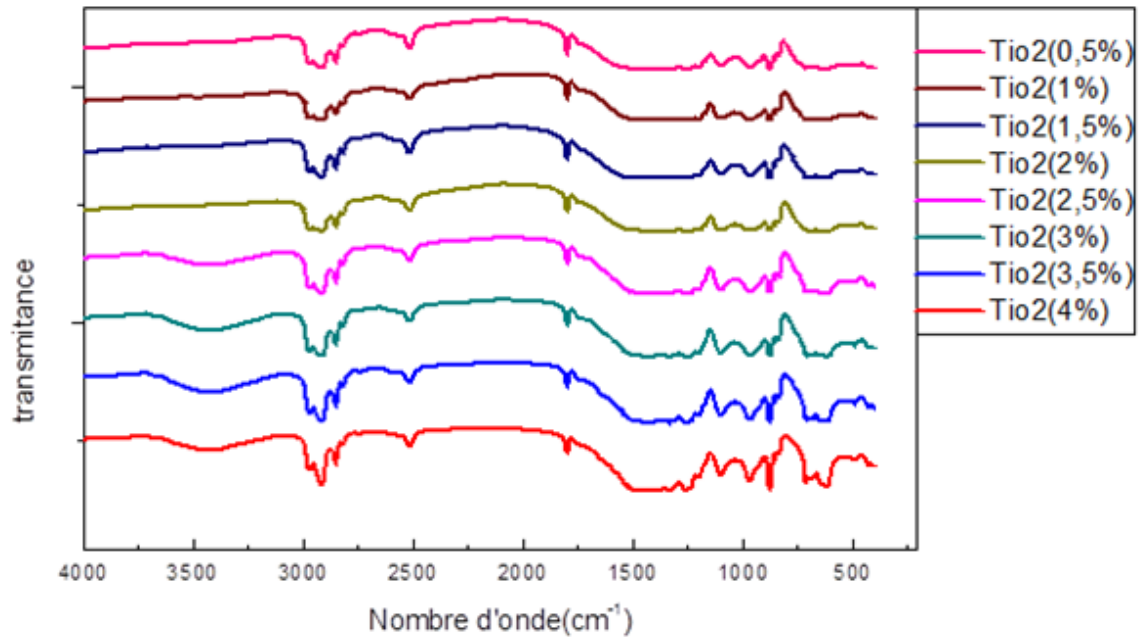


Figure III.3. Superposition des spectres de L'FTIR de formulation de PVC avec une variation de taux de TiO_2 .

La bande observée vers 1798 cm^{-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 1000 cm^{-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 450 cm^{-1} caractéristique de TiO_2 . Dont l'intensité augmente avec le taux de charge.

III.3. Essais mécanique

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 V.6, V.7 et V.8** 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.4** qui représente la contrainte à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO_2

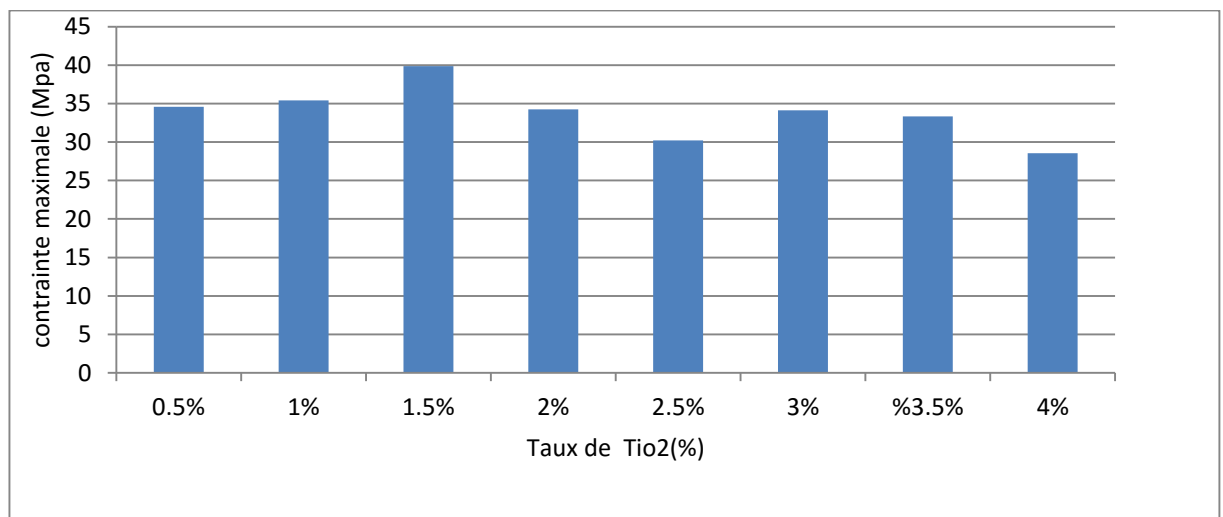


Figure III.4.variation de la contrainte à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO_2

On remarque que la variation de la contrainte est forte pour les petites concentrations de TiO_2 prend un valeur maximale à concentration égale à 1.5% en effet au-delà de 1.5% la contrainte diminue.

La diminution de la contrainte à la rupture peut être expliquée par la formation d'agrégats et même d'agglomérats (**Figure III.5, III.6**) avec l'augmentation du taux de TiO_2

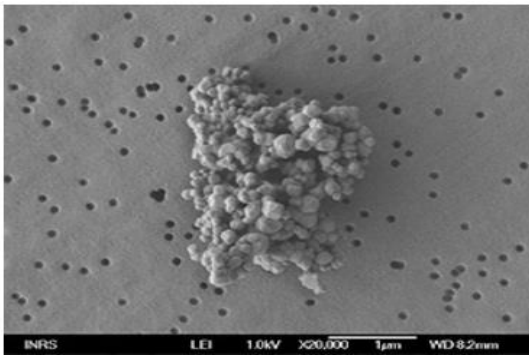


Figure III.5 TiO₂ fin : agrégat de particules micrométriques (MEB)

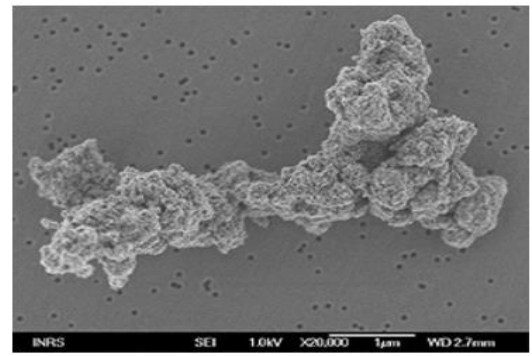


Figure III.6 TiO₂ ultra-fin: agrégat de particules nanométriques (MEB)

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 [72]. L'état d'agglomération/agrégation varie notamment en fonction du procédé de fabrication et du milieu où se trouvent les particules (air, liquide biologique...).

III.3.3. Déformation à la rupture

La figure III.7 suivante trace la variation de la déformation à la rupture des différentes formulations à base de PVC

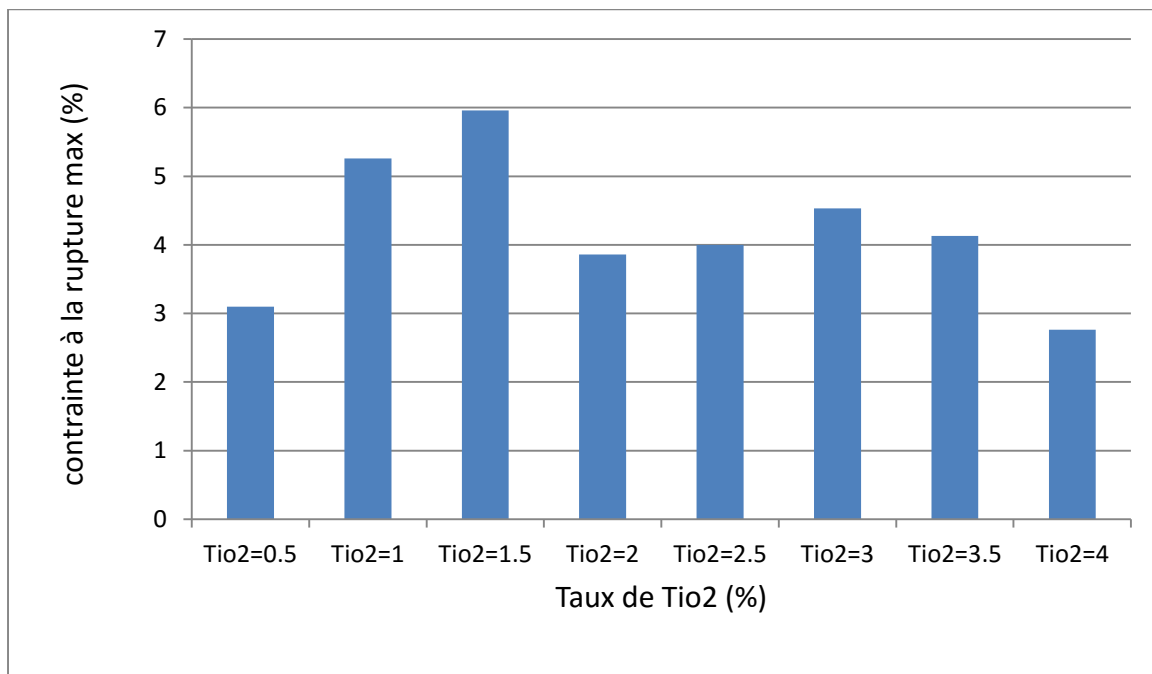


Figure III.7. Variation de déformation à la rupture des différentes formulations à base de PVC en fonction du taux de TiO₂

On enregistre un effet de l'ajoute de TiO₂ plus marqué. La déformation s'élève avec l'augmentation de la charge de TiO₂ pour atteindre sa valeur maximale à 1.5%. 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 .

III.3.3. Module d'élasticité

La figure III.8 représente la variation du module d'élasticité en fonction de taux de TiO_2

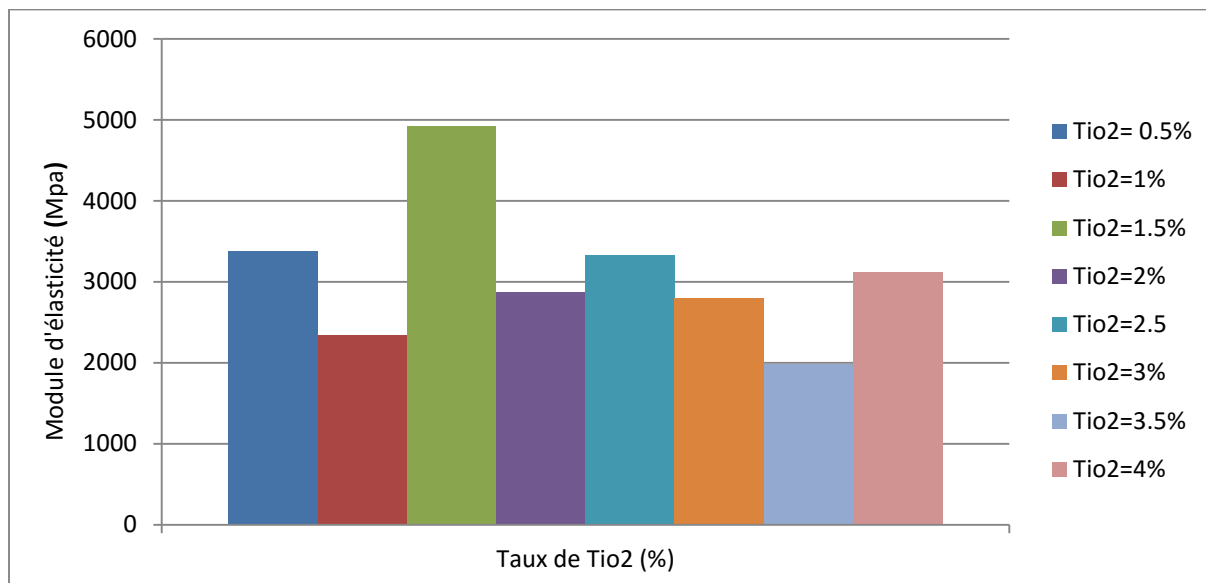


Figure III.8. Evolution du module d'élasticité des différentes formulations à base de PVC rigide en fonction du taux de TiO_2

On constate une augmentation du module d'élasticité pour les petits pourcentages de TiO_2 pour prendre une valeur maximale à 1.5% et diminue légèrement ensuite, à cause de probable formations des agglomérats et agrégats.

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.3.4. Test de choc (Izod)

La figure III.9 représente la variation de la résilience au choc en fonction de TiO_2

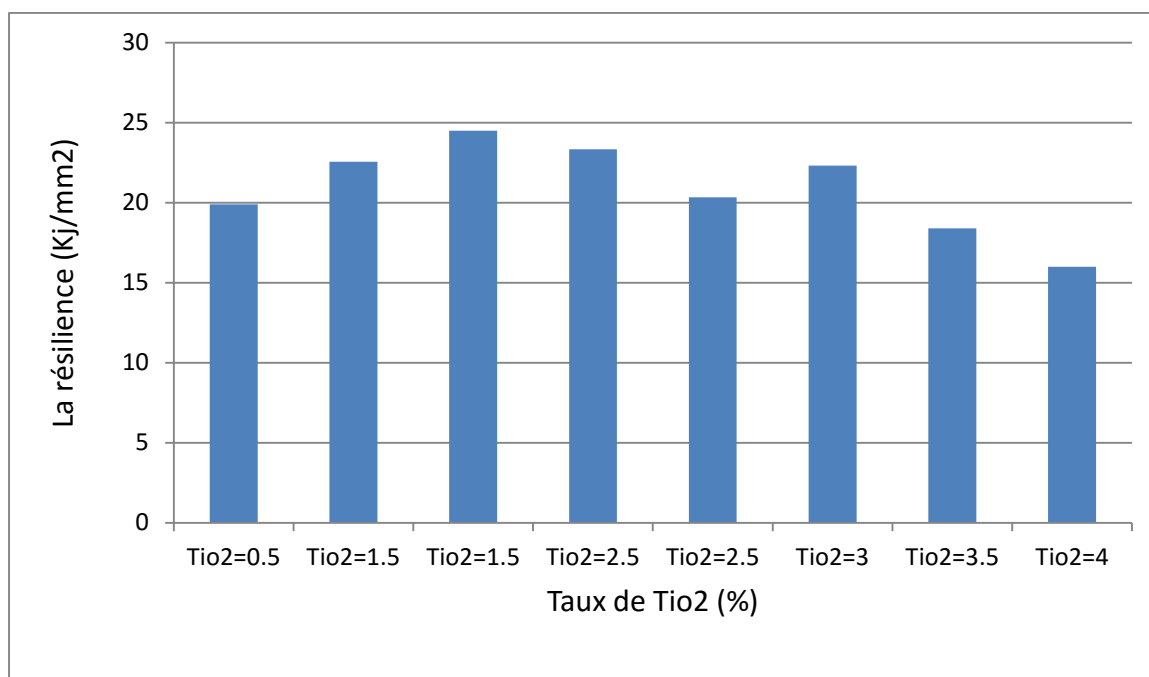


Figure III.9. Variation de la résilience en fonction du taux de TiO₂

On remarque une augmentation de la résilience avec un optimum à 1.5% du taux de TiO₂

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.

III .4.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.

Tableau III.1 : Valeurs de T_g des formulations de PVC en fonction du taux de TiO₂

PVC	TiO ₂	T _g (°C)
100%	0,5 %	68.9
	1%	70.4
	1.5%	92.9
	2%	82.7
	2.5%	128.1
	3%	80.8
	3.5%	126.3
	4%	84.8

D'après le **tableau III.1**, et **Figure III.10** on observe une augmentation de la température de transition du PVC avec l'augmentation de taux de TiO_2 . Cette augmentation est probablement due à la meilleur dispersion de la charge et particulièrement au renforcement des liaison inter faciales 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 la mauvaise dispersion de la charge dans la matrice à cause de la formation des agrégats, ce qui conduit à la fragilisation du système. Le manque d'interactions et d'adhésion interfaciale entre les composantes (PVC/ TiO_2).

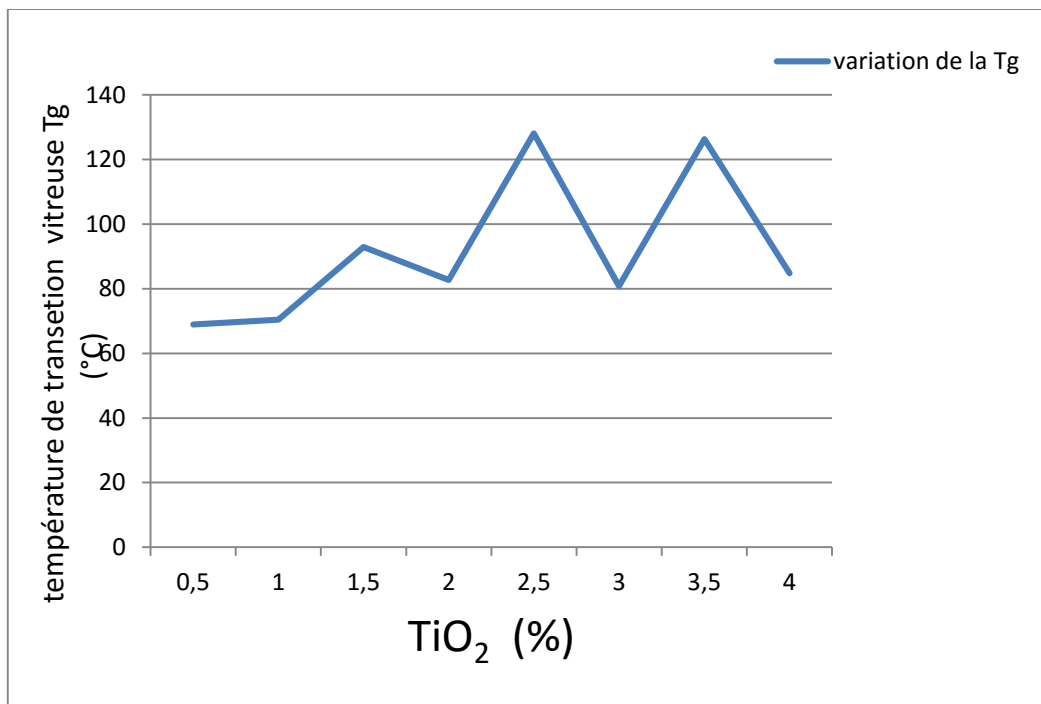


Figure III.10 : Variations de la Tg du PVC en fonction du taux de TiO_2

III.5.Brabander (Plastograph)

La figure III.11 représente le plastograph de différentes formulations du PVC en fonction de taux de TiO₂

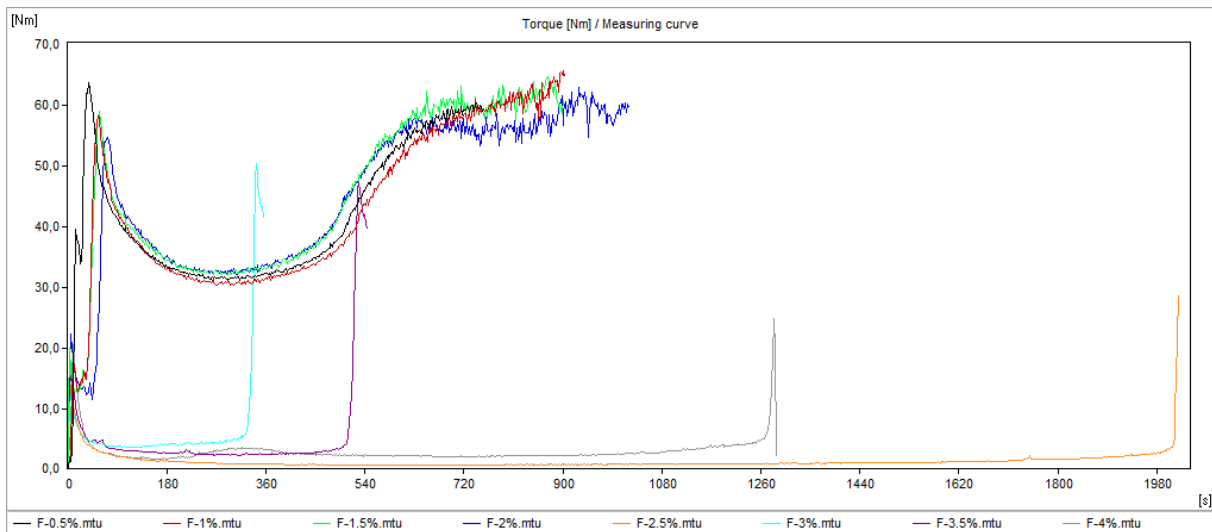


Figure III.11 :Plastograph de différentes formulations du PVC en fonction de taux de TiO₂

Tableau III.2:Temp de stabilité thermique, torque palier et torque maximal de différentes formulations du PVC en fonction de taux de TiO₂

Type de mélange	Temps de stabilité thermique (S)	Torque palier (N.m)	Torque maximal (N.m)
0.5 % de TiO ₂	492.3	40	64
1 % de TiO ₂	488.5	38	58
1.5 % de TiO ₂	465.5	36	58
2 % de TiO ₂	436.1	35	54

- Le torque maximal représente le point de gélification.
- Le torque palier (minimale) donne une idée sur la viscosité du mélange (l'écoulement du mélange de PVC).
- Le temps du début de test jusqu'au point de dégradation donne une idée sur la stabilité du mélange.

D'après les résultats du **Tableau III.2**

- On remarque que le mélange à 0.5 % de TiO₂ exhibe le meilleur torque maximal avec une valeur de 64 Nm, suivie par le mélange à 1% et 1.5 % de TiO₂, ou le torque maximal atteint 58 Nm, cela revient jusqu'à atteindre 54 Nm pour le mélange à 2% de TiO₂.

- Au delà de ce taux (2% de TiO_2), les mélanges n'arrivent pas à atteindre un torque important pour quel soit gélifiés pour cela, on n'a pas pu réussir à avoir la courbe de dégradation (torque/temps).
- Le temps de stabilité thermique 492.3 s est meilleur pour le mélange à 0.5 % de TiO_2 à un torque de palier de 40 Nm suivie par le temps du mélange à 1pcr de TiO_2 avec un temps de stabilité thermique de 488.5s à un torque de palier de 38 Nm, ensuite , vient Le temps de stabilité thermique de 465.5 s pour le mélange à 1.5 % de TiO_2 à un torque de palier de 36 Nm et enfin le mélange à 2%de TiO_2 exhibe le faible temps de stabilité thermique .

le dioxyde de titane possède un effet d'oxydation sur les mélange de PVC, il accélère la dégradation et inhibe la gélification des mélange PVC au delà de 2 % de TiO_2 .

III.6.Diffraction des rayons X(DRX) :

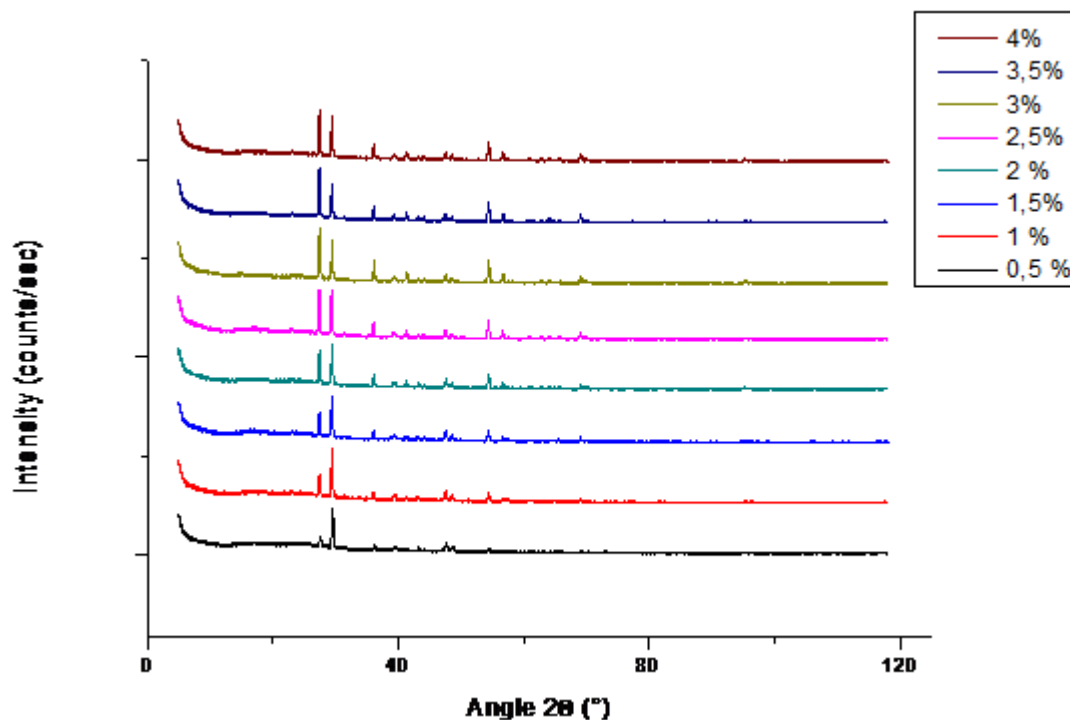


Figure III.11 : Diffractogramme de différentes formulations du PVC en fonction de taux de TiO_2

Tableau III.3 : Taux de cristallinité de différentes formulations du PVC en fonction de taux de TiO_2

échantillon	Taux de cristallinité
F1=0.5%	17%
F2=1%	19%
F3=1.5%	20.8%
F4=2%	21.6%
F5=2.5%	23.4%
F5=3%	20.6%
F7=3.5%	20.6%
F8=4%	20.9%

On remarque :

S'il y a une augmentation de taux de TiO_2 on a une augmentation de taux de cristallinité, prendre valeur maximale à concentration égale à 2.5, après cette valeur la cristallinité diminue.

La structure cristalline est plus compacte, et la cohésion (favorisée par les liaisons de Van Der Waals) est plus grande dans les zones cristallines, ce qui entraîne une moindre réactivité (meilleure résistance chimique) comparée à celle des zones amorphes.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail c'est continuité de travail qui étudier l'effet du TiO_2 sur les propriétés mécaniques et thermiques du polychlorure de vinyle (PVC)

Pour ce faire, on a varié le taux de TiO_2 de 0,5% à 4% dans une formulation à base de PVC.

Les caractérisations par différentes techniques, à chaque étape, on 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 .
- L'essai de traction a montré l'amélioration du module d'élasticité, la contrainte à la rupture et la déformation en fonction du taux de TiO_2 . Cette amélioration des propriétés mécaniques est meilleure dans le cas de taux de $TiO_2=1,5\%$.
- La mesure de la résilience par l'essai de choc Izod, a montré que l'augmentation du taux TiO_2 , augmente la tenue au choc de PVC, on peut recommander le taux de $TiO_2=1,5\%$ pour l'utilisation au niveau de l'entreprise K-PLAST.
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a montré une augmentation de ta T_g en fonction du taux de TiO_2 .
- L'analyse de Plastograph a montré que le dioxyde de titane TiO_2 possède un effet d'oxydation sur les mélanges de PVC, il accélère la dégradation et inhibe la gélification des mélanges PVC au-delà de 2% de TiO_2 .
- L'analyse Diffraction des rayons X(DRX) a montré : S'il y a une augmentation de taux de TiO_2 ont à augmentation de taux de cristallinité, prendre valeur maximale à concentration égal à 2.5%, après cette valeur la cristallinité diminue.

REFERENCES 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] .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 coure de la mise en œuvre ». Technique de l'ingénier, AM 3498, Paris, (1996).
- [8] « [http // inventros about.com / Science /inventros / library / bl / bl 12 2 html](http://inventros.about.com/Science/inventros/library/bl/bl122.html) ». consulté le 15 /04/2018
- [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, « Dégradation 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 Dégradation and Stability ».Vol. 27. 3, p 319-336,1990
- [16] T.HJERTBERG et E.M SÔRVDC, On « the influence of HCl on the thermal dégradation 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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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 Dégradation 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.HAWKENS, « Stabilization and Dégradation of Polymers ». *Advances in Chemistry. Sériés 169*,1978.
- [22] H.SARVETNICK, « Polyvinyl Chloride ». *Reinhold Plastics Applications Sériés*. 1969.
- [23] R.STROMBERG, « Thermal décomposition 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 Dégradation 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 : 02/05/2018)
- [28] K.Z.GUMARGALEEVA, « Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride) ». *Polymer Dégradation and Stability*. Vol. 52, pp. 73-79,1996.
- [29] R.BENAVIDES, « Different thermo-oxydative dégradation routes in poly(vinyl chloride) ». *Polymer Dégradation 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 : 02/05/2015).
- [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^{eme} 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.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [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, p 194-209, 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, p 167-177, 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 23/04/2018)
- [39] J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison. « *First-Principles Calculations Of The Phase Stability Of TiO₂* », Physical Review B, Vol. 65, p1-15, 2002.
- [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* »,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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 Déposition Info Anodic Alumina Membranes* », Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 15, p2917-2922, 2003.
- [52] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet. « *Sélective 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. « *Déposition 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 Déposition* », 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. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras. « *Photocatalytic Dégradation Of Organic Compounds Over Combustion-Synthesized Nano- TiO₂* », Environmental science &

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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.
- [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 Rôle Of Titanium Dioxide Pigments In The Dégradation And Stabilisation Of Polymers In The Plasties Industry* », Polymer Dégradation and Stability, Vol. 29, p 73-92, 1990.
- [64] . 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 Séparations* », 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 Colorimétrie Evaluation Of Babassu Biodiesel Obtained By The Methanol Route* », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 87,2007.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [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, Dame C, Gâté L et al. - Cytotoxicity and genotoxicity of nanosized and microsized titanium dioxide and iron oxide particles in 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 12.05.2018).

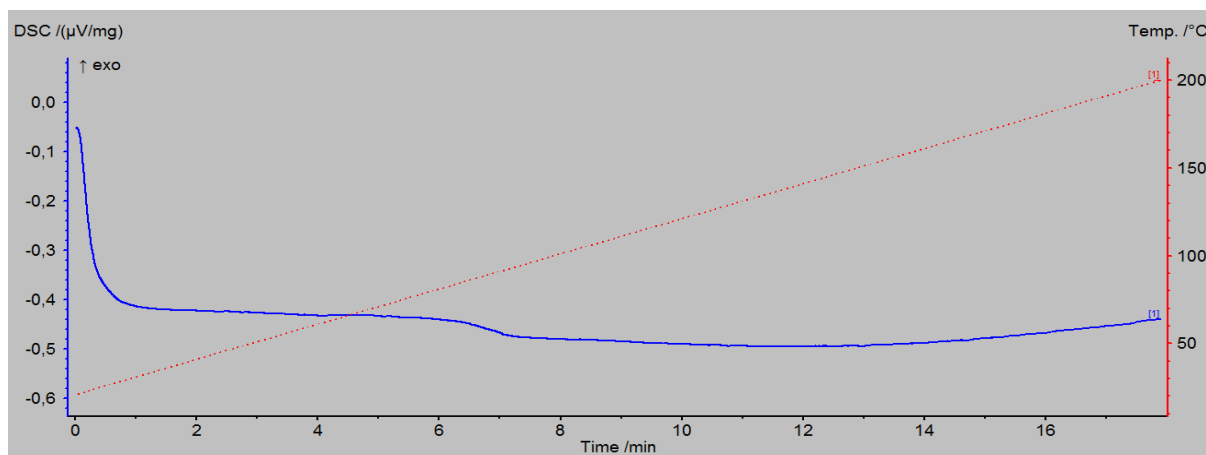


Figure IV.1 : Thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec $\text{TiO}_2 = 0,5\%$

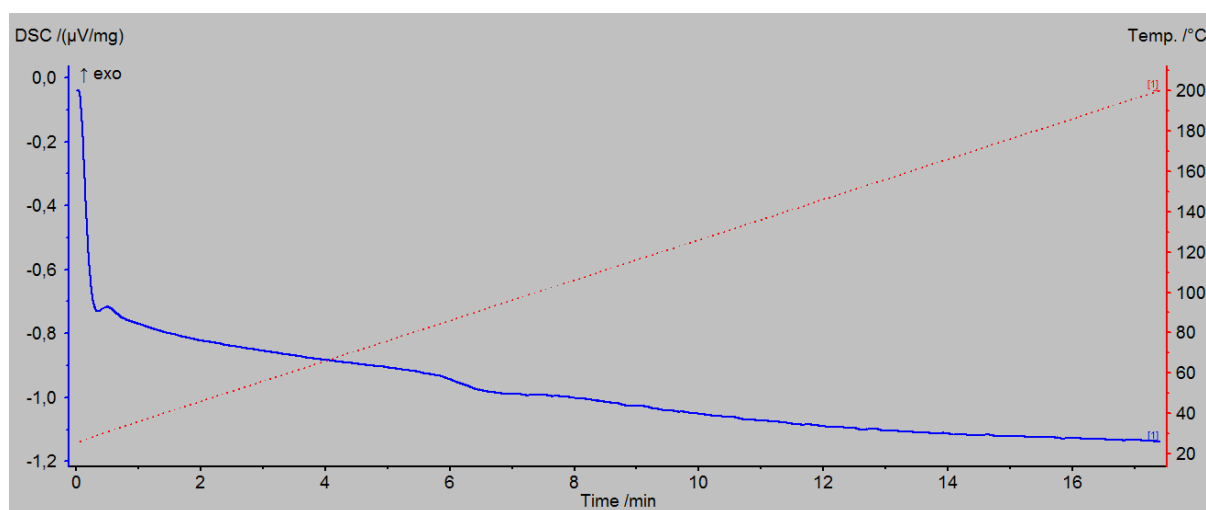


Figure IV.2 : Thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec $\text{TiO}_2 = 1\%$

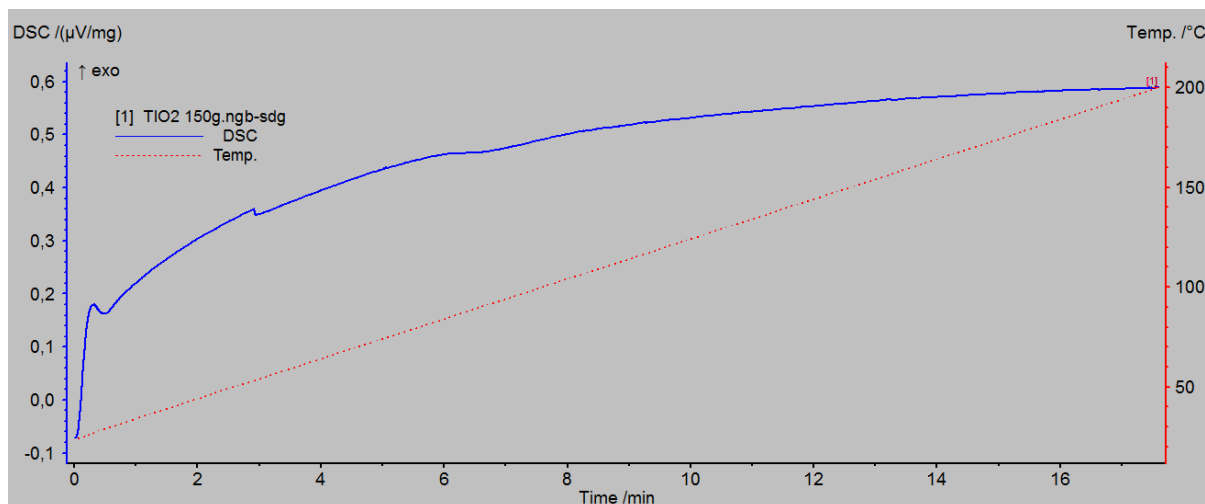


Figure IV.3 : Thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec $\text{TiO}_2 = 1,5\%$

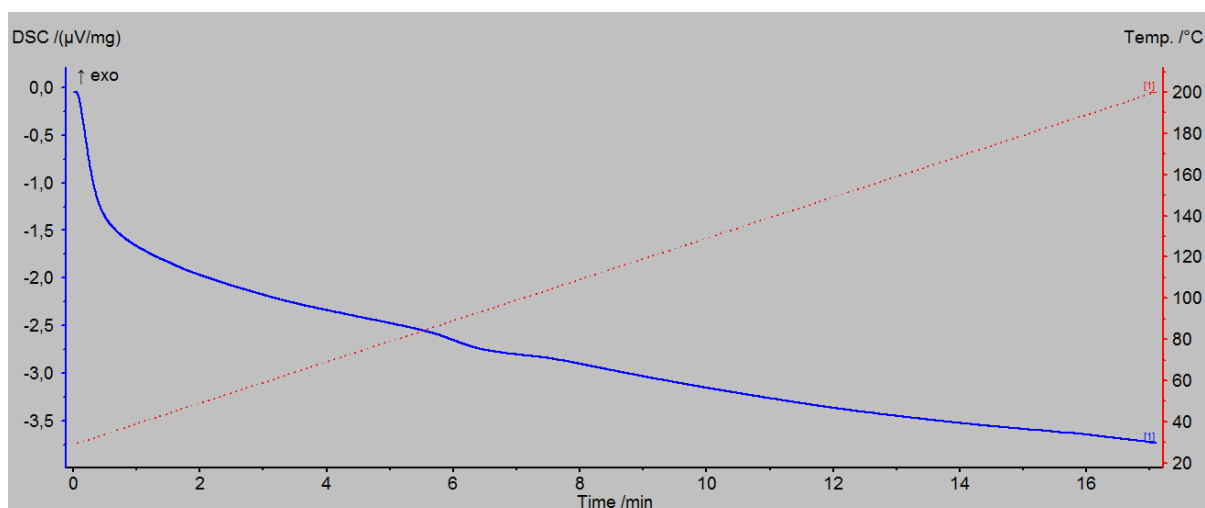


Figure IV.4 : Thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec $\text{TiO}_2 = 2\%$

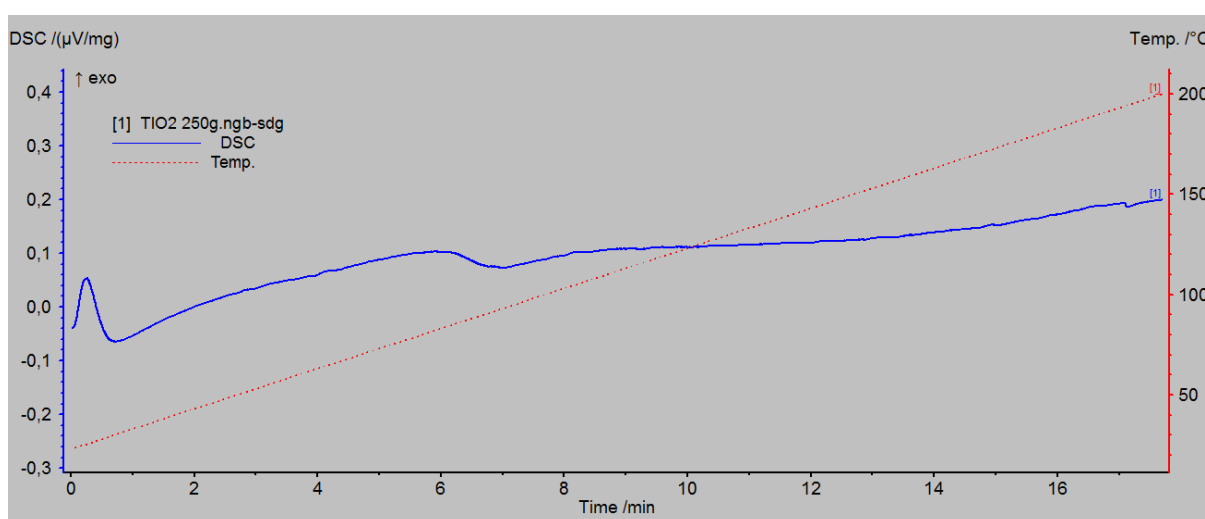


Figure IV.5 : thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec $\text{TiO}_2 = 2,5\%$

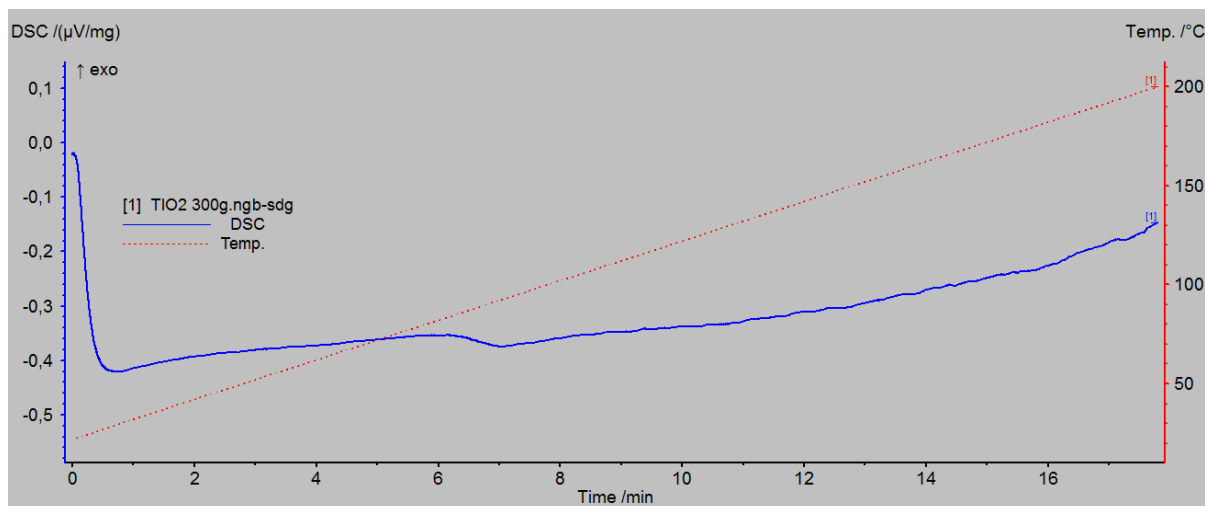


Figure IV.6: Thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec $\text{TiO}_2= 3\%$

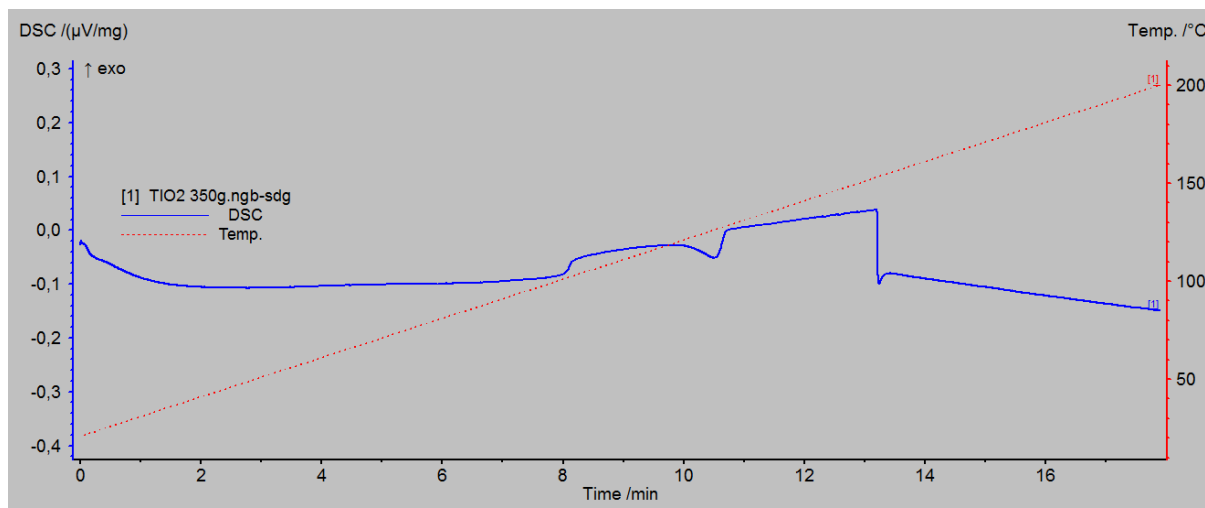


Figure IV.7 : Thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec $\text{TiO}_2= 3,5\%$

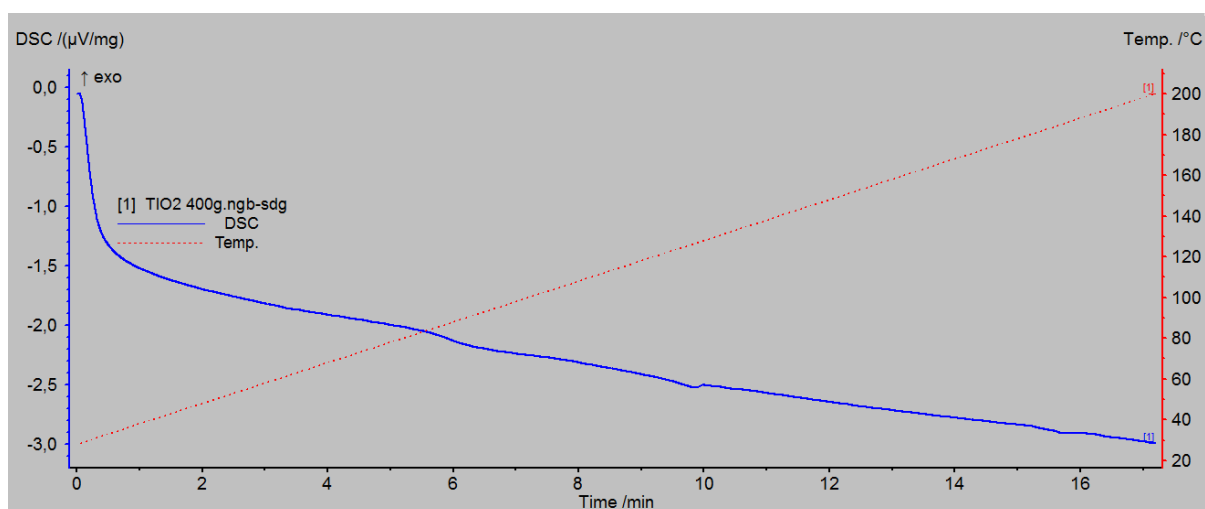


Figure IV.8 : Thermogrammes DSC d'une formulation PVC avec $\text{TiO}_2= 4\%$

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'influence du taux de TiO_2 sur les propriétés mécaniques et thermiques du polychlorure de vinyle (PVC). Pour ce faire, une formulation a été préparée et on a varié le taux de TiO_2 de 0.5 à 4%, les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), Le plastographe, Diffraction des rayons X(DRX), L'essai de traction, La résilience par l'essai de chocs Izod et L'analyse calorimétrique différentielle DSC sont montrés que le pourcentage de $TiO_2= 1.5\%$ est meilleur on peut recommander pour l'utilisation au niveau de l'industrie.

الملخص :

يتناول هذا البحث دراسة تأثير مستوى ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) على الخواص الميكانيكية و الحرارية لكولوريد البولي فينيل (PVC). لذلك تم إعداد صيغة بمحتوى متفاوت من ثاني أكسيد التيتانيوم من 0.5 الى 4% ، و اظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IRTF) ، البلاستوغراف ، الأشعة السينية البلورية X ، اختبار الشد ، قياس المرونة من خلال اختبار الأثر إزود (IZOD) والمسح التفريقي للمسحرات الحرارية (DSC) بأن الصيغة بنسبة $TiO_2= 1.5\%$ من ثاني أكسيد التيتانيوم هي الأفضل ويمكن التوصية باستخدامها على مستوى الصناعة .

Abstract:

This work deals study of the TiO_2 level on mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride (PVC). For that, one formulation was prepared and the TiO_2 content was varied from 0.5 to 4%. the results were obtained by Furrier transform infrared spectroscopy (IRTF), Plastograph, X-ray crystallography and the tensile test. The measurement of resilience by the impact test Izod and differential scanning calorimetry both confirmed that the formulation of $TiO_2 = 1.5\%$ is the best and we recommender its use for the industry.