

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique
Université de M'sila
Faculté de Technologie

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة المسيلة
كلية التكنولوجيا



Département de Génie Mécanique
MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option : Génie des matériaux

Présenté :

GOUASMIA Layachi & BOUGUERRA Brahim

Thème :

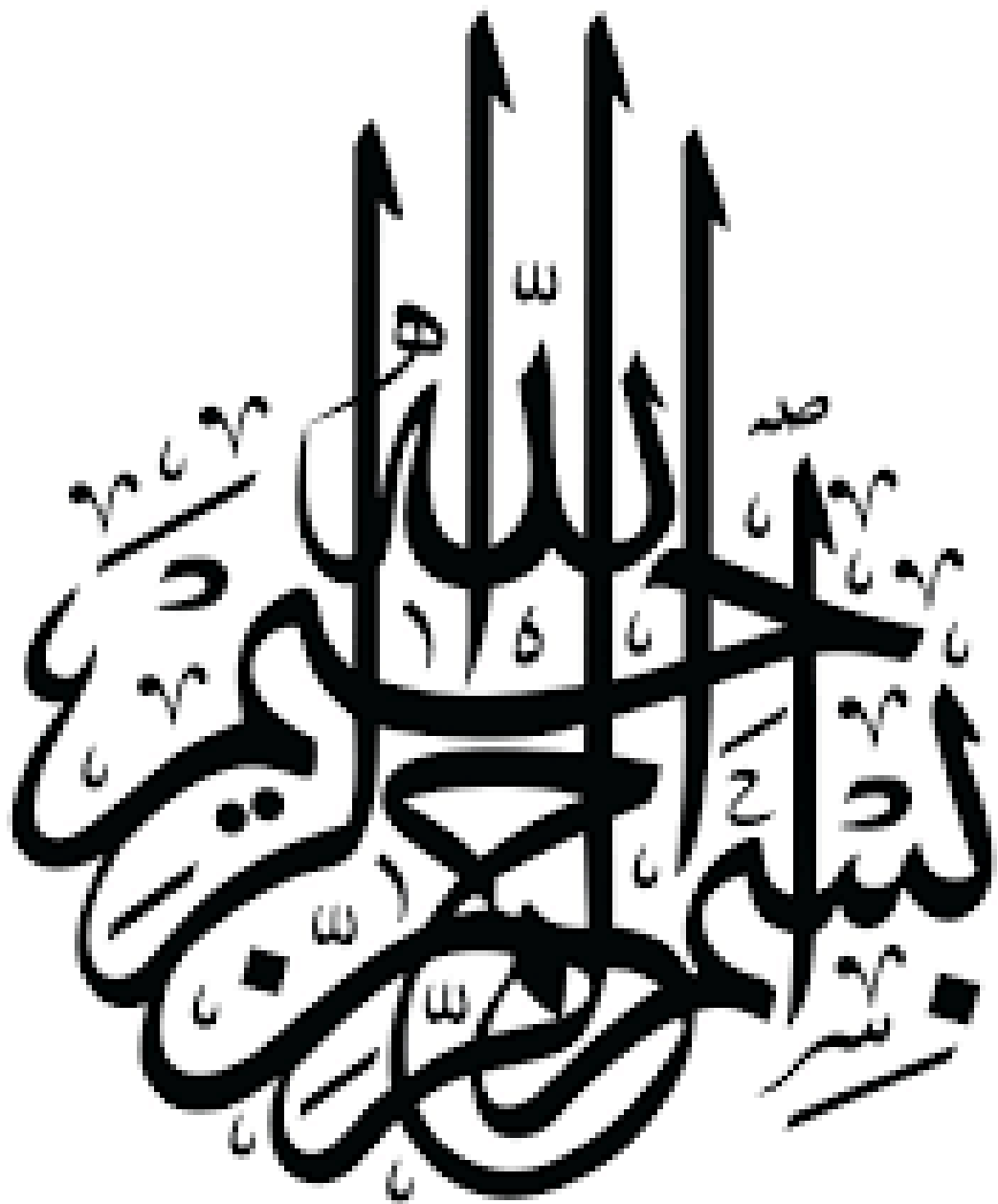
Dégradation thermique des polymères thermoplastique

Devant le jury composé de :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
H. BENKHARBECHÉ	MCA	Président
A. BEDDA	MAA	Encadreur
M. LATRACHE	Doctorant	Examineur

Année Universitaire : 2020 / 2021

N° d'ordre : GM/...../2021



Remerciement

En premier lieu, je remercie Dieu de m'avoir donné la force, le courage et la volonté pour achever ce modeste travail.

*Je remercie Mon encadreur **Dr. Bedda. abelmalik** de m'avoir proposé ce sujet de mémoire, de l'attention qu'il a portée à mon travail et des moments de discussion précieuse qu'il m'a réservés. Je le remercie infiniment pour sa confiance, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa courtoisie.*

Mes sincères remerciements et gratitude à tous mes enseignants, du primaire aux études supérieures.

Mes remerciements et ma reconnaissance sont adressés envers mes collègues pour un temps précieux passé ensemble. Mes plus vifs remerciements vont également à tous mes amis avec qui j'ai partagé des moments inoubliables pendant mes études

Enfin, toute ma gratitude, ma reconnaissance et mes très vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail et en particulier l'ensemble des enseignants du département de génie mécanique de M'sila



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :
La personne la plus chère dans le monde, la lumière de ma vie, la
source de tendresse, celle qui a sacrifiée et souffert les plus
belles années de sa vie pour me voir un jour réussir :*

♥♥ Ma chère mère ♥♥

*A tous mes amis
A toutes la famille*

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Introduction à la dégradation des polymères.....	3
I.1 GÉNÉRALITÉS.....	3
I.2 Dépolymérisation.....	5
I.2.1 Généralités.....	5
I.2.2 Amorçage.....	5
I.2.3 Dépropagation.....	6
I.2.4 Transfert.....	7
I.2.5 Terminaison.....	8
I.2.6 Cinétique de la dégradation.....	10
I.3 DÉGRADATION THERMIQUE.....	13
I.3.1 Généralités.....	13
Chapitre II. Propriétés du PVC	15
Généralités sur les polymères.....	15
II.1. Le Polychlorure de vinyle (PVC).....	15
II.1.1. Structure chimique du PVC.....	15
II.1.2. Propriétés des polymères :.....	16
II.1.2.1. Propriétés thermiques :.....	16
II.1.2.2. Effet de la température sur l'état structural : Tg, Tf.....	16
II.1.2.2. 1. État vitreux : $T < T_g$	17
II.1.2.2.2 État Caoutchoutique : $T_g < T < T_f$	17
II.1.2.2.3. Comportement du pvc à quelques températures.....	18
II.1.3. La production de chlorure de vinyle.....	18
II.1.4. Mise en œuvre et additifs pour PVC.....	18
II.1.4.1. Les plastifiants.....	19
II.1.4.2. Les charges.....	20
II.1.4.3. Les lubrifiants.....	20
II.1.4.3.1 Les lubrifiants Externes :.....	20
II.1.4.3.2 Les lubrifiants Internes :.....	20
II.1.4.4. Les stabilisants.....	20
II.1.4.5. Les Colorants et les pigments.....	21
II.1.4.6. Colorants.....	21
II.1.4.7. Pigments.....	21

II.1.4.8. Impact de polychlorure de vinyle.....	21
Définition de la pollution.....	21
II.1.4.8.1. Additifs dangereux de PVC.....	22
II.1.4.8.2. Plomb (Pb).....	22
II.1.4.8.2. Zinc (Zn).....	22
II.1.4.8.3. Cadmium (Cd).....	22
II.1.4.8.4. Phtalates.....	23
II.1.4.8.4. 1. DEHP (Diéthylehexylephtalate).....	23
II.1.4.8.4.2. DINP (Disononylephtalate).....	23
II.1.4.8.4.3. DIDP(Diisodécylephtalate).....	23
II.1.5. Domaines d'utilisation du PVC.....	23
II.1.6. Applications du PVC.....	24
II.1.7. Avantages de PVC.....	25
II.1.8. Le PVC et l'environnement.....	26
Chapitre III. Propriétés du Polyéthylène (PE).....	27
III.1 Historique.....	27
III.2. Structure du polyéthylène.....	28
III.3. Propriété thermiques.....	28
III.4. Types de Polyéthylène.....	28
III.4.1. Polyéthylène basse densité PEBD.....	29
III.4.1.1. Application du PEBD.....	29
III.4.1.2. Avantages du PEBD.....	29
III.4.1.3. Inconvénients du PEBD.....	29
III.4.2. Polyéthylène haut densité PEHD.....	29
III.4.2.1. Application du PEHD.....	30
III.4.2.2. Avantages du PEHD.....	30
II.5. Utilisation du PE.....	31
Chapitre IV. Etude de la dégradation du PVC et PE.....	35
A-Etude de la dégradation du PVC.....	35
Introduction.....	35
IV.A.1. Dégradation thermique du PVC en absence de HCl.....	35
Initiation :.....	36
Propagation :.....	36
Terminaison :.....	37
IV.A.2. Dégradation thermique du PVC en présence de HCl.....	39

B-Dégradation thermique et oxydation du Polyéthylène.....	41
IV.B.1. Analyse thermogravimétrique.....	41
IV.B.2. Etude par Infra-rouge à Transformée de Fourier.....	43
Conclusion générale.....	44
Références bibliographiques.....	45

Introduction générale

La polymérisation du PVC est irréversible. Certains plastifiants entrant dans sa composition peuvent présenter un risque pour la santé.

Le PVC permet l'utilisation du chlore rejeté lors de la fabrication de produits tels que le savon, la lessive. C'est aujourd'hui une des solutions pour éviter des stockages importants et dangereux de chlore. Ce polymère se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Le PVC est le plus souvent mis en forme par des procédés *en continu* (extrusion, enduction). L'extrusion est utilisée notamment pour la fabrication des profilés des fenêtres et des tubes en PVC. L'injection est moins utilisée en raison des risques de dégagement d'acide chlorhydrique, mais de nombreux articles sont cependant produits industriellement : pièces de canalisation, équipements électriques, etc. Pour assembler différentes pièces en PVC, les méthodes les plus couramment utilisées sont le collage et différentes techniques de soudage, notamment le thermo-soudage [1].

Brûler du poly (chlorure de vinyle) dégage majoritairement de *l'acide chlorhydrique* en présence de la *vapeur d'eau* contenue dans l'air. À l'heure actuelle, toutes les usines d'incinération d'ordures ménagères homologuées sont munies de filtres antiacides, car il y a des chlorures dans de nombreux déchets. Brûler des déchets en plein air est une atteinte grave à l'environnement. En outre, la combustion du PVC génère *des dioxines* et furanes en quantité variable suivant les conditions de combustion [2].

Pour reconnaître du PVC, il faut porter un fil de cuivre à l'incandescence. Puis il faut mettre ce fil en contact avec l'échantillon de matière plastique puis l'exposer à une flamme. Si celle-ci devient verte, il s'agit généralement de PVC. Les fumées piquent les yeux (dégagement d'acide chlorhydrique HCl) et la flamme s'éteint d'elle-même. c'est le test *test de Beilstein* [3]

Quant au polyéthylène, Au milieu des années 1970, on a commencé à chercher à évaluer la toxicité des produits des trois principales formes de dégradation thermique (Pyrolyse, thermo-oxydation et combustion enflammée) du polyéthylène, au moyen de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse avec par exemple les travaux de **Michal, Mitera & Tardon** (1976) [4]. Les chimistes trouvent alors notamment des aldéhydes comme résultat de la thermo-oxydation [5].

Peu après (en 1984) aux États-Unis, en laboratoire mais dans un appareil simulant les conditions du four d'un incinérateur, Hawley-Feder et ses collègues étudient la combustion de polyéthylène à haute température, en récupérant immédiatement les vapeurs et fumées (dans des pièges à froid, à azote liquide) et sur de la laine de verre pour analyse par chromatographie en phase gazeuse, et ce à quatre températures (800, 850, 900 et 959 °C) [6].

En 1994, on confirme lors d'expérimentations sur la combustion du polyéthylène que la quantité d'oxygène présent dans la chambre de combustion influe fortement sur le type de gaz qui vont de former dans la chambre de combustion (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) notamment) et sur la destruction d'imbrûlés [7].

La composition chimique des vapeurs et fumées de combustion de divers types de polyéthylène (PE) a pu être affinée grâce aux progrès des matériels d'analyse, **Piao & al** (1999) dans un four de laboratoire avec un flux d'air réglable, à des températures allant de 600 à 900 °C ; à basse température se forment surtout des hydrocarbures, alors que des composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques apparaissent à plus haute température. Le matériel utilisé [8] a permis d'identifier plus de composés que lors des études précédentes [9].

En tout, plus de 200 polluants chimiques ont été identifiés dans la chambre de combustion du polyéthylène. Une fois exposé à la lumière et à l'air et à l'humidité atmosphérique, ce cocktail de polluants peut encore considérablement évoluer.

La présente étude porte sur :

Un premier chapitre qui décrit un aspect théorique de la dégradation des polymères

Un deuxième chapitre qui décrit les propriétés du PVC. Cette partie est une consacrée à connaître tous les procédés de mise en œuvre ainsi que les propriétés thermiques du PVC à savoir la température à laquelle il commence à se décomposer.

Un troisième chapitre décrit les propriétés du Polyéthylène, sa mise en œuvre, température de décomposition et sa toxicité.

Un dernier chapitre dont ont a présenté les mécanismes de dégradation ainsi que les réactions probables de la décomposition du PVC et du PE.

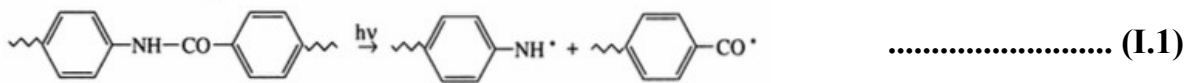
On termine par une conclusion

Chapitre I. Introduction à la dégradation des polymères

I.1 GÉNÉRALITÉS [10,11]

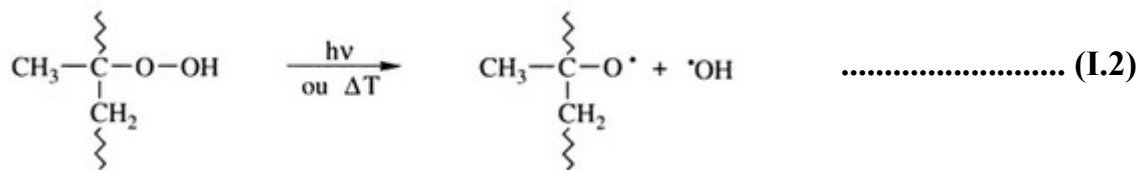
Quels que soient le facteur de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau. La dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire).

L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique etc. ; en général, seules les coupures photochimiques sont relativement sélectives :



Cette coupure est observée lors de l'irradiation *d'un polyamide* avec une lumière *UV* d'environ *300 nm*.

Les coupures primaires portant sur les *hydroperoxydes* jouent un rôle essentiel en dégradation.

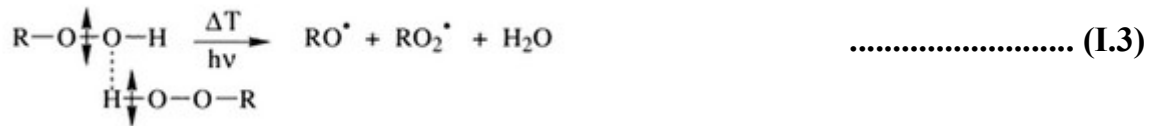


La sélectivité de la coupure dépend pour beaucoup de l'énergie des liaisons mises en jeu (*tableau. I. I*).

Liaison	E (kJ/mol)	Liaison	E (kJ/mol)
CH—H	452	C ₆ H ₅ CH(CH ₃)—CH ₃	276
CH ₂ —H	435	CH ₃ COO—H	469
CH ₃ —H	435	n-C ₃ H ₇ O—H	431
CH ₂ =CH—H	435	CH ₃ O—H	427
C ₂ H ₅ —H	410	C ₂ H ₅ O—H	427
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	356	n-C ₄ H ₉ O—H	427
(CH ₃) ₃ C—H	381	*CH ₂ CH ₂ —H	163
CH ₂ =CH ₂	699	*CH ₂ CH ₂ —CH ₃	109
CH ₃ —CH ₃	368	*CH ₂ CH ₂ —CH ₂ CH ₃	88
C ₂ H ₅ —C ₂ H ₅	364	HS—H	377
(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	347	CH ₃ O—CH ₃	335
(CH ₃) ₂ CH—CH(CH ₃) ₂	326	HO—OH	213
C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃	293	NH ₂ —NH ₂	234
C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₂ CH ₂ CH ₃	280		

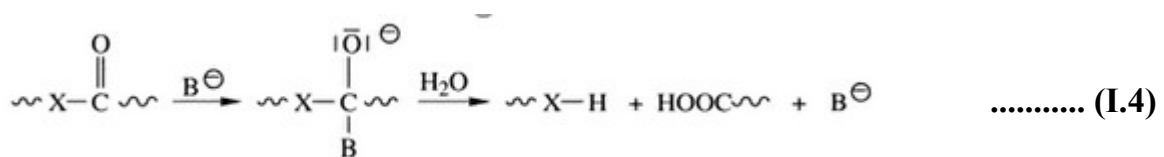
Tableau I.1. Energie de rupture des différentes liaisons

Bien que les scissions primaires soient essentiellement contrôlées par l'énergie des liaisons, elles peuvent être activées par divers phénomènes tels que l'établissement de liaisons hydrogène entre les *hydroperoxydes* :

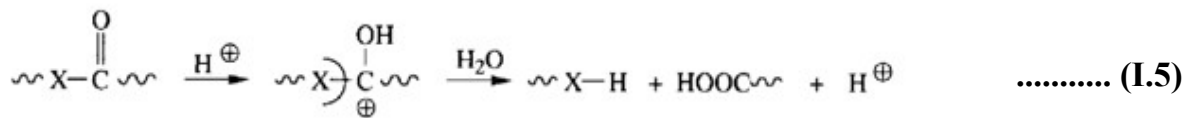


Les coupures d'origine thermique photochimique ou mécanique sont le plus souvent homolytiques.

Les coupures d'origine chimique sont pour la plupart hétérolytiques : c'est le cas en particulier pour la dégradation hydrolytique des *polyamides, polyuréthanes, polyamides et polyesters* :

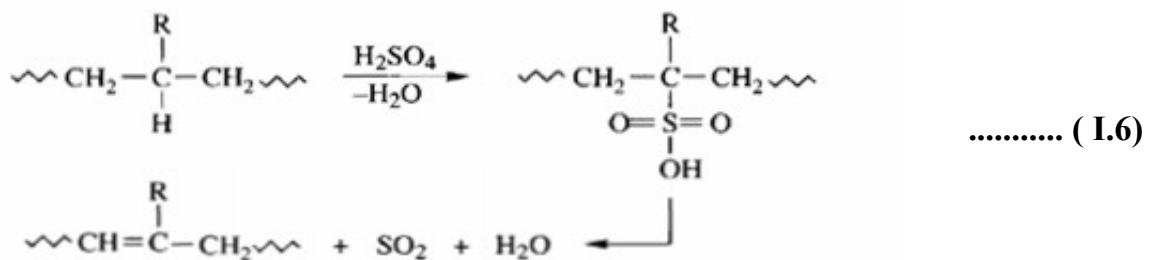


Ou en milieu acide :



Ces dégradations hydrolytiques posent des problèmes de très grande importance; ainsi l'extrusion des polycarbonates et des polyesters ne doit se faire qu'après un séchage rigoureux des granulés.

Les dégradations ioniques ne concernent pas seulement les polymères renfermant des hétéroatomes mais aussi les polyoléfines. Ainsi, le polypropylène (et plus lentement le polyéthylène) sont dégradés par action de l'acide sulfurique et des sulfonates.



Les vitesses d'attaque sur les CH sont dans les proportions suivantes : 4 600 (tertiaires), 75 (secondaires) I (primaires).

Dans ce qui suit, nous décrivons les différents types de dégradation (thermique photochimique. etc.) après une étude générale des phénomènes de dépolymérisation. Parmi les ouvrages généraux traitant de ces questions, nous pouvons citer *Carlson et Wiles* (I.1), *Grassie* (I.2) (I.3), *Kelen* (I.4), *Elias* (I.5).

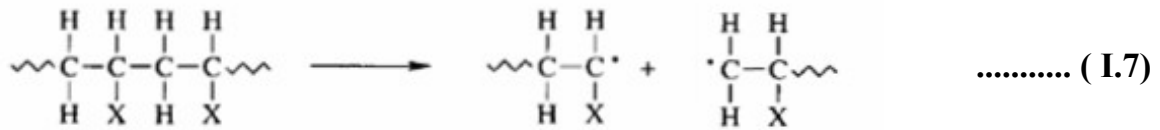
I.2 Dépolymérisation [12]

I.2.1 Généralités

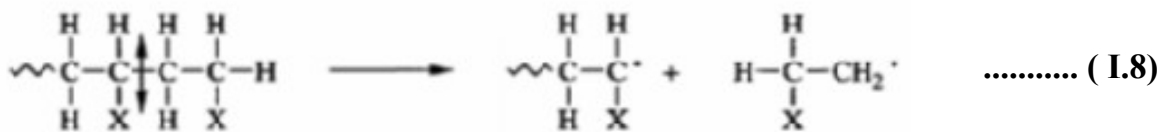
La dépolymérisation intervient de façon plus OU moins importante dans les divers types de dégradation. Les phénomènes mis en jeu et les relations qui les régissent présentent une très grande analogie avec ceux relatifs aux polymérisations. La chimie et la physicochimie de la dépolymérisation ont fait l'objet d'un ouvrage et d'une monographie (I.6) par *Sawada*.

I.2.2 Amorçage

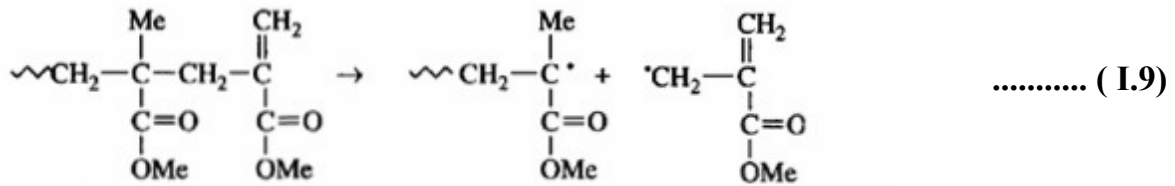
La majorité des scissions primaires sont d'origine thermique ou photochimique elles se produisent à un endroit quelconque (le la chaîne :



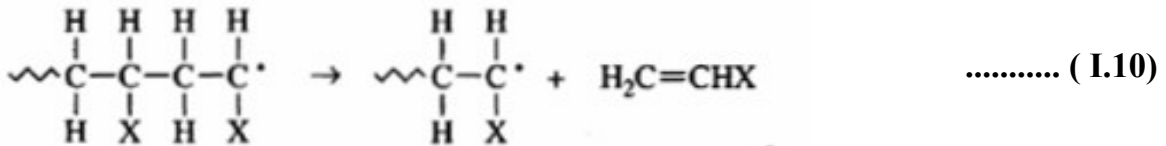
ou à une extrémité :



Qu'elles soient dues à des effets thermiques ou photochimiques, les ruptures initiales dépendent de divers facteurs : présence de restes catalytiques, incorporation d'oxygène dans la chaîne ou dans les groupes latéraux, existence de liaisons faibles, particulièrement aux extrémités des chaînes. Ainsi, l'existence d'une double liaison terminale, due à une terminaison par dismutation, favorise une coupure en bout de chaîne :



I.2.3 Dépropagation



La dépropagation est le plus souvent accompagnée de réactions de transfert ; sa contribution relative est caractérisée par la longueur cinétique de chaîne en dépropagation (*zip length*) qui est le nombre moyen de molécules de monomère produites par chaîne qui se dépropage. On l'exprime par :

$$\bar{v} = \frac{\text{Vitesse dépropagation}}{\text{Vitesse d'amorçage}} \quad \dots\dots\dots \text{(I.11)}$$

Deux cas limites peuvent être distingués ($X_{n,0}$ = valeur initiale du degré de polymérisation) :

- $\bar{v} \gg \bar{X}_{n,0}$

La dépropagation de chaque chaîne porteuse d'une extrémité active se fait très vite et le M_n change peu avec la conversion.

- $\bar{v} \ll \bar{X}_{n,0}$

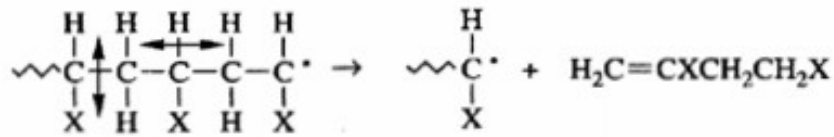
M_n décroît quand la conversion augmente.

I.2.4 Transfert

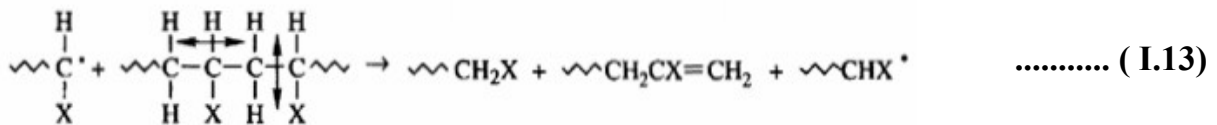
Comme en polymérisation, il y a transfert quand une chaîne en cours de dépropagation perd son activité au profit d'une autre entité ; dans le cas du transfert au polymère qui est de loin le plus fréquent, le processus peut être intra- ou intermoléculaire :

- **Processus intramoléculaire :**

..... (I.12)



- **Processus intermoléculaire :**



L'importance du transfert dépend beaucoup de la réactivité des radicaux formés lors de l'amorçage ou en cours de dépropagation. Ils peuvent être relativement inertes s'ils sont stabilisés par résonance (radicaux polystyrènes) ou par encombrement stérique. Plus les radicaux formés sont stables, plus la contribution du transfert à la dégradation est faible et plus la quantité de monomère formée est importante (V élevé) comme le montre la comparaison entre le comportement du PMA et celui du PMMA (*tableau. I.2*).

Outre qu'il contribue à la stabilisation du radical, le groupe méthyle crée un encombrement stérique qui gêne l'approche du site de transfert par le macroradical. De plus, les hydrogènes tertiaires du *poly(acrylate de méthyle)* sont des sites très actifs qui n'existent évidemment pas dans le *poly (méthacrylate de méthyle)*. Cette influence de la nature du site de transfert se retrouve dans les dégradations du **polypropylène** qui contient un hydrogène actif, et du *polyisobutène* qui n'en contient pas (*tableau. I.2*).

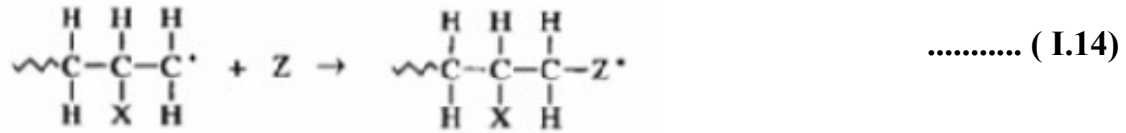
Les divers effets -stabilisation par résonance, gêne stérique, présence d'un site actif - sont susceptibles d'intervenir simultanément, comme on le voit en comparant **polyéthylène**, **polystyrène**, *poly(α deutérostyrène)* et *poly(α méthylstyrène)*. Dans le cas du *poly(α deutérostyrène)*, le phénomène est désigné sous le nom d'effet isotopique.

D'une façon générale, la présence de liaisons labiles et en particulier d'hydrogènes mobiles augmente la contribution des réactions de transfert. De façon

pratique, on peut classer les dégradations en fonction de leurs caractéristiques expérimentales (*tableau. I.3*).

I.2.5 Terminaison

Elle peut se faire par un processus unimoléculaire :



Z est une entité dont la concentration reste relativement constante ; c'est le cas par exemple pour la fonction quinone d'un colorant anthraquinonique.

Comme en polymérisation, les modes de terminaison les plus courants sont bimoléculaires et font intervenir deux types de réaction :

Tableau I. 2. Rendement en Monomères lors de la dépolymérisation

Introduction à la dégradation des polymères

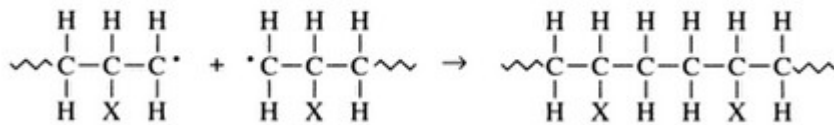
Polymère	Macroradical	Rendement en monomère %
Poly(acrylate de méthyle)	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{C}}}\cdot$	-0,7
Poly(méthacrylate de méthyle)	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{C}}}\cdot$	> 90
Polypropylène	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot$	~0,2
Polyisobutène	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot$	18 à 32
Polyéthylène	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot$	-0
Polystyrène	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}\cdot$	-40
Poly(α deutérostyrène)	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{D}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}\cdot$	-70
Poly(α méthylstyrène)	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}\cdot$	-100

Tableau I.3. Caractéristiques d'une dégradation à dépropagation majoritaire ou à transfert majoritaire.

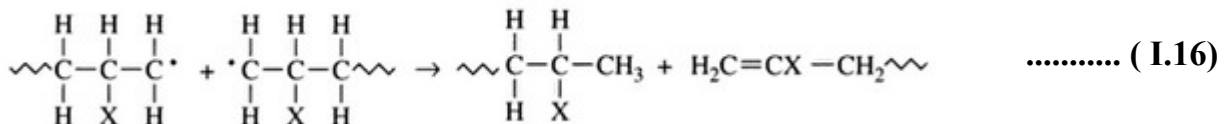
Dépropagation majoritaire	Transfert majoritaire
<ul style="list-style-type: none"> • $M_n \sim \text{constant}$ • haut rendement en M • la vitesse de dépolymérisation diminue au fur et à mesure que la conversion augmente 	<ul style="list-style-type: none"> • M_n diminue rapidement • les produits de dégradation contiennent des fragments de chaîne relativement longs • la vitesse de conversion passe par un maximum quand la conversion croît

..... (I.15)

- Combinaison:



- Dismutation:



I.2.6 Cinétique de la dégradation

Lorsque la dégradation est statistique, le nombre de coupures de chaîne est proportionnel au nombre de liaisons L entre unités constitutives :

$$-\frac{dL}{dt} = k_a L \quad \text{..... (I.17)}$$

Où k_a est la constante de vitesse d'amorçage.

On déduit de (I.17) que :

$$L = L_0 \exp(-k_a t) \quad \text{..... (I.18)}$$

Introduction à la dégradation des polymères

Le nombre total T d'unités constitutives est la somme du nombre L d'unités constitutives incluses dans les chaînes et du nombre m de molécules de monomère libre.

$$T = L_0 + m_0 = L + m \quad \dots \dots \dots \quad (I.19)$$

où L_0 et m_0 sont les valeurs de L et de m au temps 0 auquel est faite la première détermination.

Le degré de polymérisation moyen en nombre est donné par :

$$\bar{x}_n = \frac{T}{\text{Nombre de molécules}} = \frac{T}{\text{Nombre de chaînes} + m} = \frac{T}{m} \quad \dots \dots \dots (I.20)$$

dans la mesure où m est en général largement supérieur au nombre de chaînes. Or :

$$\frac{L}{L_0} = \frac{T - m}{T - m_0} = (1 - \frac{m}{T}) / (1 - \frac{m_0}{T}) \quad \dots \dots \dots (I.21)$$

d'où :

$$\frac{L}{L_0} = (1 - \frac{1}{\bar{x}_n}) / (1 - \frac{1}{\bar{x}_{n,0}}) \quad \dots \dots \dots (I.22)$$

Compte tenu de (I.18) :

$$\text{Log} (1 - \frac{1}{\bar{x}_n}) - \text{Log} (1 - \frac{1}{\bar{x}_{n,0}}) = -k_a t \quad \dots \dots \dots (I.23)$$

comme $1/\bar{x}_n$ est très inférieure à 1, (I.23)

s'écrit :

$$\frac{1}{\bar{x}_n} - \frac{1}{\bar{x}_{n,0}} = k_a t \quad \dots \dots \dots (I.24)$$

Il est évident que (I.24)

est équivalent à (I.25)

$$\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_{n,0}} = k_b t$$

dans laquelle k_b est défini comme k nombre de liaisons rompues par unité de masse ci de temps.

Ce traitement de la cinétique de dépolymérisation peut être approfondi en distinguant les liaisons normales des liaisons faibles correspondant par exemple à des anomalies structurales. Soit k_N la constante de vitesse correspondant aux liaisons normales, on montre que :

$$\frac{\bar{X}_{n,0}}{\bar{X}_n} - 1 = \bar{X}_{n,0} (b + k_N t) \quad \dots\dots\dots (1.26)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} - \frac{1}{\bar{X}_{n,0}} = b + k_N t \quad \dots\dots\dots (1.27)$$

Où l'ordonnée b représente la fraction initiale de liaisons faibles.

Si la droite représentant les variations de $(X_{n,0}/X_n) - 1$ ou $1/X_n - 1/X_{n,0}$ en fonction du temps ne passe pas par l'origine, on peut conclure que le polymère renferme des liaisons faibles dans une proportion donnée par l'ordonnée à l'origine b . Les droites de la figure (I.1) correspondent à divers polystyrènes. Ceux qui sont obtenus par voie anionique ne renferment que des liaisons normales b ; ceux qui sont préparés par polymérisation thermique contiennent des liaisons faibles qui n'ont pas été identifiées avec certitude.

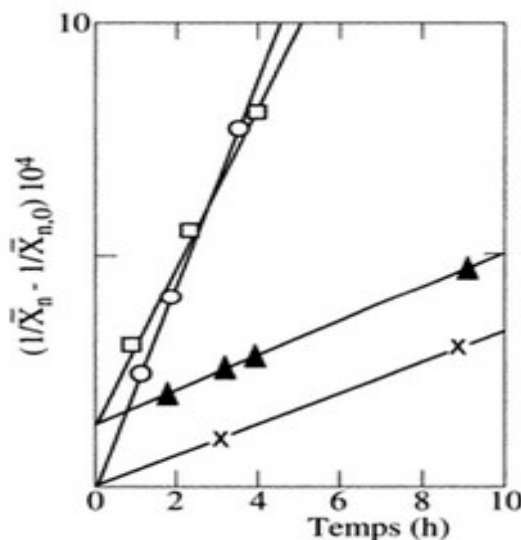


Figure. I.1 Relation entre la dégradation et le temps de chauffage pour un polystyrène préparé par voie thermique (carré blanc 300°C : triangle noir 280°C) et pour un polystyrène préparé par voie anionique (cercle blanc 320°C : x 300°C); (daprès Cameron)

Le fait que, dans les deux cas, les variations soient linéaires montre que la dégradation est statistique, c'est-à-dire que toutes les liaisons intactes à n'importe quelle étape de la réaction ont la même probabilité d'être rompues.

Les relations cinétiques précédentes peuvent être établies par une analyse purement statistique faisant intervenir l'ensemble des réactions de dépropagation, de transfert et de terminaison. L'étude des enthalpies et entropies d'activation fournit des informations importantes sur les phénomènes mis en jeu. La plupart des énergies d'activation de dépolymérisation sont comprises entre 80 et 350 kJ.mol⁻¹ les valeurs trouvées dans la littérature sont en général assez dispersées car elles dépendent de l'intervalle de conversion dans lequel elles ont été déterminées et de la masse moléculaire du polymère. Elles seront analysées dans les parties consacrées aux différents types de dégradation (thermique, photochimique, etc.).

I.3 DÉGRADATION THERMIQUE [13]

I.3.1 Généralités

Beaucoup de caractéristiques de la décomposition thermique ont été décrites dans la section précédente.

Il est important d'insister sur le fait que la température plafond T_c , calculée au départ des valeurs de ΔH_0 et ΔS_0 , correspond en principe à l'équilibre polymérisation-dépolymérisation pour des chaînes porteuses d'au moins une extrémité active.

La température plafond T_c ne doit donc en aucun cas être confondue avec la température de décomposition T_d (*tableau. I.4*) qui est définie comme la température à laquelle la vitesse de décomposition du polymère dans le vide est de 1 %.min⁻¹. A cette température, il y a formation d'extrémités actives radicalaires par scission.

Tableau I.4. Grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique de divers polymères.

Polymère	Monomère (a)	Volatilisation (b)	T_d (c)	$T_{1/2}$ (d)
Poly(méthacrylate de méthyle)	92 - 100	5,2	330	283
Polystyrène	42	0,24	360	364
Poly(α -méthylstyrène)	95 - 100	230	290	287
Polyéthylène linéaire	0,03	0,004	400	415
Polypropylène	0,2 - 2	0,069	380	387
Polyisobutylène	18 - 32	2,4	340	348
polytétrafluoroéthylène	97 - 100	2×10^{-6}	510	509

(a) Pourcentage en masse de monomère formé lors d'une dépolymérisation thermique à 300-350°C dans le vide

(b) Vitesse de volatilisation du polymère à 350°C (%.min⁻¹) ;

(c) température de décomposition

(d) température de demi-vie (le polymère perd 50% de son poids en 30 mm) (d'après **Sawada I.6** et **Silvala (I.8)**)

Certaines définitions et règles empiriques permettant de caractériser la dégradation thermique d'un polymère ont été proposées : nous avons parlé de celle concernant T_d ; on définit également une température de demi-vie ($T_{1/2}$), qui est la température à laquelle il faut chauffer un échantillon pour que la moitié en soit décomposée après 30 minutes de chauffage. La relation empirique suivante a été proposée :

$$T_{1/2} = 1,6E + 140 \quad \dots\dots\dots (I.28)$$

Où : F. est la valeur de l'énergie de rupture, en kJ.mol⁻¹ pour la scission primaire.

Nous allons, dans ce qui suit, développer quelques exemples particulièrement illustratifs.

Chapitre II. Propriétés du PVC

Généralités sur les polymères

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont inséparables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leurs larges gammes de caractéristiques, (durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers). Par définition les polymères, (du grec *pollus*, plusieurs et *meros*, parties), sont du point de vue de leur structure moléculaire un enchainement d'un même motif appelé monomère. Les monomères reliés entre eux par des liaisons de type covalent. Il existe plusieurs types de polymères dont les structures variées leur confèrent des propriétés différentes. D'origine naturelle ou de synthèse (issues du gaz ou du pétrole) les polymères se distinguent en quatre grandes familles :

1. les thermoplastiques
2. les thermodurcissables
3. les élastomères
4. les élastomères thermoplastiques.

II.1. Le Polychlorure de vinyle (PVC)

Le poly (chlorure de vinyle) dont le symbole international PVC d'écoule l'appellation anglaise (PVC), est une poudre blanche, inodore, insoluble et inflammable. Le PVC est une matière thermoplastique de synthèse obtenue par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) ou monochloréthylène composée de carbone et d'hydrogène et de chlore, le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le Chlore est originaire du sel (57 %).

Comme tous les polymères, le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères. Pour le PVC, il s'agit du chlorure de vinyle monomère ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$). Une molécule de PVC contient 750 à 1 500 unités de monomères.

II.1.1. Structure chimique du PVC

La structure chimique de PVC (figure I-1) 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 structura

La formule chimique du PVC est représentée sur la *Figure (II.1)*.

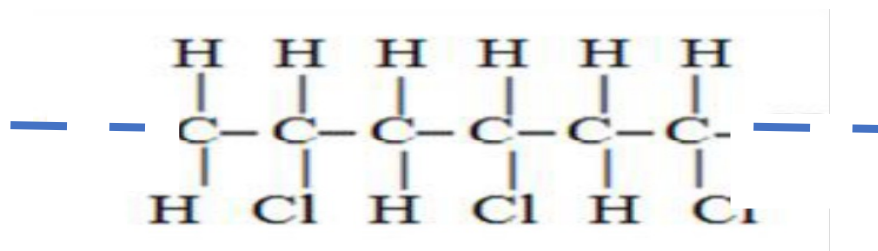


Figure (II.1). La formule chimique de PVC (BOUDET, 2003) [14]

Le nombre de motifs peut atteindre entre **80000** et **100000**.

II.1.2. Propriétés des polymères :

II.1.2.1. Propriétés thermiques :

II.1.2.2. Effet de la température sur l'état structural : T_g , T_f .

Lorsque la température augmente, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité : les rotations autour des liaisons **C-C** du squelette des chaînes sont plus aisées (changements de conformations). Le nombre de liaisons de faible intensité, Van der Waals, diminue quand la température augmente ce qui libère les mouvements moléculaires.

Nous considérerons que la température de transition vitreuse d'un matériau T_g , est la température en-dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative ou autrement dit, à la plus grande modification de la capacité de déformation. La température T_g est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques. Les polymères thermoplastiques (non-réticulés) sont complexes car, en plus de posséder une

température de fusion, T_f , au-dessus de laquelle leur structure cristalline disparaît, de tels plastiques ont une seconde température, plus basse, T_g en-dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats.

Au dessus de T_g , les liaisons secondaires (*Van der Waals*) non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique, et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans *rupture*. Ce comportement est l'une des propriétés qui rendent la plupart des plastiques si utiles. Un tel comportement n'existe pas pour les plastiques thermodurcissables réticulés qui, une fois fabriqués, le sont de manière irréversible et se briseront en éclats plutôt que se déformer, sans jamais redevenir plastiques ni fondre en étant chauffés. [15]

II.1.2.2. 1. État vitreux : $T < T_g$

Dans une phase cristalline, les molécules sont rangées et alignées. Elles n'ont en revanche aucun ordre dans une phase vitreuse : elles forment des pelotes enchevêtrées. La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse. Ce qui confère à tous les polymères en général une bonne rigidité, une bonne résistance mécanique, et une faible capacité de déformation *figure(II.2)*.

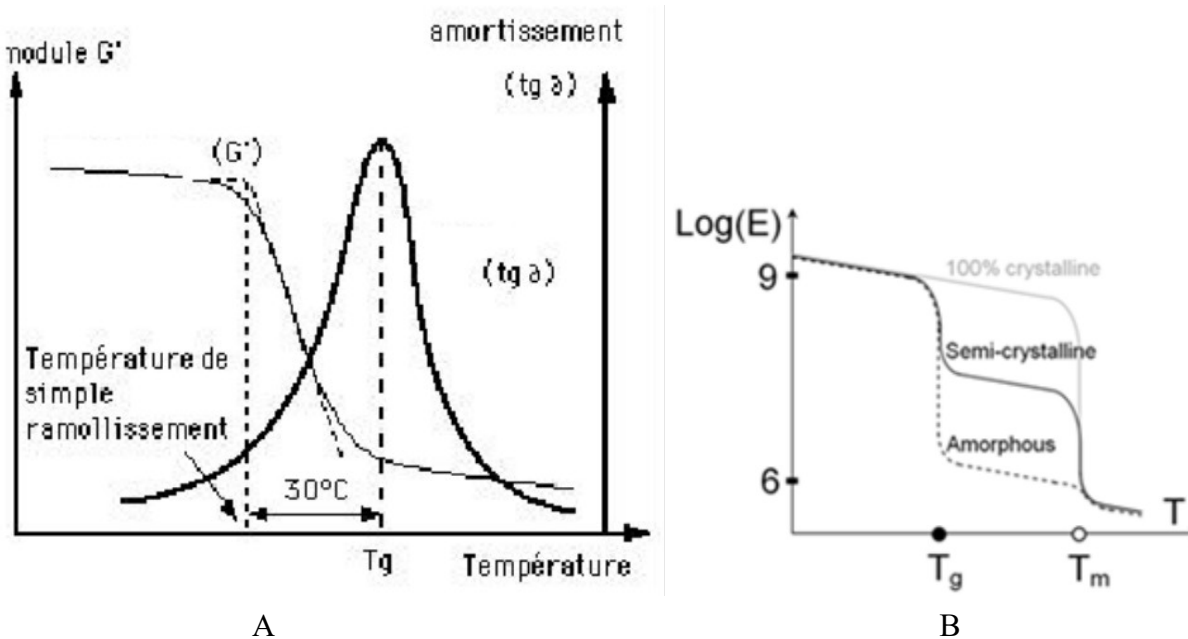


Figure (II.2). Influence de la température sur la rigidité d'un Polymère amorphe et celui semi-cristallin.

II.1.2.2.2 État Caoutchoutique : $T_g < T < T_f$

Il est dû à la phase amorphe et existe dans la quasi totalité des polymères. Il démarre généralement aux alentours de la température de transition vitreuse T_g et il est limité.

II.1.2.2.3. Comportement du pvc à quelques températures

Le PVC présente une température de transition vitreuse entre 75 et 80 °C ; à température ambiante, il est donc rigide mais devient caoutchouteux au-delà de 90 °C. L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse et permet de donner un PVC souple à température ambiante.

Il se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est autoextinguible.

II.1.3. La production de chlorure de vinyle

Le PVC est l'un des matériaux thermoplastiques les plus utilisés. On estime que la consommation mondiale de PVC est à 39,3 millions de tonnes en 2013, et la demande devrait augmenter d'environ 3,2 % par an jusqu'en 2021 (NIKOO et *al.*, 2016).

Le monomère employé lors de la réaction de polymérisation est le chlorure de vinyle, gaz incolore à -14°C, le chlorure de sodium de source marine ou minérale est utilisé comme matière première principale dans la fabrication de ce monomère.

La production du PVC s'opère dans un autoclave dans lequel on mélange le monomère CVM à des catalyseurs ou des dispersants en milieu aqueux ou sec (DARGNAT, 2004).

La polymérisation du PVC est aujourd'hui faite selon les trois types de procédés :

II.1.4. Mise en œuvre et additifs pour PVC

Pour obtenir l'éventail des propriétés nécessaires dans le produit fini, un certain nombre d'additifs sont mélangés au polymère du PVC. Selon l'application à laquelle est destiné le PVC, sa composition (résine + additifs) peut varier énormément en fonction des quantités d'additifs différents qui sont incorporées dans les polymères : stabilisants, lubrifiants, plastifiant et pigment (Figure 10).

L'utilisation des plastifiants (principalement de phtalate) et des stabilisants dans des quantités assez élevées constitue une caractéristique spécifique de la fabrication du PVC, les autres types d'additifs sont également utilisés à des degrés divers (ANONYME, 2000).

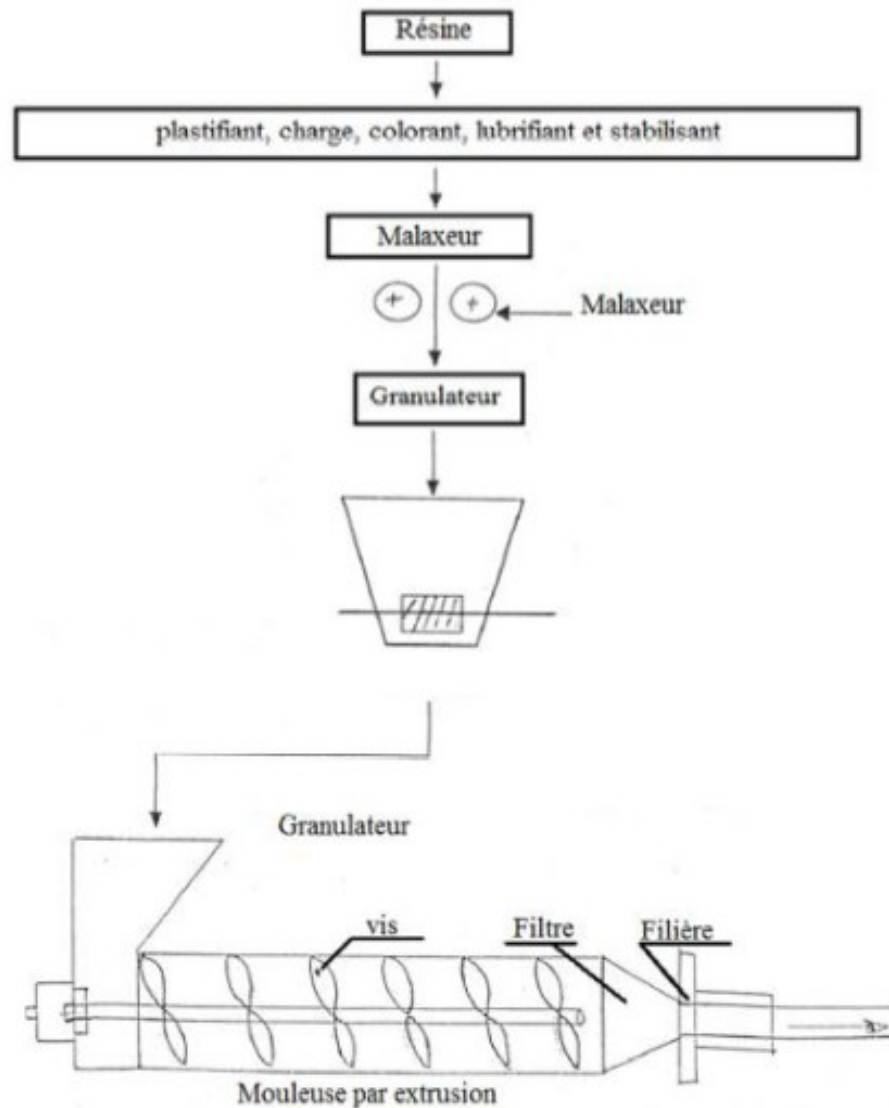


Figure II.3. : Mise en œuvre de PVC (BAROUTI et al., 2008)

II.1.4.1. Les plastifiants

Ce sont des molécules destinées à assouplir le matériau de base et à augmenter sa résistance au choc (DUVAL, 2009). Ce sont des molécules à faible taille par rapport à celle des polymères (CARREGA et COLL, 2007).

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

choc à température ambiante (AUSSEUR, 2002). Ce sont généralement des esters phtaliques, phosphoriques et glycoliques ainsi que des dérivés aromatiques chlorés (BROUILLET et FUGIT, 2009).

II.1.4.2. Les charges

Les charges sont des substances inertes, minérale ou végétales qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé (ANONYME A, 2004).

Les charges les plus utilisés sont :

Les carbonates de calcium ;

Le Talc ;

Les oxydes métalliques (AUSSEUR, 2002).

II.1.4.3. Les lubrifiants

Ils sont les plus souvent les stéarates métalliques, des cires d'hydrocarbures ou des acides gras (DUVAL, 2009).

Il existe 2 grandes familles de lubrifiants :

II.1.4.3.1 Les lubrifiants Externes :

Leur action vise à combattre les frottements sur les parois métalliques des outillages en facilitant le glissement de la matière plastique et en évitant les collages sur ceux-ci ; ils sont peu compatibles avec le polymère ; on utilise généralement des paraffines et des cires de polyéthylène.

II.1.4.3.2 Les lubrifiants Internes :

Leur action consiste à réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et risquent d'entraîner sa dégradation thermique ; ces lubrifiants compatibles avec le PVC pour éviter toute migration hors du polymère sont des dérivés des alcools et esters d'acides gras, souvent de l'acide stéarique (AUSSEUR, 2002).

II.1.4.4. Les stabilisants

Les stabilisants sont ajoutés au polymère afin d'empêcher la dégradation par la chaleur et la lumière. Différents types de stabilisants sont utilisés et leur teneur dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application à laquelle ce produit est destiné. Les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus utilisés (ANONYME, 2000).

II.1.4.5. Les Colorants et les pigments

Les polymères sont, par nature, dans leur grande majorité, peu ou pas colorés. Leur coloration doit satisfaire à des exigences très diverses :

- Esthétique : tissus enduits, ameublement ;
- Technique : amélioration de certaines caractéristiques physiques du polymère ou protection contre la lumière visible ou les radiations ultraviolettes ;

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 :

II.1.4.6. Colorants

Matière colorante sous forme de poudre de couleur ou noire soluble dans les solvants et les substrats.

II.1.4.7. Pigments

Matière colorante sous forme de poudre de couleur blanche ou noire insoluble dans les solvants et les substrats (BONDOUX, 2003).

Autres additifs

En fonction du champ d'application, d'autres additifs peuvent encore être ajoutés en faible quantité comme des agents porogènes, pour la fabrication de couches de mousse en PVC ;

- des fongicides, pour protéger surtout le PVC souple contre les agressions de micro-organismes ;
- des antistatiques, pour réduire l'électricité statique

II.1.4.8. Impact de polychlorure de vinyle

Définition de la pollution

Köller (2004) a défini le terme pollution comme « une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, en eau et autres produits biologiques.

II.1.4.8.1. Additifs dangereux de PVC

Les principales catégories d'additifs qui doivent être évaluées scientifiquement en termes de dangerosité et de risque pour la santé humaine et l'environnement, sont les stabilisants en particulier ceux qui contiennent des métaux lourds comme le plomb, le zinc, le cadmium et les plastifiants phtalates (ANONYME, 2000).

II.1.4.8.2. Plomb (Pb)

Métal gris-bleu grisant à l'air humide, la présence dans la croûte terrestre est ubiquitaire (entre 15 mg/kg et 20 mg/kg), sa facilité à le faire fondre, sa malléabilité sous forme solide, sa haute densité et sa réaction électrochimique avec l'acide sulfurique expliquent l'importance du plomb dans le marché (ROBERT-NADEAU, 2012). Le plomb a été très largement utilisé dans la fabrication des tuyaux, peintures et pesticides, sa présence dans l'environnement est anthropogénique. En effet on le retrouve grâce aux moteurs à combustion dans l'essence, puis dans l'air, d'où il retombe sous forme de sels sur les sols et les eaux de surface. Il est également réparti par d'autres activités comme notamment les combustions et divers procédés industriels (VILAGINES, 2010).

II.1.4.8.2. Zinc (Zn)

Le zinc est l'un des métaux le plus abondant de la croûte terrestre, soit entre 0,9 mg/kg à 169 mg/kg. Sous sa forme métallique, il possède un aspect blanc bleuté, résiste bien à la corrosion. La structure chimique et physique de zinc ressemble beaucoup à celle de cadmium.

Aujourd'hui, la majorité de zinc est utilisée dans le processus de galvanisation de l'acier, du fer et de plusieurs autres métaux. Aux États-Unis cette industrie représente 55% de son utilisation totale (ROBERT-NADEAU, 2012).

II.1.4.8.3. Cadmium (Cd)

Le cadmium est un métal blanc argenté, brillant, relativement mou et déformable (densité 8.65 g/cm³, point de la fusion 321°C) (BLIEFERT et PERRAUD ,2004). La consommation la plus importante de ce métal provient du secteur des batteries NiCd (83%). L'autre utilisation principale est : la fabrication de pigments et la stabilisation de plastiques (PVC) (ROBERTNADEAU, 2012).

II.1.4.8.4. Phtalates

Les phtalates sont la plus grande classe d'additifs en plastique. Ils sont principalement utilisés comme plastifiants non réactif qui améliore la souplesse des matériaux polymères, mais ils sont également largement utilisés dans la fabrication des fibres synthétiques et des cosmétiques. Elles représentent 20 à 30 % du poids total du produit final (FENG et *al*, 2003). Quelques exemples des phtalates :

II.1.4.8.4. 1. DEHP (Diéthylehexylephtalate)

Il est utilisé comme plastifiant pour les matières plastiques et les élastomères, notamment pour la fabrication de jouets, de revêtements muraux et spécialement utilisé pour le matériel médical. Il est aussi utilisé pour les imitations de cuir, les vêtements imperméables, les chaussures ou encore les rideaux de douche. C'est un fluide hydraulique et diélectrique qui est utilisé dans la fabrication des condensateurs.

II.1.4.8.4.2. DINP (Disononylephtalate)

Il est principalement utilisé comme plastifiant pour le PVC. Dans les usages restants (environ 5 %), il est incorporé dans les encres et les pigments, les adhésifs, les peintures, les lubrifiants et les produits d'étanchéité.

II.1.4.8.4.3. DIDP(Diisodécylephtalate)

Tout comme les autres phtalates, il est utilisé comme plastifiant, mais aussi comme agent assouplissant dans les encres de l'industrie textile ainsi que dans l'industrie des peintures et vernis (DARGNAT, 2004).

II.1.5. Domaines d'utilisation du PVC

Les premiers développements industriels du polychlorure de vinyle (PVC) ont été réalisés en Allemagne vers 1930.

C'est un plastique très présent dans notre vie quotidienne car l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages.

Le PVC est présent dans tous les secteurs économiques : bâtiment (57 % pour l'Union européenne), emballage, électricité, électronique, santé, transports 1- Inventé à la fin des années 30, le PVC (Polychlorure de vinyle) est très utilisé en construction. Les principales utilisations du PVC dans le secteur du bâtiment concernent trois domaines.

:

Canalisation (écoulements, eaux usées, gouttières...) : très utilisée pour les canalisations, le PVC est particulièrement prisé car plus pratique et moins dangereux que le plomb. Menuiserie : le PVC est couramment utilisé pour la fabrication des portes et des fenêtres. Les menuiseries en PVC sont moins coûteuses que celles en bois ou en aluminium.

1. Revêtement de sol : Tendances, les revêtements de sol en PVC sont plus esthétiques et plus faciles d'entretien.
2. Les canalisations en PVC font partie de notre environnement depuis de très nombreuses années. Matériau résistant, léger et étanche, le PVC a permis de réaliser des produits de qualité, particulièrement adaptés pour la réalisation de réseaux destinés aux

II.1.6. Applications du PVC

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

Gaines et Fourreaux.

- . Adduction et distribution d'eau
Les tubes et raccords en PVC compact et bi-orienté sont particulièrement adoptés aux applications d'adduction et de distribution d'eau sous pression.
De nombreuses propriétés expliquent son développement dans ce domaine : facilité de mise en œuvre, durabilité, résistance à la fissuration, à la pression, à l'écrasement, à

l'alimentarité et excellente résistance chimique.

- . Evacuation

L'évacuation des eaux (eaux usées, eaux pluviales), à l'intérieur comme à l'extérieur des bâtiments, est en grande majorité réalisée par des canalisations en PVC rigide grâce à ses propriétés spécifiques :

excellent comportement au feu permettant de répondre à toute la réglementation française ;

légèreté, étanchéité, fiabilité ;

mise en œuvre aisée (raccordement par soudure à froid).

- Assainissement

- De par ses qualités, les tubes et raccords en PVC se sont naturellement imposés en assainissement :

- résistance chimique ;

- résistance mécanique ;

- faible fluage dans le temps ;

- facilité de mise en œuvre ;

- étanchéité.

- Les canalisations en PVC sont utilisées depuis 1964 pour l'assainissement. Depuis cette date, 110 000km de conduites ont été posées et donnent toute satisfaction.

La progression du PVC pour cette application est constante (+ 12% par an).

- Irrigation enterrée

- Par leurs caractéristiques spécifiques, anti-corrosion, étanchéité parfaite, les canalisations en PVC apportent une solution souple, économique et performante pour transporter l'eau destinée à l'irrigation de différentes surfaces. Très utilisées dans le domaine de l'agriculture, les canalisations en PVC sont également présentes pour l'irrigation des stades, terrains de golf, champs de courses et autres espaces verts.

- Gaines et Fourreaux

Les qualités des tubes en PVC sont aussi parfaitement adaptées pour la protection des lignes souterraines de télécommunication dans les travaux publics [12]

II.1.7. Avantages de PVC

Le PVC est un matériau qui offre de multiples avantages :

- Résistant aux intempéries, à l'usure, aux flammes et à la plupart des agents agressifs.

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

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

- De faible coût.
- Facilité de mise en œuvre.
- Permet des applications très diverses dans tous les domaines
- Il résiste à deux choses que les autres polymères détestent : l'eau et le feu

II.1.8. Le PVC et l'environnement

La consommation au cours des dernières décennies a connu un fort développement. Le confort et le bien être qu'elle a apportés ont aussi eu pour conséquence une augmentation du volume de déchets après usage. La prise de conscience de cette situation, au début des années 90, a conduit les autorités publiques à prendre des mesures visant à favoriser la réutilisation des déchets et leurs valorisations.

Comme pour toutes les autres matières, l'impact réel du PVC sur l'environnement dans une application et un contexte donné, peut être évalué par une analyse du cycle de vie complet afin de développer les mesures nécessaires pour assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement (HRUSKA *et al.*, 2007).

Chapitre III. Propriétés du Polyéthylène (PE)

III.1 Historique

C'est en 1963 que l'on réussit pour la première fois à obtenir un polyéthylène solide par polymérisation directe de l'éthylène sous haute pression. La majeure partie du polyéthylène produit industriellement est aujourd'hui encore fabriquée d'après le même procédé. On découvrit plus tard de nouveaux procédés permettant la polymérisation sous basse pression au moyen de catalyseur d'un nouveau type. En 2008, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 245 millions de tonnes. Le polyéthylène à lui seul représente un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus ce polymère permet une mise en forme généralement aisée telle que l'extrusion ou l'injection. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire). Le polyéthylène ou polythène est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un plastique inerte, sous forme de granulés. Son nom vient du fait qu'il est le polymère obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène gazeux. La combustion de PE ne présente pas des produits toxiques. Par définition le polyéthylène est un hydrocarbure : ces molécules sont constituées par des chaînes d'atomes de carbone dont les valences libres sont saturées par des atomes d'hydrogènes

- Le procédé pression primitive fournit un polyéthylène à chaînes ramifiées.
- Le procédé basse pression fournissent des polyéthylènes à peine ramifiés, c'est-à-dire à structure essentiellement linéaire.

Le tassement des molécules dépend du degré de ramification. Les chaînes ramifiées ne permettent pas d'obtenir la même capacité que les chaînes non ramifiées. Par conséquent, le polyéthylène ramifié est de densité faible ou moyenne et le polyéthylène linéaire est caractérisé par une densité élevée. Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène. Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, en effet ils sont employés pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles d'emballage et de certains jouets. Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique : - polyéthylènes basse densité ou PE-BD : $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$. - polyéthylènes haute densité ou PE-HD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$.

III.2. Structure du polyéthylène

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif $-(CH_2)$

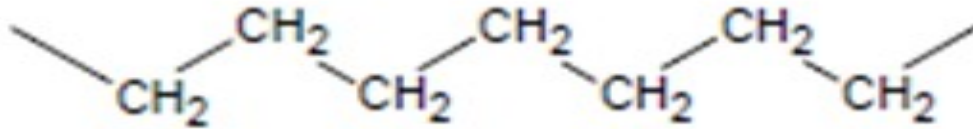


Figure (II.3) Représentation semi-développée de la macromoléculaire du polyéthylène.

III.3. Propriété thermiques

La fusion des PE est établie (entre 110 et 135°C). Plus la masse volumique est grande, plus la température de fusion est élevée.

Les PE sont inflammables, en dégageant essentiellement du gaz carbonique et de l'eau. Ils brûlent avec une flamme bleutée et ils gouttent. Ils sont classés M4 - tenue au feu – à l'essai par rayonnement.

En l'absence de contrainte, le PEHD peut supporter une température de 110 à 120°C. Cette température décroît sous charge et augmente avec la réticulation. Le passage de la température de transition vitreuse (-110°C) est d'autant moins sensible que le PE est plus cristallin.

III.4. Types de Polyéthylène

Il existe de nombreux types de polyéthylène et principalement trois grandes familles qui définissent en fonction de leur masse volumique :

- Polyéthylène basse densité ou PEBD.
- Polyéthylène haute densité ou PEHD.
- Polyéthylène moyenne densité ou PEMD.
- Polyéthylène à masse molaire élevée ou PE-UHPM.
- Polyéthylène réticulé ou PE-R
- Polyéthylène réticulé à haute densité ou PE-RHD.
- Polyéthylène à très basse densité ou PE-TBD

III.4.1. Polyéthylène basse densité PEBD

Ce polymère thermoplastique de grande consommation est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène (éthane) en opérant sous haute pression à environ 200°C . Le PEBD est produits sous haute pression (82_276MPa) et sous haute température (132_332°C) avec un initiateur de radical libre (tel que le peroxydes et l'oxygène) et contient quelques longues et courtes branches. Dans le PEBD serait une chaine complètement ramifiée de groupement (-CH₂-). Cette structure donnant ainsi une densité plus faible et une flexibilité plus grande à celle quand peut obtenir dans le cas de PEHD.

III.4.1.1. Application du PEBD

Emballage industriel Emballage alimentaire Emballage produits hygiéniques Isolation câbles d'énergie et de télécommunications Gainage câbles téléphoniques Articles ménagers Bouchons/Couvercles Poignées Sacs cabas Transport de l'eau Emballage du lait Revêtement de pipe-line.

III.4.1.2. Avantages du PEBD

- Solidité, résistances aux chocs et à l'abrasion, même à froids
- Inerte chimique, et non toxique pour usage alimentaires
- Résistance à la corrosion et à l'oxydation
- Adaptabilité
- Sécurité

III.4.1.3. Inconvénients du PEBD

- Pas résistant au feu
- Résistance à la température de l'eau limitée
- Rapide propagation de fissures
- Ne peut ni se coller ni se visser
- Les extrémités ont tendance à se fermer

III.4.2. Polyéthylène haut densité PEHD

Le PEHD est un thermoplastique blanc, moins translucide et plus rigide que le PEBD La molécule de PEHD est un long assemblage linéaire de 500à 1000 molécules de l'éthylène pratiquement sans ramifications qui se cristallise pour donner un solide rigide Le polyéthylène haute densité (PEHD) est obtenu par la polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. On utilise principalement les catalyseurs Ziegler-Natta et les catalyseurs à base de chrome (procédé de Philips) réduits et activés à haute température (400°C-800°C). Le PEHD,

polyéthylène haute densité synthétisé sous faible pression par le procédé Ziegler (catalyse organométallique supportée base titane). Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière. Quelques irrégularités restent présentes (1%0 carbone) et se manifestent sous la forme de courtes ramifications. Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0.955 et 0.970 g/cm³ polyéthylènes haute densité ou PEHD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$.

III.4.2.1. Application du PEHD

Bouteille de lait bidon d'huile, flacons détergents solides et liquides, bidons produits sanitaires, bidons produits chimiques, réservoirs à essence, réservoirs casiers seaux, ménager bouteilles...

III.4.2.2. Avantages du PEHD

- Mise en œuvre aisée, injection, extrusion, films.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire.
- Résistance aux chocs
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures.

III.4.2.3. Inconvénients du PEHD

- Sensible en présence d'oxygène.
- Sensible à la fissuration sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important

Remarque :

Le PEBD est plus ramifié que le PEHD, ce qui signifie que les chaînes ne s'assemblent pas bien entre elles. Les forces intermoléculaires de type force de Van der Waal sont donc plus faibles. Il en résulte une plus faible densité, une plus grande malléabilité et une biodégradabilité plus rapide. Dans le tableau suivant une comparaison entre le PEHD et le PEBD :

Tableau III. 1 : Comparaison entre les propriétés thermiques du PEHD et PEBD

Dénomination des Propriétés	PEBD	PEHD
Température de fusion	110-120°C	128-135°C
Transition vitreuse	environ -110°C	environ -110°C
Plage de t° de résistance	de -70 à +60°C	de -70 à +90°C
Retrait au moulage	1.5-3.5%	1.3/3%
Conductivité thermique	faible	faible
Point de Fusion	125°C	135°C
Température de transition vitreuse	110°C	110°C
Absorption d'eau	Néant	Néant
Conductivité thermique	0,48 W/m.°C	0,48 W/m.°C

II.5. Utilisation du PE

Le polyéthylène est utilisé comme isolant dans les câbles à haute fréquence (coaxiaux) et les câbles à haute tension jusqu'à 200 Kv. Le PEHD est également utilisé pour la fabrication d'objets 895

Selon la configuration des chaînes du polymère, le polyéthylène est classifié en deux groupes dont les caractéristiques principales sont énoncées dans le tableau III.1. Le polyéthylène basse densité (PEBD) est produit sous haute pression et il est très ramifié. Le polyéthylène haute densité (PEHD) est fabriqué sous une pression inférieure. Il est dit "linéaire" car peu ramifié, il est plus rigide que le PEBD.

Chapitre IV. Etude de la dégradation du PVC et PE

A- Etude de la dégradation du PVC

Introduction

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

IV.A.1. Dégradation thermique du PVC en absence du HCl

Lors de la dégradation thermique du PVC sous vide en l'absence de HCl, le taux de déshydrochloration est diminué au stade précoce de décomposition du PVC puis devient stable (Fig. 1). La courbe cinétique (par exemple, à $T=180^{\circ}\text{C}$) (Température de mise en œuvre (PVC + Additifs)) peut être séparé en deux courbes, correspondant à différents processus (Fig. 2).

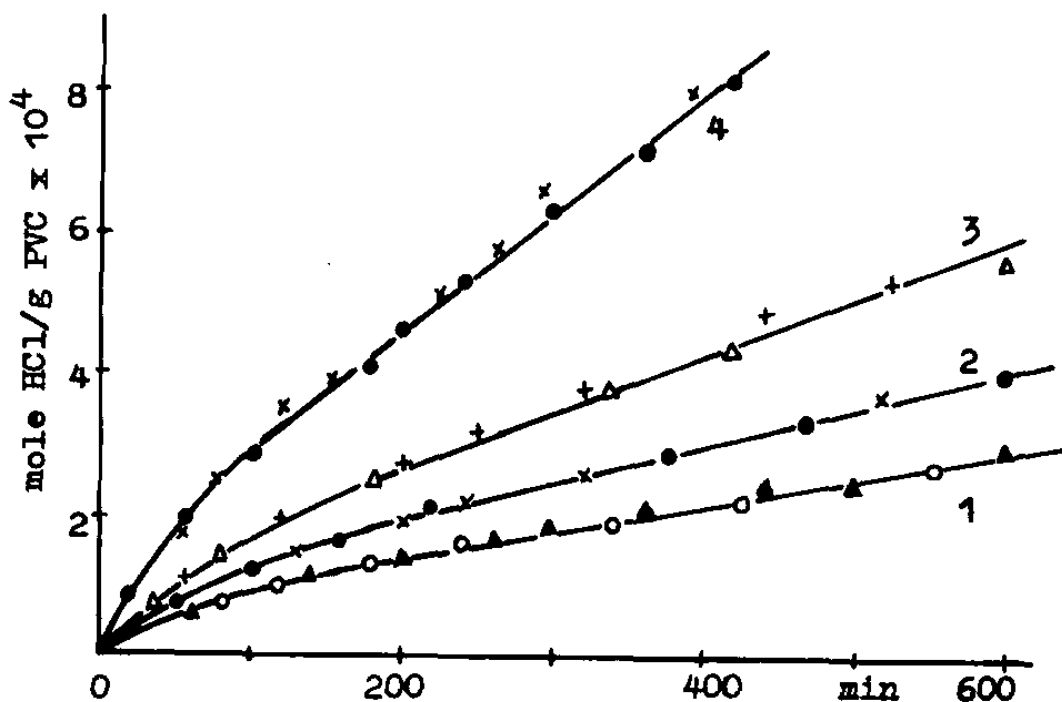


Figure III.1. Dehydrochlorination du PVC-avec élimination du HCl à différentes températures (1) 180 ; (2) 165; (3) 190 et (4) 200°C.

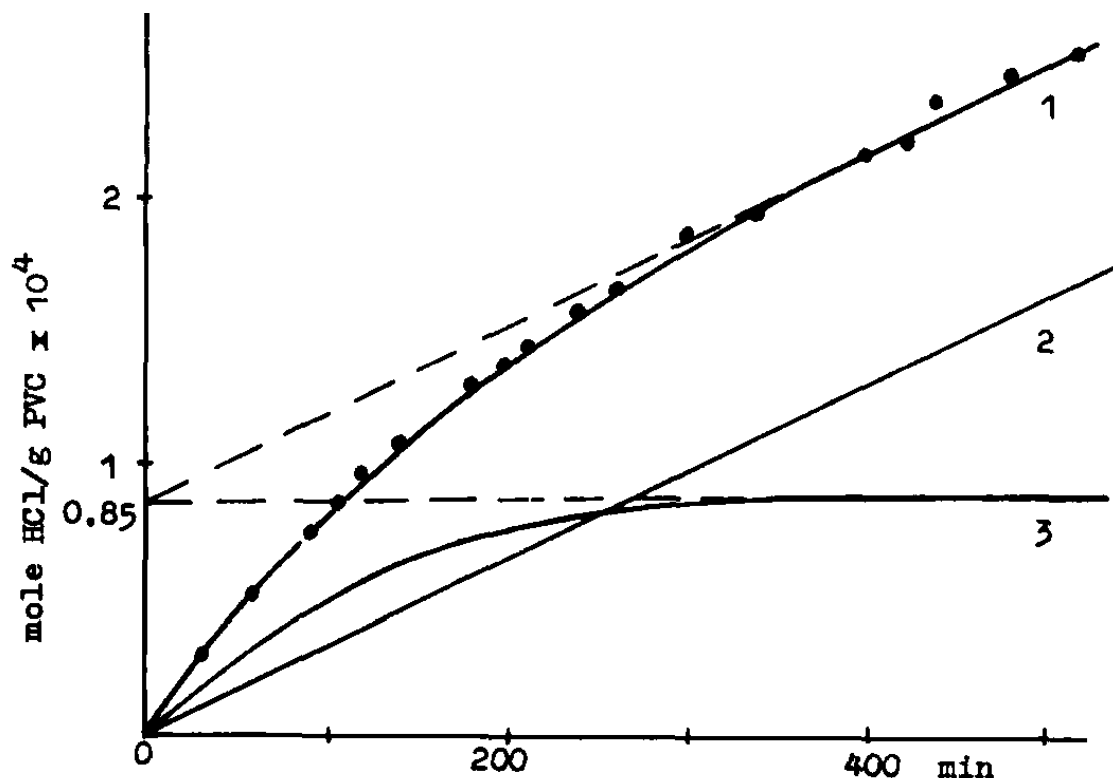
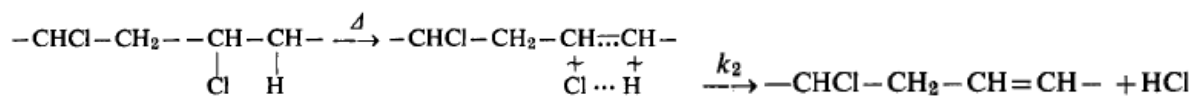


Figure III.2. Dehydrochlorination du PVC à 180°C avec élimination d'HCl: (1) courbe cinétique d'initialisation; (2) par structure normal et (3) Par les groupes chloro-allyliques of PVC

Initiation :

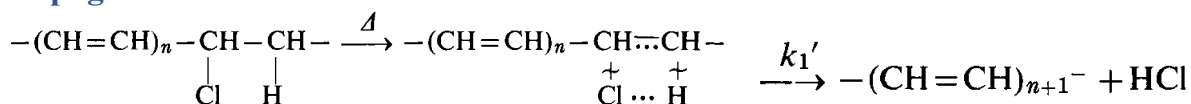


$$k_1 = 10^{-3.86} \text{ sec-1 à } T=180^\circ\text{C}$$

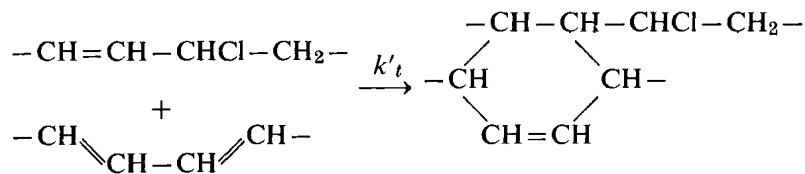
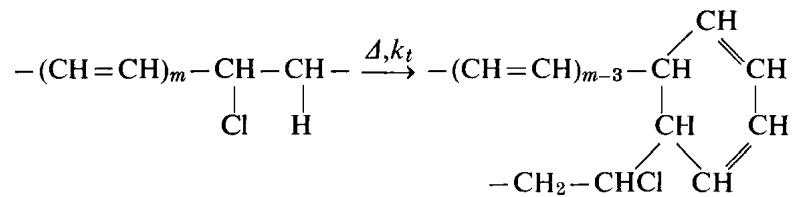


$$k_2 = 10^{-7.18} \text{ sec-1 à } T=180^\circ\text{C}$$

Propagation :

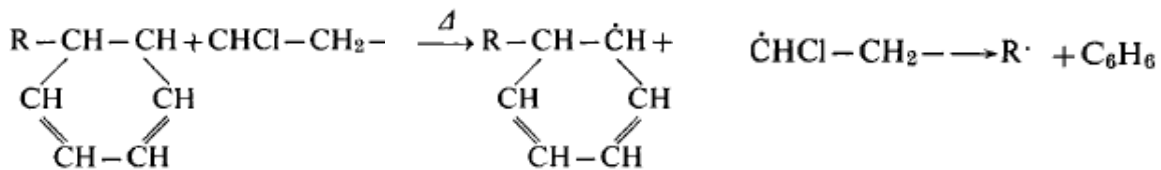


Terminaison :

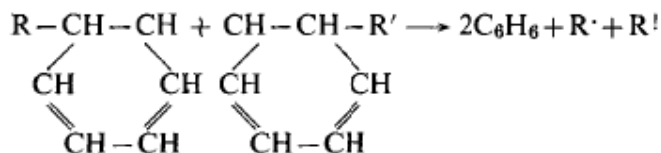


La présence des composés cycliques dans la dégradation thermique peut être prouvé par infrarouge à transformé de fourier.

La dégradation thermique du PVC donne du benzène par rupture homolytique des liaisons C-C. La présence de benzène est une preuve que les réactions radicalaires auront lieu lors de la décomposition du PVC.



Ainsi la réaction est donnée comme suit :

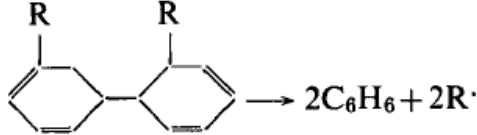


Dans ce cas

$$E_{\text{C-C}} \leq 38 \text{ kcal/mole}$$

La probabilité de formation de structures bicycliques est considérablement inférieure à celui de la formation des structures monocycliques. Par conséquent, le taux de formation du benzène est petit malgré la faible énergie de la liaison C-C dans la structure.

L'énergie d'activation est donnée pour les réaction lors de la dégradation radicalaire en chaîne est donnée sur le tableau ci contre :

	Réaction	Energie d'activation
Initiation	$-(\text{CH}=\text{CH})_m-\text{CHCl}- \xrightarrow{\Delta} -(\text{CH}=\text{CH})_m-\dot{\text{C}}\text{H}- + \text{Cl}\cdot$	$56-60 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-(\text{CH}=\text{CH})_m- \xrightarrow{\Delta} -\overset{\uparrow}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_{m-1}-\overset{\uparrow}{\text{C}}\text{H}-$	$(40-45 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}})$ $m \rightarrow \infty$
	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5\text{R} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{R}\cdot$	$\leq 38 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
Propagation	$\text{R}\cdot + -\text{CH}_2\text{CHCl}- \begin{cases} \rightarrow \text{RH} + -\text{CHCl}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHCl}- \\ \rightarrow \text{RH} + -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{Cl}-\text{CH}_2- \\ \rightarrow \text{RCl} + -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2- \end{cases}$	
	$-\text{CHCl}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHCl}- \rightarrow -\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}- + \text{Cl}\cdot$	$20 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2- \rightarrow \text{H}\cdot + -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	$39 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{Cl}-\text{CH}_2- \rightarrow \text{H}\cdot + -\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-$	$39 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-\text{CHCl}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHCl}-\text{CH}_2- \rightarrow \text{HCl} + -\text{CHCl}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}$	$\sim 10 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CHCl}- \rightarrow \text{HCl} + -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\sim 20 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHCl}-\text{CH}_2- \rightarrow \text{Cl}\cdot +$ $-\text{CH}_2-\text{CHCl}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}_2-$	$\sim 37 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CHCl}- \rightarrow \text{H}\cdot$ $+ -\text{CHCl}-\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHCl}-$	$\sim 57 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHCl}-\text{CH}_2- \rightarrow \text{HCl}$ $+ -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-$	$\sim 20 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CHCl}- \rightarrow \text{HCl}$ $+ -\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-$	$\sim 30-35 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
Terminaison	$-(\text{CH}=\text{CH})_n-\dot{\text{C}}\text{H}- + -(\text{CH}=\text{CH})_m-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ $\rightarrow -(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_2- + -(\text{CH}=\text{CH})_{m+1}-$ $\text{R}\cdot + \text{R}'\cdot \rightarrow \text{R}-\text{R}'$	

Les valeurs d'énergie d'activation, marquées par le signe-, ne sont pas connues. Les valeurs données sont calculées à partir des énergies de liaisons correspondantes et utilisées ci-dessous uniquement pour des discussions qualitatives.

De ce schéma, à l'exception de celui mentionné ci-dessus, il résulte :

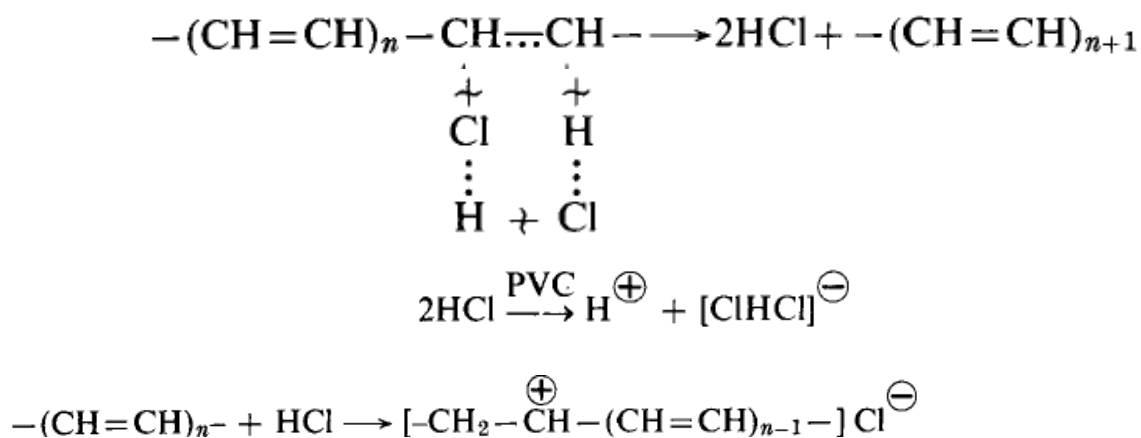
- (1) L'isolement de la molécule HCl à partir des macro-radicaux se déroule à une vitesse plus élevée que le clivage des liaisons avec formation de Cl. ou H ;
- (2) La première molécule de HCl s'élimine plus rapidement avec formation du radical allylique que chaque molécule de HCl suivante. L'énergie d'activation de la réaction d'isolement de HCl change peu avec l'augmentation du nombre de doubles liaisons conjuguées ;
- (3) L'énergie d'activation effective pour la réaction radicalaire en chaîne à la terminaison quadratique des chaînes est exprimée par la formule suivante

$$E_{ef} = \frac{1}{2} E_{init} + E_{pr}$$

Où E_{init} est l'énergie d'activation d'initiation ; E_{pr} est l'énergie d'activation de l'étape la plus endothermique de la propagation en chaîne. On voit que E_{ef} n'est pas inférieur à **50 kcal/mole**. Cette valeur est supérieure à celle de la dégradation thermique du PVC par le mécanisme moléculaire. Par conséquent, la décomposition thermique du polymère sous vide en l'absence de HCl procède principalement par le mécanisme moléculaire.

IV.A.2. Dégradation thermique du PVC en présence de HCl

En présence de HCl, une décomposition thermique autocatalytique du PVC est observée. Des schémas réactionnels sont proposés pour l'effet accélérateur de HCl sur la déshydrochloration thermique du PVC par des mécanismes moléculaires, ioniques et radicalaires :



Le Hg, l'Ag et le verre diminuent le taux autocatalytique de la déshydrochloration du PVC. Ceci indique qu'en présence de HCl le mécanisme radicalaire de dégradation du PVC prédomine. Hg et Ag n'interagissent pas avec HCl ni avec des ions de chlore. Mais on sait qu'ils réagissent facilement avec chlore atomique. Lors de la décomposition thermique du PVC avec Hg, très faible des quantités de Hg-Cl₂ sont isolées. Hg₂Cl₂ peut être formé par la réaction du Hg avec le chlore atomique.

A- Dégradation thermique et oxydation du Polyéthylène

L'analyse d'échantillons de polyéthylène a déjà fait l'objet d'études antérieures. Les polyéthylènes basse densité radicalaire (PEbd), et haute densité (PEhd) présentent dans cet ordre une cristallinité, une masse volumique et une température de fusion croissante.

La décomposition thermo-oxydative a déjà été abordée selon la littérature. Notre travail a consisté à étudier l'oxydation des polyéthylènes purs et recyclés grâce à plusieurs techniques d'analyses : thermique (ATD-ATG, DSC), spectrométrie infra-rouge.

IV.B.1. Analyse thermogravimétrique

La perte de masse à été suivie pour trois types de PE (PEbd, PEhd et PRecyclé).

La vitesse de montée en température est fixée à 5°C/min

Les pertes de masse qui correspondent à des domaines de température différents sont données dans le tableau IV.1. Sur It enregistrement du TG relatif au polyéthylène haute densité (ou basse pression), nous remarquons un léger accroissement de masse dû à l'oxydation des polymères. Cette augmentation est suivie d'une perte de masse liée à la dégradation du composé oxydé à partir de 260°C.

Tableau IV.1. Résultats de l'analyse thermogravimétrique

Echantillon PE	Perte de masse/%				
	Domaine de température				totale
	200-380°C	380-420°C	420-490°C	490-520°C	
PEbd	11	16	66	6	99
PEhd	5	8	80	5	98
PErecyclé	7	2	64	22	95

Sous oxygène, comme sous air, la réaction d'oxydation est au contraire exothermique et s'accompagne dès son début d'une augmentation de masse de quelques pourcents avant de subir la dégradation.

L'analyse thermo gravimétrique a permis de situer les domaines de températures d'oxydation des différents polyéthylènes étudiés. L'augmentation de masse du TG semble intégralement liée à la

fixation de l'oxygène sur le polymère formant localement des composés qui, sous l'effet de la chaleur, se dégradent alors même que l'oxydation continue. Cette hypothèse va être confirmée par les expériences que nous allons développer.

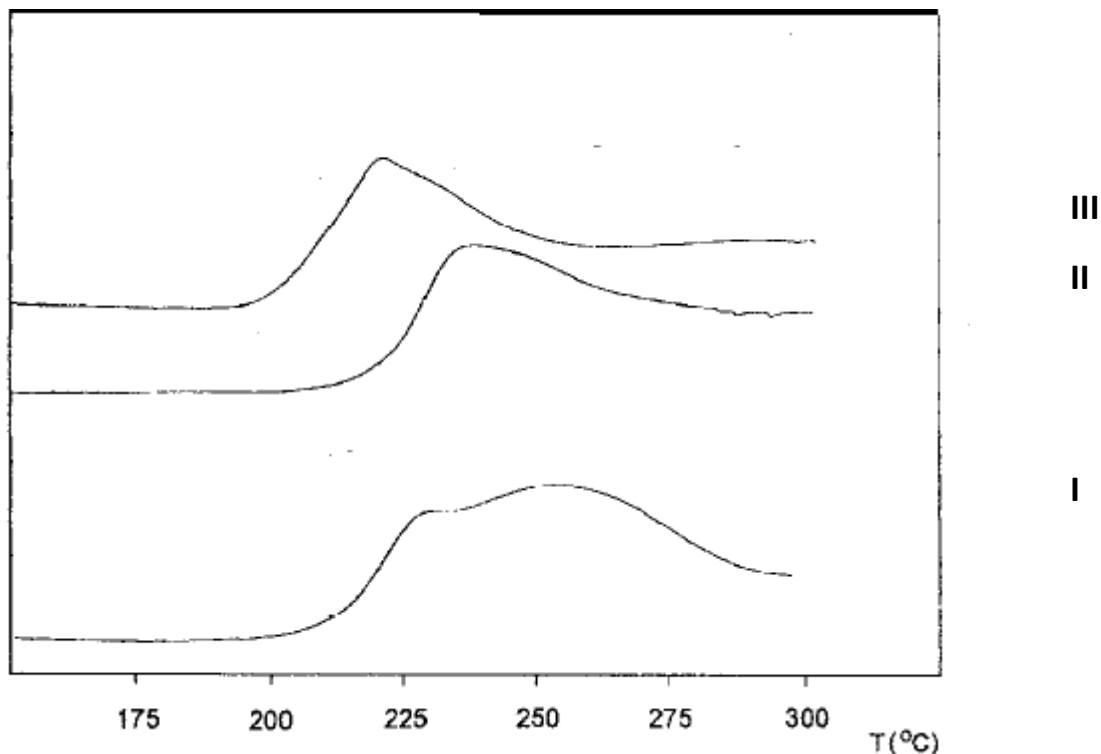


Figure IV.1. Evolution des courbes d'oxydation des polyéthylènes par DSC Chauffage 5°C /min prise d'essai voisine de 10 mgrs à circulation d'air ; échantillons : I (PEbd), II (PEhd), III (PE recyclé)

L'allure du thermogramme d'oxydation, exothermique, du polyéthylène PEbd est bien visible. En effet, on peut noter pour le PEbd la présence très marquée (figure IV.1, courbe IV.I) de deux pics d'oxydation, indiquant ainsi l'existence de deux phénomènes thermiques distincts, concomitants et cumulatifs ; le second a cependant un effet nettement plus intense que le premier.

Tableau IV.2. Résultats DSC des PE

PE	T fusion °C	% Crist	T degrad	T max		T fin	$-\Delta H/$ $J g^{-1}$	$T_{déb.dég.}$ °C
				1 ^{ier} pic	2 ^{ième} pic			
PEbd	116	75	200	227	252	290	380	313
PEhd	145	88	210	237	247	290	275	385
PE recyclé	115/130	50	190	217	227	260	217	360

La courbe du PE recyclé est comparable à celle de la courbe du PEhd avec cependant une température et une enthalpie d'oxydation bien inférieure. Cela confirme le caractère prépondérant déjà signalé du PEhd même présent dans un mélange en proportion minoritaire (12 et 26,7%).

Pour les PE purs PEbd et PEhd, les variations des températures de début d'oxydation (début. ox.) sont comprises entre 200 et 237°C. Celles des premiers pics s'étalent de 227 à 249°C alors que celles du deuxième pic varient de 240 à 257°C. Enfin celles de fin d'oxydation (Tfin), ont un domaine de variation de 280 à 300°C. La présence d'anti-oxydants introduits dans la fabrication des polymères recyclés modifie assez peu les températures d'oxydation.

A l'exception du PEbd (380 J/g) et du PEhd (745 J/g), les chaleurs d'oxydation (ΔH) sont du même ordre de grandeur. Cependant pour le PE recyclé la valeur trouvée (177 J/g) semble être due à la présence d'une plus grande quantité d'anti-oxydant.

Si l'on essaie de faire une analyse comparative des deux phénomènes thermiques supposés agir seuls, et qui constituent le thermogramme du PEbd, on constate que l'effet thermique lié à la deuxième réaction est bien supérieur à celui que l'on pourrait attribuer à la première. Or le rapport des énergies de liaison C-O et C=O est légèrement supérieur à 2. A partir de ces constatations, on peut alors émettre l'hypothèse de la présence de ces deux types d'oxydation mise en évidence par analyse thermique. Si tel était le cas, les résultats de l'analyse infra-rouge devraient confirmer la présence des simples et doubles liaisons carbone-oxygène.

A l'état solide, l'oxydation des PE se limite principalement aux régions amorphes et la quantité d'oxygène fixée est inversement proportionnelle au pourcentage de cristallinité. Il est donc logique de penser que, à l'état liquide, l'oxydation va se faire, elle aussi, sur des sites privilégiés.

IV.B.2. Etude par Infra-rouge à Transformée de Fourier

Nous avons sélectionné les nombres d'onde (cm) : 2918 (CH) et 2850, 1464, 719 (CH₂ majoritaire) puis calculé les rapports des absorbances relatives aux groupements CH₂ et CH₃. Plus ces rapports d'absorbance sont importants, plus les groupements CH₂ sont présents dans le polymère. Ces groupements CH₃ qui constituent les ramifications courtes, diminuent du PEbd au PEhd. Cette variation de l'intensité des bandes permet, par analyse IR, de différencier et d'identifier les polyéthylènes.

Tableau IV.2. Bandes d'absorbance dans l'IR du PEbd et PEhd

Nbre d'onde/ cm ⁻¹	PEbd		PEhd	
	absorbance	rapport	absorbance	rapport
2918	0,4637	1,000	1,7739	1,000
2850	0,3193	0,689	1,5093	0,851
1464	0,0840	0,181	0,4729	0,267
719	0,0695	0,150	0,3230	0,182

Les échantillons de PEbd et PEhd ont été maintenus à 190 et 260°C sous air pendant une heure, dans les mêmes conditions opératoires que lors de l'analyse thermique (DSC). A 190°C la coloration jaune-orangé du PEbd indique l'oxydation du polymère alors que le PEhd n'a pas changé de teinte.

Absorbance

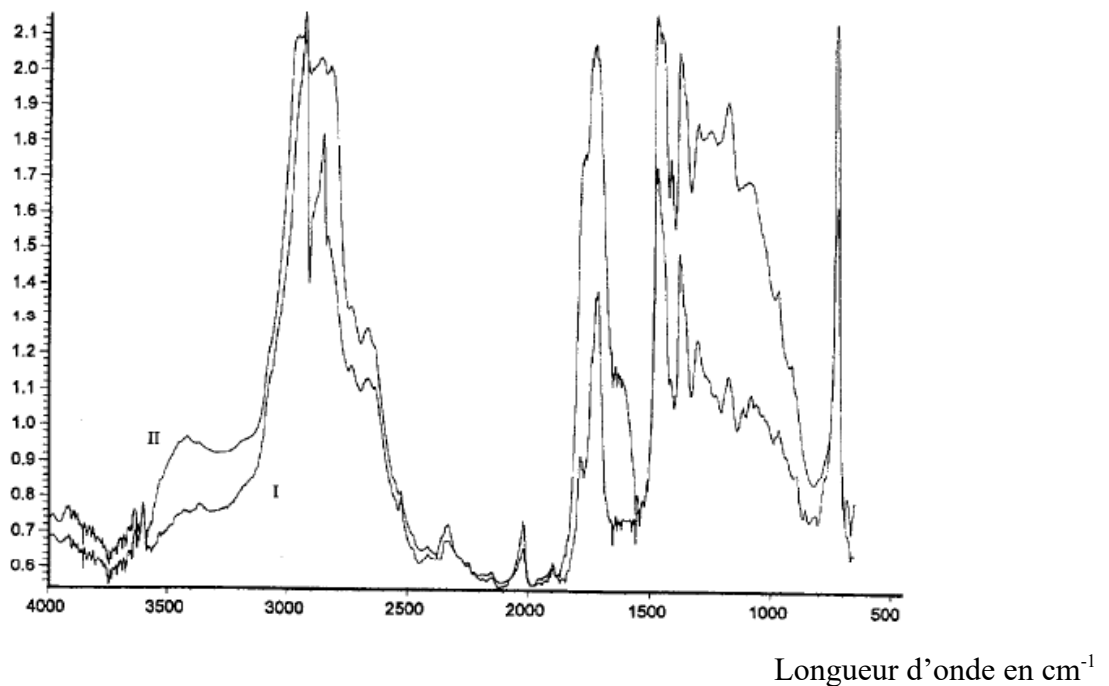


Figure IV.2. Spectre IR d'un PEbd maintenu 1heure à T= 190°C et T=260°C dans la région 600 à 4000 cm⁻¹

Absorbance

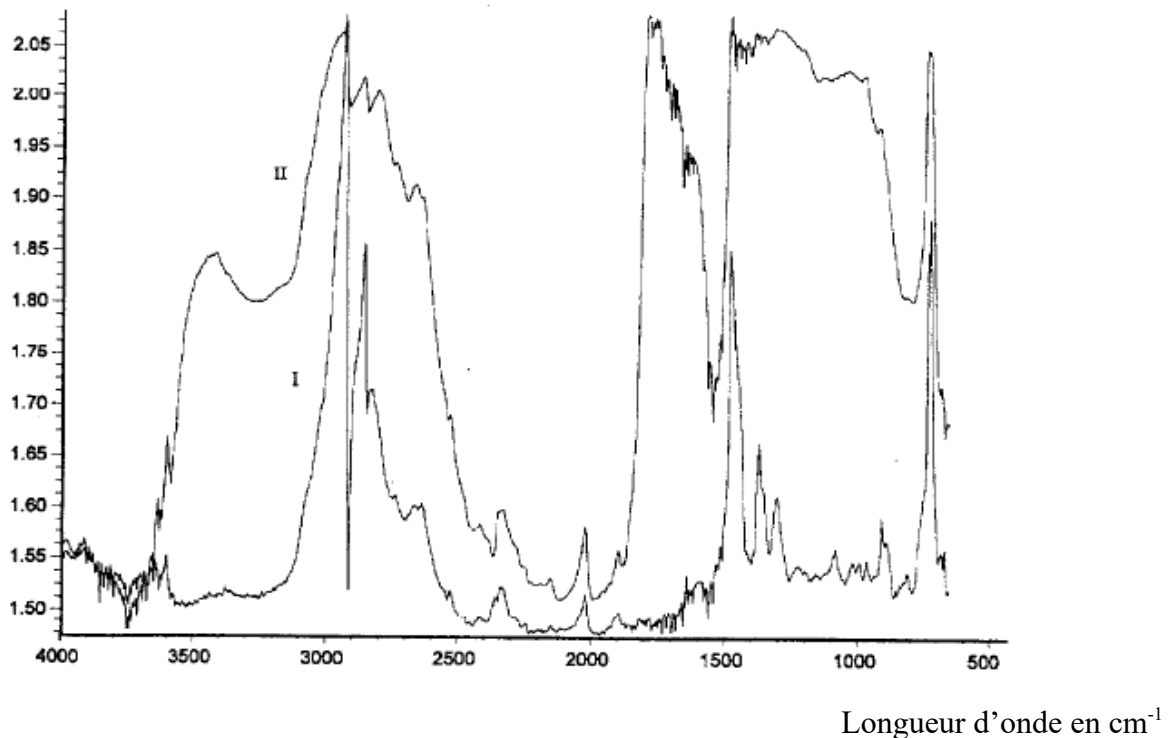


Figure IV.3. Spectre IR d'un PEhd maintenu 1 heure à $T= 190^{\circ}\text{C}$ et $T=260^{\circ}\text{C}$ dans la région 600 à 4000 cm^{-1}

L'examen des spectres (figure IV.2) confirme pour le PEbd la présence des simples et doubles liaisons carbone-oxygène à 190°C . A 260°C l'importance de l'oxydation entraîne une augmentation de ces liaisons (plus de 15%). Notons de 190 à 260°C la présence, en quantité croissante, d'absorbance que l'on peut attribuer à des fonctions aldéhyde, cétone, anhydride et acide carboxylique (due probablement à l'oxydation des aldéhydes). L'apparition d'une bande large vers 3420 cm^{-1} pourrait être due aux fonctions alcool et hydro peroxyde. Pour le PEhd (figure IV.3) les simples et doubles liaisons carbone-oxygène absentes à 190°C (confirmant le non changement de teinte à l'examen visuel), apparaissent davantage à 260°C . Tous les produits cités précédemment sont donc présents en plus grande quantité, conséquence d'une oxydation plus importante, ce qui confirme les résultats de l'analyse thermique : l'oxydation se développe de manière préférentielle sur les ramifications courtes et lorsque ces groupements se raréfient, de façon brutale et conséquence. Ces résultats indiquent qu'un recyclage permanent va entraîner l'augmentation du pourcentage d'oxydation par rapport au produit vierge et ainsi accélérer le vieillissement.

Pour vérifier les effets conjugués de l'oxygène de l'air et de la température, on a maintenu pendant 5 jours un échantillon de PEbd ($T=128^{\circ}\text{C}$) à la température de 127°C . On retrouve l'intégralité des bandes des spectres précédents ainsi que celles relatives à $\text{C}=\text{O}$ (1700 cm^{-1}) et $\text{C}-\text{O}$ (1150 cm^{-1}) confirmant les conclusions de l'analyse thermique sur l'oxydation et la présence des deux états d'oxydation.

Conclusion générale

La **dégradation thermique d'un polymère** est une détérioration moléculaire de ce dernier due à l'élévation de température. Aux températures modérément élevées, les composants du polymère peuvent commencer à se briser (scission de la chaîne) et réagir les uns avec les autres pour modifier les propriétés du polymère.

La dégradation thermique peut présenter une limite supérieure à la température de service des polymères autant que la possibilité de perte de propriétés. À moins d'une prévention convenable, une dégradation thermique importante peut se produire à des températures très inférieures à celles auxquelles une défaillance mécanique est susceptible de se produire.

La température de mise en œuvre du pvc est de 180 °C, d'où la nécessité d'introduction des stabilisants thermique malgré l'inconvénient qu'ils présentent (ils ne sont plus agréés alimentaire)

Pour le pvc le modèle classique de dégradation thermique est celui d'un processus d'auto-oxydation qui implique les étapes majeures d'amorçage, de propagation et de terminaison.

La dégradation thermique du PVC donne du benzène par rupture homolytique des liaisons C-C. La présence de benzène est une preuve que les réactions radicalaires auront lieu lors de la décomposition du PVC. Cette propriété est confirmée en suivant l'évolution de l'énergie d'activation à chaque réaction

Le PE commence à se dégrader dès la température 120°C.

La courbe du PE recyclé est comparable à celle de la courbe du **PEhd** avec cependant une température et une enthalpie d'oxydation bien inférieure. Cela confirme le caractère prépondérant déjà signalé du **PEhd** même présent dans un mélange en proportion minoritaire (12 et 26,7%).

L'analyse par infrarouge du **PEbd** montre la présence des simples et doubles liaisons carbone-oxygène à 190°C. A 260°C l'importance de l'oxydation entraîne une augmentation de ces liaisons (plus de 15%). Notons de 190 à 260°C la présence, en quantité croissante, d'absorbance que l'on peut attribuer à des fonctions aldéhyde, cétone, anhydride et acide carboxylique (due probablement à l'oxydation des aldéhydes).

L'apparition d'une bande large vers 3420 cm⁻¹ pourrait être due aux fonctions alcool et hydro peroxyde. Pour le **PEhd** les simples et doubles liaisons carbone-oxygène absentes à 190°C (confirmant le non changement de teinte à l'examen visuel), apparaissent davantage à 260°C.

Références bibliographiques

- 1- Jean-Louis Vigne, « Polychlorure de vinyle ». Société chimique de France, mai **2017**
- 2- Pat Costner *et al.*, *PVC: A primary contributor to the U.S. dioxin burden* [archive] [PDF], Greenpeace, février 1995 (consulté le 6 décembre **2015**).
- 3- **Beilstein** est un test chimique de détection d'halogènes (hors fluor) dans les composés organiques. Il a été développé par le chimiste Friedrich Konrad Beilstein en **1872**.
- 4- Michal J, Mitera J & Tardon S (**1976**) *Toxicity of thermal degradation products of polyethylene and polypropylene*. Fire and Materials, 1(4), 160-1685
- 5- Mitera, J., Michal, J., Kubát, J., & Kubelka, V. (**1976**). Analysis of thermo-oxidation products of polypropylene and polyethylene by gas chromatography/mass spectrometry. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 281(1), 23-27.
- 6- Hawley-Fedder R.A, Parsons M.L & Karasek F.W (**1984**) *Products obtained during combustion of polymers under simulated incinerator conditions: I. Polyethylene*. Journal of Chromatography A, 314, 263-27
- 7- Van dell RD, Mahle NH, Hixson EM (**1994**) *The effect of oxygen on the formation and destruction of the products of incomplete combustion from the combustion of polyethylene and o-dichlorobenzene*. Combust Sci Technol, 101:261 – 83
- 8- Hewlett-Packard 6890GC-5973MSD
- 9- Piao M, Chu S, Zheng M & Xu X (**1999**) *Characterization of the combustion products of polyethylene*. Chemosphere, 39(9), 1497-1512
- 10- **DJ Carlsson**, R Brousseau, **DM Wiles** - Polymer Degradation and Stability, **1986** – Elsevier
- 11- N. Graissie, G. Scott **G Scott**, M Tahan - European Polymer Journal, **1977** – Elsevier
- 12- N. Graissie, G. Scott **G Scott**, M Tahan - European Polymer Journal, **1988** – Elsevier
- 13- T. Kleen polymer degradation Van Nostrand Rheinold, New York,**1983**

Chapitre II Propriétés du PVC et PE

- 14- Marc Carrega « Matériaux industriels, Matériaux polymères » 2^{ème} édition **2002**
- 15- TROTI GNON JP, VERDU J, DOBRACZYNSKI A, PI PERAUD M. Matières plastiques.
- 16- Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation. Nathan 2 éd., **2006**. 231 p.
- 17- Marc Carrega « Aide-mémoire Matières Plastiques » 2^{ème} édition P : 111-117. **2007**
- 18- Michel Biron « Aide-mémoire Transformation des matières plastiques » **Dunod Paris 2010**
- 19- J.-F. Agassant P. Avenas J.-Ph. Sergent « La mise en forme des matières
- 20- plastiques Approche thermomécanique » 2^{ème} édition **1986**
- 21- CARREGA M. - Aide mémoire. Matières plastiques. Dunod 2 ed., **2009**. 247 p.

Sur la dégradation du PVC et PE

- 22- N. Guemaz « Preparation et étude de la stabilité thermique des Polyuréthanes » Thèse soutenue à l'université Fehat Abbas de Sétif en **2012**.
- 23- L. Djoudi « Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle (pvc) et les phénomènes de dégradation » thèse de Magister soutenue à l'université de Biskra en **2007**
- 24- MAOU Samira, Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER.
Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation. UNIVERSITE KASDI MERBAH- OUARGLA **2012**
- 25- Jie Yu, Lushi Sun †, Chuan Ma, Yu Qiao, Hong Yao, J. Yu et al. **Thermal degradation of PVC: A review** Waste Management (**2015**)
- 26- A. GUYOT, M. BERT, et PHAM QUANG THO « **Sur la Dggradation thermique du Polychlorure de Vinyle. V. Stabilité thermique de Polymhes semicristallins** » journal of applied poiaymer science vol. 12, PP. 639-653 (**1968**)
- 27- Mikiya Ito, Kazukiyo Nagai, **Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC**
- 28- **under artificial aging conditions**, Polymer Degradation and Stability **92** (**2007**) 260-270

- 29- Tamer Karayildirim a, Jale Yanik a,* , Mithat Yuksel b, Mehmet Saglam **The effect of some fillers on PVC degradation**, J. Anal. Appl. Pyrolysis **75** (2006) 112–119
- 30- Ian C. McNeil & Livia Memetea & William J. Cole, **Study of the products of PVC thermal degradation**, Polymer Degradation and Stability **49** (1995) 181-191
- 31- H. K. YOUSUFZAI, M. M. ZAFAR and SHABIH-UL-HASA, **RADICAL DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE**, European Polymer Journal, Vol. 8, **1972**, pp. 1231-1236
- 32- P Antonetti, A. B errada , M. Chafik El Idrissi, Y Claire, **J. Kaloustian³ et A. Périchaud** ETUDE DE L'OXYDATION DE POLYETHYLENES PAR ANALYSE THERMIQUE - Identification des produits de dégradation par infra-muge - Journal of Thermal Analysis, Vol. **53** (1998) 923-930
- 33- V. P, Gordienko & Yu. A. Dmitriev. **The degradation and stability of polyethylene with small additions of metal oxides under UV-irradiation.** Polymer Degradation and Stability **3** (1996) 79-87
- 34- *Ann-Christine Albertsson, Sven Andersson & Sigbritt Karlsson.* **The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene.** *Polymer Degradation and Stability* **18** (1987) 73-87
- 35- S. Sarrabi, X. Colin, & A. Tcharkhtchi, **Dégradation thermique du polypropylène au cours du rotomoulage Partie I. Simulation du transfert thermique.** S. Sarrabi et al. : Matériaux & Techniques (2009)
- 36- Manuela Da Cruz. **Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et BTP.** Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est soutenue le 10 juillet **2015**

Résumé