



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Présenté et soutenu par :
Baia Chems El Manar
Le : 03/06/2025

Amélioration du comportement thermomécanique et chimique de polychlorure de vinyle par l'adjonction de substances naturelles.

Jury :

Ahmed Meghezzi	Pr	Université Med Khider de Biskra	Président
Kamel Djail	Dr	Université Med Khider de Biskra	Examineur
Kribaa Oum Keltoum	Pr	Université Med Khider de Biskra	Encadreur

Année universitaire : **2024/2025**

Remerciements

Je remercie Dieu en premier lieu, qui m'a donné le courage, la santé, et aidé à élaborer ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à l'Université Mohamed Khider – Biskra et à la Faculté des Sciences Exactes pour m'avoir offert un cadre académique propice à l'apprentissage, ainsi que les ressources nécessaires pour la réalisation de ce mémoire.

Je remercie également mon encadrante Pr. Kribaa Oum Keltoum, pour son accompagnement précieux, sa disponibilité et ses conseils tout au long de ce travail.

Je remercie les membres du jury, notamment : Pr Ahmed Meghezzi président du jury et Dr Kamel Djail examinateur pour leur temps, leurs remarques et leurs suggestions précieuses.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'entreprise UNICAB – Biskra pour m'avoir accueillie dans le cadre de ce travail, ainsi que pour les moyens techniques et humains mis à ma disposition.

Je remercie particulièrement les membres du laboratoire UNICAB – Biskra et le personnel de l'unité pour leur accompagnement, leur disponibilité et leur professionnalisme tout au long de la période de travail.

Un remerciement particulier au Chef De Service Laboratoire Houili Zine Elabidine, et les cadres techniques Bendjedou Abdeldjallil et Grine Nabila.

Dédicaces

À mes chers parents,

À ma mère **Salima Merabti** bien-aimée, qui s'est sacrifiée pour moi, et à mon père **Lakhdar Baia**, mon pilier et mon soutien infailible. Votre amour et vos sacrifices sont le fondement de chaque réussite que j'accomplis. Je vous dédie ce travail avec toute ma reconnaissance.

À mes frères et sœurs,

Abdelkader, mon soutien à chaque étape, **Dounia** et **Chakib**, merci pour votre appui constant.

À ma chère tante,

Amina Merabti, merci pour tes encouragements sincères.

À mes amies,

Amina Bedra, merci pour ton écoute et ta présence durant cette période.

À **Tasnime Bezziou**, **Maria Chiboub**, **Benmassaoud Rahma**, et **A. M**, mes chères amies,

À mes petits trésors

Hamid, **Massoud**, **Jenna** et **Zahra**, votre innocence et votre amour sont une source de joie et de motivation inestimable.

Merci pour votre affection et votre amitié, cette dédicace vous est aussi adressée de tout cœur.

Résumé

Ce travail porte sur la préparation et l'étude de matériaux composites à base de polychlorure de vinyle (PVC) renforcés par de l'oxyde de calcium (CaO), utilisé comme stabilisant. L'objectif principal est d'améliorer le comportement thermique et chimique du PVC à travers l'ajout de matériaux naturels, en l'occurrence du CaO d'origine naturelle. Cinq compositions ont été préparés : trois avec des pourcentages variables de CaO (10 %, 20 %, 50 %), un échantillon témoin sans ajout de CaO, et un dernier échantillon où le stabilisant commercial habituellement utilisé dans la société ENICAB a été remplacé par du CaO selon la formulation standard. Le comportement de ces mélanges a été suivi à travers des essais mécaniques (essai de traction et mesure de dureté Shore A), des analyses thermiques (stabilité thermique et perte de masse). Les résultats obtenus montrent que le PVC stabilisé avec le CaO présente des performances similaires à celles du PVC avec stabilisant commercial. Il en résulte que le CaO peut constituer une alternative efficace, écologique, moins coûteuse, issue de déchets naturels, et facile à préparer, pour remplacer les stabilisants conventionnels dans les formulations de PVC.

Mots-clés : PVC, Oxyde de calcium, Stabilisant thermique, Matériau composite, Matrice.

Abstract:

This work focuses on the preparation and study of polyvinyl chloride (PVC) composite materials reinforced with calcium oxide (CaO), used as a stabilizer. The main objective is to improve the thermal and chemical behavior of PVC through the addition of natural materials, in this case, naturally occurring CaO. Five compositions were prepared: three with varying percentages of CaO (10%, 20%, 50%), a control sample without added CaO, and a final sample where the commercial stabilizer commonly used by ENICAB was replaced by CaO according to the standard formulation. The behavior of these mixtures was monitored through mechanical tests (tensile testing and Shore A hardness measurement) and thermal analyses (thermal stability and mass loss). The results obtained show that PVC stabilized with CaO exhibits similar performance to PVC with a commercial stabilizer. As a result, CaO can be an effective, environmentally friendly, less expensive, and easy-to-prepare alternative to conventional stabilizers in PVC formulations, derived from natural waste.

Key words: PVC, Calcium oxide, Thermal stabilizer, Composite material, Matrix.

Table des matières

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale	1
I Polychlorure de vinyle	2
I.1 Définition de polychlorure de vinyle	3
I.1.1 Formule chimique du polychlorure de vinyle	3
I.2 Différents types de polychlorure de vinyle	3
I.3 Préparation de polychlorure de vinyle	4
I.3.1 Synthèse du monomère	4
I.3.2 Polymérisation de PVC	4
A) Polymérisation en suspension	4
B) Polymérisation en masse	5
C) Polymérisation en émulsion	5
D) Polymérisation en micro suspension	6

I.3.3	Copolymérisation	6
I.3.4	Chloration	6
I.4	Les additives	7
I.4.1	Stabilisants	7
I.4.2	Plastifiants	7
I.4.3	Lubrifiants	8
I.4.4	Charges	8
I.4.5	Les pigments	8
I.5	Propriété de Polychlorure de vinyle	9
I.5.1	Propriétés physiques de PVC	9
I.5.2	Propriétés chimiques	9
I.5.3	Propriétés mécaniques	9
I.5.4	Propriétés thermiques	9
I.5.5	Propriétés électriques de PVC	10
I.6	Techniques de transformation du polychlorure de vinyle (PVC) en produit fini	10
I.7	Application de Polychlorure de vinyle	11
I.7.1	Matériel médical	11
I.7.2	Systèmes de tuyauterie	11
I.7.3	Automobile	11
I.7.4	Sport	11
I.7.5	Emballage alimentaire	11
I.8	Recyclage du PVC :	12
I.9	Avantages et inconvénients du PVC	12

II	Composites à matrice polymérique	14
II.1	Définition d'un matériau composite	15
II.2	Composition des matériaux composites	15
II.2.1	Matrice	15
II.2.1 .1	Matrice thermoplastique	15
II.2.1 .2	Matrice thermodurcissable	16
II.2.2	Renfort	16
II.2.3	Les charges	17
II.2.4	Les additifs	17
II.3	Composites à matrice polymère (CMP)	17
II.4	Les composites : PVC / CaO	17
II.4.1	Polychlorure de vinyle « PVC »	18
II.4.2	l'oxyde de calcium CaO	18
II.4.2 .1	Structure de l'oxyde de calcium	19
II.4.2 .2	Caractéristiques chimiques et physiques de l'oxyde de calcium	19
II.4.2 .3	Avantages de (CaO) dans les composés polymères	20
III	Matériaux et Techniques	21
III.1	Matériaux utilisés	22
III.1.1	Le polychlorure de vinyle (PVC)	22
III.1.2	Additifs utilisés	22
III.2	Préparation des mélanges	27
III.3	Les tests de caractérisation	33
III.3.1	Etude de vieillissement	33

III.3.2	Etude mécanique	34
III.3.2 .1	Dureté shore A	34
III.3.2 .2	Test de traction	35
III.3.3	Etude thermique	36
III.3.3 .1	Stabilité thermique	36
III.3.3 .2	Perte de masse	37
III.3.4	Analyse spectrale par IRTF	37
IV	Résultats et Discussion	39
IV.1	Propriétés mécaniques	40
IV.1.1	Dureté shore A	40
IV.1.2	Essai de traction	41
IV.1.2 .1	Contrainte à la rupture	41
IV.1.2 .2	Allongement à la rupture.	42
IV.2	Propriétés thermique	44
IV.2.1	Stabilité thermique	44
IV.2.2	Perte de masse	45
IV.3	Spectroscopie FTIR	46
	Conclusion Générale	48
	Bibliographie	51
	Annex	58

Liste des figures

I.1	Formule chimique du polychlorure de vinyle	3
I.2	Fabrication industrielle du PVC	4
I.3	Représentation schématique de la polymérisation en émulsion	5
I.4	Le mécanisme de stabilisation des composés métalliques	7
I.5	Plastification du PVC	7
I.6	Hiérarchie de la gestion des déchets de fin de vie du PVC dans l'industrie.	12
II.1	Classification des composites basée sur la matrice.	15
II.2	Représentation schématique de chaînes polymères enchevêtrées (thermoplastique).	16
II.3	Représentation schématique de chaînes polymères réticulées formant un réseau chimique irréversible (thermodurcissable).	16
III.1	les différentes étapes de préparation de CaO à partir des coquillages.	25
III.2	Organigramme de la partie expérimentale.	26
III.3	Pesée des matières premières : PVC et CaO.	28
III.4	Calandrage utilisés dans la préparation des composites.	28
III.5	Le film du composite obtenu par la calandre.	29
III.6	La presse utilisée pour la préparation des plaques.	30
III.7	Les plaques avant et après la compression.	30

III.8 Le découpage des plaques sous forme d'haltères par la découpeuse.	31
III.9 Forme des éprouvettes obtenus.	31
III.10 Mélangeur à hélices pour poudres sèches (dry blender).	32
III.11 Extrudeuse de type Plasti-Corder PLE 330.	33
III.12 Principe du procédé d'extrusion.	33
III.13 l'étuve utilisée.	34
III.14 l'appareil servant à mesurer la dureté shore A.	35
III.15 Machine de traction de type Zwick/Roell Z050.	35
III.16 Dispositif expérimental pour test de stabilité thermique.	36
III.17 Essai de la stabilité thermique.	36
III.18 balance électronique utilisée	37
III.19 spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S.	38
IV.1 Variation de la dureté shore A en fonction des échantillons.	40
IV.2 Variation de la contrainte à la rupture médiane pour différents échantillons.	41
IV.3 Variation de l'allongement à la rupture médiane en fonction des Échantillons.	43
IV.4 Variation de du temps de dégradation en fonction des Échantillons.	44
IV.5 Variation de pourcentage de perte de masse en fonction de la échantillons.	45
IV.6 Spectre infrarouge du PVC seul.	46
IV.7 Les spectres IR d'oxyde de calcium naturel traité à 750 et 900 °C.	47

Liste des tableaux

I.1	Propriétés électriques PVC.	10
I.2	Procédés de transformation du PVC.	10
I.3	Avantages et inconvénients du PVC rigide et plastifié.	13
II.1	Principaux polymères utilisés comme matrice pour les composites.	18
III.1	Caractéristiques de la résine PVC utilisée (INOVYN PVC 271PC).	22
III.2	Caractéristiques du stabilisant utilisé (CALCIUM-ZINC).	23
III.3	Composition de CaCO_3 traité.	23
III.4	Quelques caractéristiques de CaCO_3	23
III.5	Quelques caractéristiques de DINP.	24
III.6	Tableau de compositions des mélanges de PVC et CaO naturel.	27
IV.1	Dureté shore A pour les différentes échantillon étudiées.	40
IV.2	Contrainte à la rupture avant et après vieillissement thermique pour différentes Échantillons.	41
IV.3	Allongement ϵ_B à la rupture pour les différents échantillons.	42
IV.4	Temps de dégradation en fonction de la teneur en stabilisant pour les différentes échantillons.	44
IV.5	pourcentage de Perte de masse pour les différentes échantillons étudiées.	45

IV.6 Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul	46
--	----

Liste des abréviations

PVC :	Polychlorure de vinyle.
CaO :	l'oxyde de calcium.
PE :	Polyéthylène.
PP :	Polypropylène.
VCM :	Monomère de chlorure de vinyle.
CPVC :	chlorination du polychlorure de vinyle .
HPMC :	Hydroxypropylméthylcellulose.
PVA :	Alcool polyvinylique.
FTIR :	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
Tg :	Température de transition vitreuse.
°C :	Degrés Celsius.
°T :	Température.

Introduction Générale

Introduction Générale

Le polychlorure de vinyle (PVC) est le troisième polymère synthétique le plus produit, après le Polyéthylène (PE) et le Polypropylène (PP) [1].

Le PVC est l'un des matériaux plastiques les plus importants utilisés dans le monde à divers stades de la construction, notamment pour les tuyaux, les profilés de fenêtres et de portes, les dalles de plafond, divers meubles et revêtements, les revêtements de câbles électriques, etc [2].

La consommation de PVC a augmenté pour plusieurs raisons : son prix abordable, sa facilité de mise en œuvre, sa possibilité d'utilisation dans diverses applications, sa grande liberté de conception, sa résistance aux UV et son potentiel de recyclabilité [3].

Plusieurs additifs aux polymères synthétiques, notamment des stabilisants, de structures chimiques variées, sont considérés comme essentiels pour protéger le polychlorure de vinyle (PVC). Cependant, de nombreuses tentatives ont récemment été menées pour réduire ou mettre fin à l'utilisation de ces matériaux en raison de leur toxicité potentielle pour l'environnement et la santé humaine. En revanche, les additifs polymères naturels ou biosourcés et les composites issus de ressources renouvelables gagnent une importance en tant que produits durables et éco-efficaces, peu coûteux, capables de remplacer totalement ou partiellement de nombreux produits dérivés de la pétrochimie [4].

Dans cette optique, notre travail s'inscrit dans l'étude de l'effet de l'oxyde de calcium (CaO) comme stabilisant possible du PVC. En plus de sa disponibilité, son faible coût et sa nature inorganique, ce qui peut améliorer les propriétés thermiques et mécaniques du PVC, et peut également contribuer à réduire l'impact environnemental du polymère en améliorant sa recyclabilité ou la stabilité de sa composition chimique.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet des additifs naturels sur les propriétés thermomécaniques et chimiques du PVC afin de développer des matériaux plus performants et durables.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- Chapitre I : présente des notions générales sur le polychlorure de vinyle ;
- Chapitre II : est consacré aux composites à matrice polymérique et spécifiquement à base de PVC (polychlorure de vinyle) ;
- Chapitre III : constitue la partie expérimentale qui présente la méthodologie expérimentale au niveau de laboratoire de l'ENICAB , et les différentes techniques de caractérisation ;
- Chapitre IV : traite l'ensemble des résultats obtenus et les discussions. ;

En terminant par une conclusion générale.

Chapitre I

Polychlorure de vinyle

I.1 Définition de polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle est un polymère thermoplastique le plus largement utilisé. C'est le polymère essentiellement amorphe ou faiblement cristallin, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 15% [5]. Le PVC est composé de 43% d'hydrocarbures et de 57% de chlore [6], est un polymère moyennement polaire [7].

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, C'est la deuxième matière plastique employée dans le monde (20% de la consommation mondiale totale des plastiques, soit de l'ordre de 20 millions de tonnes) [8].

I.1.1 Formule chimique du polychlorure de vinyle

Le PVC est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle (VCM). Sa formule chimique répétée est présentée sur figure I.1. Cette structure simple offre au PVC une excellente stabilité chimique et une résistance remarquable à la corrosion, ce qui en fait un matériau idéal pour des applications exigeantes.

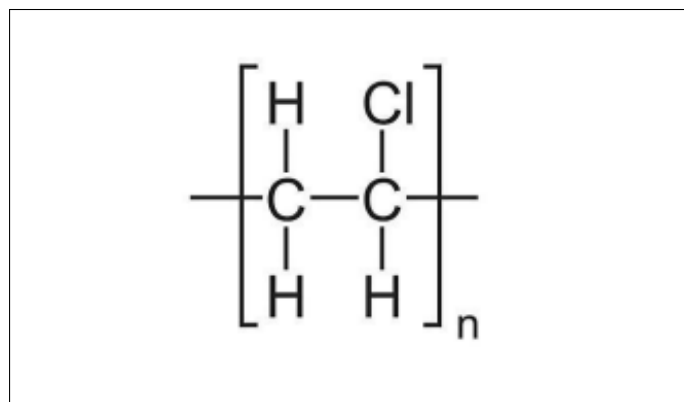


FIGURE I.1 Formule chimique du polychlorure de vinyle[9].

I.2 Différents types de polychlorure de vinyle

Il existe deux types de PVC : rigide et flexible.

✓ Le PVC rigide (sans plastifiant) :

le PVC rigide est un type de PVC sans plastifiants utilisé dans le secteur de la construction [10], le PVC rigide peut être facilement usiné à l'aide d'outils de travail des métaux standard, thermoformé, soudé et même collé au solvant [11].

✓ Le PVC plastifié :

le PVC plastifié ou flexible, parfois appelé PVC-P, est formé par l'ajout d'autres additifs tels

que des modificateurs d'impact et des stabilisants, pour conférer à des centaines de matériaux à base de PVC une variété de propriétés techniques [11].

I.3 Préparation de polychlorure de vinyle

I.3.1 Synthèse du monomère

L'éthylène (issu du pétrole) et le chlore (provenant de l'électrolyse de la saumure de sel – NaCl) réagissent pour former du dichlorure d'éthylène. Dans une deuxième étape, ce dernier est transformé en chlorure de vinyle monomère (CVM) [12].

Le chlore est obtenu directement par électrolyse du sel, tandis que l'éthylène est produit par craquage du pétrole [13].

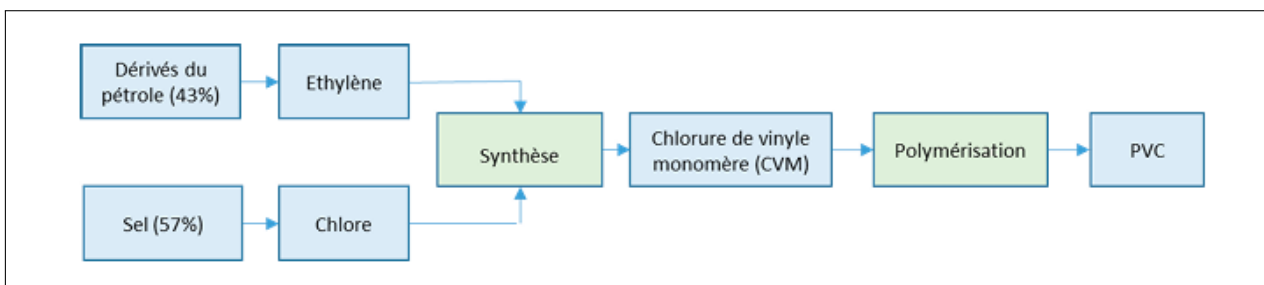


FIGURE I.2 Fabrication industrielle du PVC [13].

I.3.2 Polymérisation de PVC

La réaction de polymérisation du monomère chlorure de vinyle par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes dont la répartition présente une allure gaussienne asymétrique. C'est une réaction fortement exothermique [14] [15].

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

- en suspension,
- en masse,
- en émulsion,
- en microsuspension.

A) Polymérisation en suspension

La polymérisation en suspension représente environ 80% du PVC produit. La température de réaction est dans l'intervalle 40 à 60°C [16].

La polymérisation en suspension du monomère de chlorure de vinyle (VCM) est réalisée dans un milieu aqueux où le VCM est dispersé en fines gouttelettes stabilisées par des agents dispersants (tels que

PVA et HPMC). La polymérisation est initiée au sein de ces gouttelettes à l'aide d'un initiateur tel que le di-(2-éthylhexyle) peroxydicarbonate (EHP) à des températures contrôlées. Le processus aboutit à des particules de résine PVC dont les propriétés sont influencées par les conditions de polymérisation, y compris la température et le taux de conversion [17].

B) Polymérisation en masse

Elles sont réalisées à partir de monomères purs, liquides ou gazeux. Le milieu réactionnel est constitué de molécules monomères, de macromolécules ainsi que, généralement, de molécules d'amorceur [18].

Elle se déroule en deux étapes : la formation de pré-agglomérats puis leur croissance en granules finaux, ce procédé conduit donc à des polymères très purs [19].

C) Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est l'une des méthodes utilisées pour la production du polychlorure de vinyle (PVC). Elle consiste à mélanger le monomère avec de l'eau, un émulsifiant et un initiateur dans un autoclave sous des conditions spécifiques de température et de pression [20].

Il s'agit d'une polymérisation radicalaire en chaîne qui met en œuvre un ou plusieurs monomères dispersés dans une phase continue. Le milieu réactionnel est composé souvent d'un (ou plusieurs) monomère(s) préalablement dispersé(s) sous forme de gouttelettes dans une phase continue généralement de l'eau, un amorceur hydrosoluble, un agent tensioactif ou émulsifiant qui peut être ionique ou non et dont le rôle est de stabiliser la dispersion des gouttelettes de monomère ainsi que les particules de polymères [21].

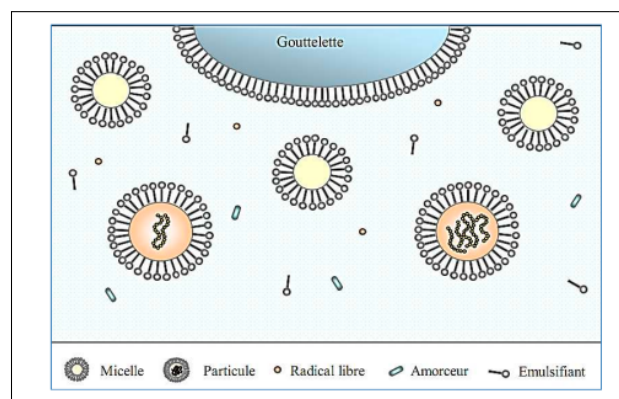


FIGURE I.3 Représentation schématique de la polymérisation en émulsion [21].

D) Polymérisation en micro suspension

La polymérisation se déroule par le mélange des composants, l'élimination de l'oxygène, puis l'ajout du monomère et l'homogénéisation du mélange afin de réduire la taille des gouttelettes. Des initiateurs rapides et lents sont utilisés ensemble pour contrôler la vitesse de la réaction en fonction de la capacité du système de refroidissement du réacteur. Tous les tensioactifs sont ajoutés avant le début de la réaction, sans ajout pendant la polymérisation. Les particules obtenues sont sphériques avec une taille variant entre 0,1 et 1 micromètre. L'oxygène et certaines impuretés comme les composés à doubles liaisons peuvent ralentir ou gêner la réaction [22].

I.3.3 Copolymérisation

La polymérisation simultanée de monomères différents conduit à l'obtention de copolymères. Le plus répandu est le poly (chlorure de vinyle/acétate de vinyle) ou VC/VAC, caractérisé par une chaîne linéaire constituée à partir de molécules de chlorure de vinyle et de molécules d'acétate de vinyle se succédant au hasard pour former un copolymère statistique. Par copolymérisation, on peut aussi obtenir des copolymères greffés constitués par des polymères greffés sur une chaîne moléculaire d'une autre nature appelée « tronc ». On peut citer les copolymères chlorure de vinyle greffés sur copolymères éthylène acétate de vinyle (EVA) ou sur polyacrylates ou sur tronc acrylique [23].

I.3.4 Chloration

La température de transition vitreuse (T_g) du PVC est augmentée par la chloration, où la teneur en chlore passe de 56,7 % à 63-68%, ce qui élève la température de ramollissement de 78-83°C à environ 120°C. Il existe deux méthodes de chloration :

1. Chloration du PVC dissous dans un solvant chloré (méthode coûteuse et difficile à manipuler).
2. La méthode la plus courante actuellement consiste à disperser le PVC dans l'eau avec un solvant chloré, puis à ajouter du chlore à une température de 50-60°C sous irradiation UV pour former des radicaux libres, et enfin à éliminer le HCl produit. Les avantages du CPVC : Supporte des températures plus élevées que le PVC classique.

Moins stable thermiquement et nécessite des températures plus élevées lors du traitement.

Plus coûteux et plus difficile à transformer [24].

3. Formulation du PVC et Additifs Quel que soit le procédé utilisé, à la suite de la polymérisation, la poudre de PVC doit subir une pré-gélification afin de la rendre utilisable. Lors de cette pré-gélification, des stabilisants, des lubrifiants, des plastifiants et autres additifs sont ajoutés [25].

I.4 Les additives

I.4.1 Stabilisants

Ce sont des additifs chimiques ajoutés au PVC lors de sa fabrication ou de sa transformation [26].

Le rôle de la stabilisation est double :

- Le blocage des chlores labiles (empêcher la formation de HCl et de double liaison et globalement ralentir la déshydrochloruration);
- L'absorption du HCl libre et l'inhibition de la catalyse de la déshydrochloruration. Les stabilisants les plus efficaces pour capter le chlorure d'hydrogène sont des composés métalliques [27].

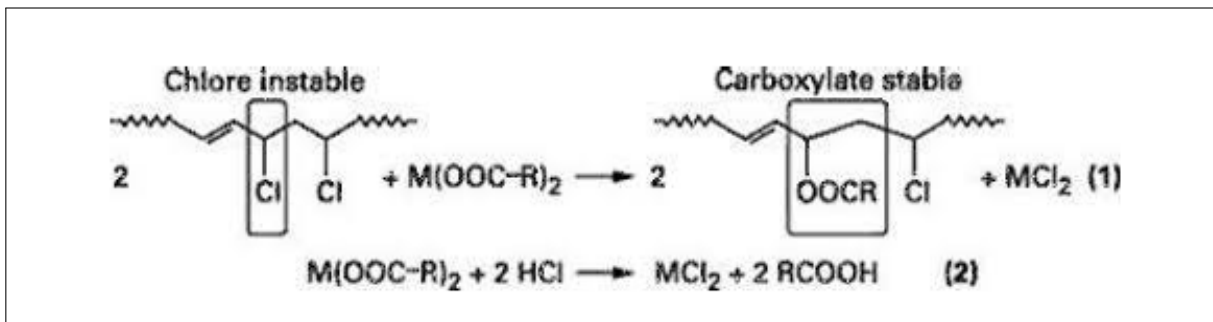


FIGURE I.4 Le mécanisme de stabilisation des composés métalliques [27].

I.4.2 Plastifiants

Le rôle des plastifiants est principalement d'améliorer la souplesse et la résistance au choc et au froid du PVC en diminuant les interactions entre les chaînes de polymère et en abaissant la température de transition vitreuse (T_g). Cette dernière, d'une valeur comprise entre 75 et 85°C pour un PVC rigide, peut atteindre -40°C pour un PVC souple [28].

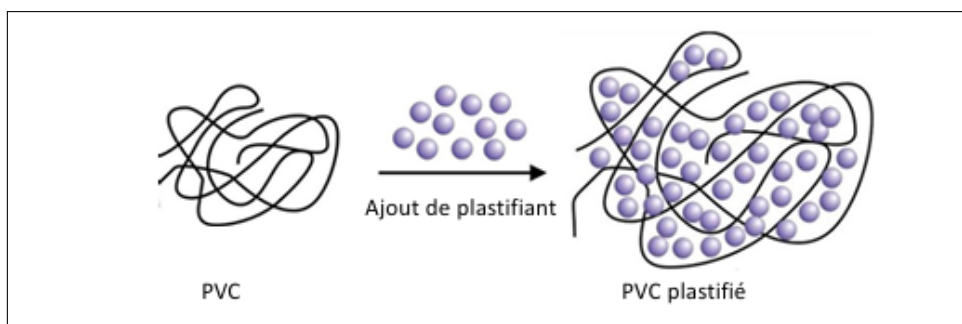


FIGURE I.5 Plastification du PVC [28].

I.4.3 Lubrifiants

Les lubrifiants facilitent la transformation du PVC et contribuent à ce que ce dernier n'adhère pas aux surfaces de contact métalliques des machines. Les lubrifiants sont des composants essentiels des formulations de PVC rigide. Ils influencent la fusion et l'écoulement du PVC pendant la transformation. Le choix du lubrifiant adapté, de la meilleure combinaison et du dosage optimal aura un effet positif sur plusieurs facteurs, notamment la consommation énergétique de la machine de transformation, la pression de fusion dans la machine, la productivité, la dispersion des charges et des pigments, et la gélification du PVC [29].

I.4.4 Charges

L'ajout de charges augmente l'opacité du matériau, renforce ses propriétés mécaniques (résistance à la traction, à la flexion, à la compression, etc.) et diminue le coût de production. Les charges peuvent également améliorer la résistance au feu des PVC. Ce sont des substances inertes, généralement minérales, comme du carbonate de calcium, du talc ou des oxydes métalliques [30].

I.4.5 Les pigments

Quelques colorants sont utilisés pour colorer le PVC, mais ils présentent certains inconvénients tels que le saignement (bleeding), la migration, une faible stabilité thermique et une faible résistance à la lumière.

Les pigments sont classés en deux types principaux :

1. Pigments organiques :

Ce sont des composés chimiques complexes contenant des structures benzéniques, ils se caractérisent par une petite taille des particules, une grande transparence et un pouvoir colorant élevé.

2. Pigments inorganiques :

Ce sont des composés métalliques avec des particules de plus grande taille et une densité plus élevée. Leur rôle principal est de diffuser la lumière, ce qui les rend plus opaques et moins puissants en teinture par rapport aux pigments organiques de même teinte.

Exemples de pigments utilisés :

- Dioxyde de titane (Titanium dioxide)
- Noir de carbone (Carbon black)
- Pigments fluorescents (Fluorescents)
- Pigments nacrés (Pearlescents)

- Pigments métalliques comme l'aluminium (Aluminum pigments) [31][32].

I.5 Propriété de Polychlorure de vinyle

I.5.1 Propriétés physiques de PVC

La masse volumique est de : 1,19 à 1,35 g/cm³ pour le PVC plastifié et 1,38 à 1,41 g/cm³ pour le PVC rigide [33].

Température de transition vitreuse, $T_g = 85^\circ\text{C}$ [34].

Température de fusion 160°C [35].

Cristallinité : 7 à 15% pour le PVC rigide, 7% pour le PVC plastifié [36].

I.5.2 Propriétés chimiques

Le PVC rigide résiste bien aux acides et aux bases ainsi qu'aux huiles, aux alcools et aux hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones. Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Il peut poser des problèmes de migration de plastifiant [37].

I.5.3 Propriétés mécaniques

- Le PVC a une bonne résistance à la traction qui est de l'ordre de 5.5 à 6 kg/mm².
- L'allongement à la rupture est de l'ordre de 100% pour les produits non plastifiés et 200 à 400 % pour les produits plastifiés [38].

I.5.4 Propriétés thermiques

- Tenue au feu : le PVC se décompose en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto-extinguible .
- Conductivité thermique : elle est d'environ $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Capacité thermique massique : elle est d'environ $1046 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Coefficient de dilatation linéique : il est d'environ $5\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour les PVC non plastifiés. -
Pouvoir calorifique : il est d'environ 17 K/kg pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formation pour les PVC plastifiés.
- Température de ramollissement : elle se situe entre 65°C et 85°C pour les PVC non plastifiés, elle atteint des valeurs supérieures à 100°C pour les mélanges de PVC et PVC chloré [39].

I.5.5 Propriétés électriques de PVC

Le tableau I.1 présente les principales propriétés électriques du PVC rigide et souple.

TABLE I.1 Propriétés électriques PVC [40].

Propriétés	Unité	PVC rigide	PVC souple
Résistivité	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{18}	1.10^{12} à 1.10^{14}
Permittivité relative	-	3,4	3 à 5

I.6 Techniques de transformation du polychlorure de vinyle (PVC) en produit fini

La transformation du PVC en produit fini repose sur plusieurs techniques, dont quelques-unes sont présentées dans le tableau I.2 ci-dessous

TABLE I.2 Procédés de transformation du PVC [41].

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Extrusion	150-205 °C pour le PVC rigide 180-195 °C pour le PVC plastifié	Pour la transformation des poudres sèches-granulés.
Injection-moulage	150-205 °C pour le PVC rigide 180-195 °C pour le PVC plastifié	Pour la transformation des poudres sèches-granulés.
Soudage	200-220 °C	
Enduction	Température ambiante	À partir de PVC plastifiés et dilués dans un solvant ; Transformation des pâtes en simili-cuir, nappes, revêtements, fils.
Moulage	Température ambiante	Transformation des pâtes en jouets souples.
Trempage	Température ambiante	Fabrication des gants, de pièces industrielles à partir de pâtes.
Projection	Température ambiante	Projection au pistolet pour les revêtements.

I.7 Application de Polychlorure de vinyle

I.7.1 Matériel médical

Les tubes à sang en PVC-P sont largement utilisés dans les dispositifs de circulation extracorporelle du sang, tels que les appareils d'hémodialyse et les appareils poumon-cœur [42], Les DM en PVC peuvent être facilement stérilisés en utilisant différentes méthodes telles que le rayonnement ou l'oxyde d'éthylène, tout en conservant des propriétés clés .
exemple : tubes endotrachéaux, tubulures de perfusion, cathéters et gants [43] [44].

I.7.2 Systèmes de tuyauterie

Systèmes de tuyauterie Tuyaux sous pression : approvisionnement et distribution en eau, irrigation agricole, traitement chimique ;
tuyaux non sous pression : tuyaux de drainage, de déchets et de ventilation, systèmes d'égouts, conduits pour câbles électriques et téléphoniques [45] [46].

I.7.3 Automobile

Les principales applications du PVC dans l'industrie automobile sont les suivantes : Revêtements de dessous de caisse, produits d'étanchéité et modules de plancher. Faisceaux de câbles (par exemple, isolation des câbles et passe-fils). Pièces de l'habitacle (tableau de bord, panneaux de porte, sièges et accoudoirs). Pièces extérieures (par exemple, bandes de protection des côtés de la carrosserie, bandes d'étanchéité et profils d'étanchéité des fenêtres) [47].

I.7.4 Sport

De plus, grâce à la polyvalence du PVC, les designers ont un potentiel infini pour créer des designs à la fois élégants et fonctionnels. Et cela s'applique aussi bien aux vêtements, qu'aux équipements et aux installations [48].

I.7.5 Emballage alimentaire

Le PVC s'est imposé dans l'emballage alimentaire grâce à sa légèreté, sa résistance, sa transparence, sa neutralité gustative et son excellent rapport coût/performance, tout en permettant des formes innovantes [49].

I.8 Recyclage du PVC :

Le recyclage du polychlorure de vinyle (PVC) est essentiel pour atténuer l'impact environnemental des déchets de PVC, dont la décomposition prend des décennies dans les décharges.

Méthodes de recyclage traditionnelles :

Mécanique (broyage et criblage),

Chimique (décomposition thermique et recyclage des matériaux).

Technologies modernes :

recyclage biologique,

recyclage électrochimique,

Impression 3D,

Utilisation de micro-ondes et de solvants [50].

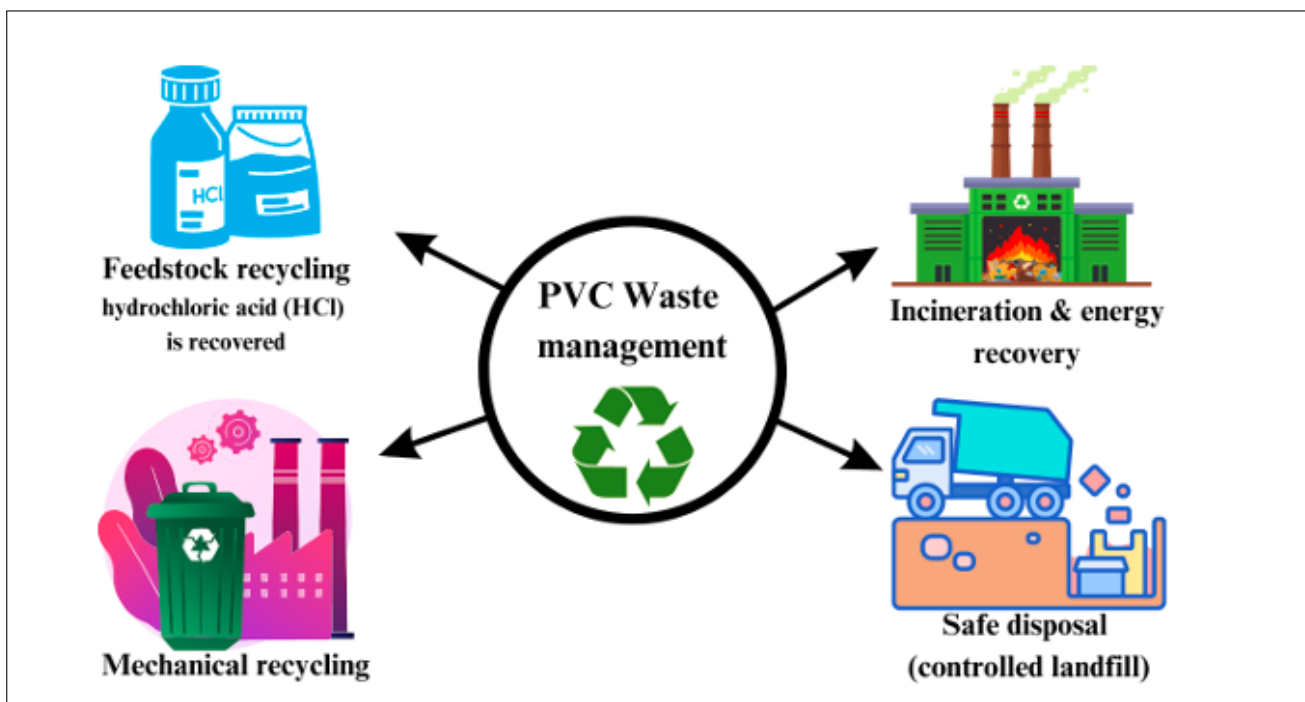


FIGURE I.6 Hiérarchie de la gestion des déchets de fin de vie du PVC dans l'industrie [50].

I.9 Avantages et inconvénients du PVC

Selon la nature de polychlorure de vinyle ,on constate des différents avantages et inconvénients présentés sur le tableau I.3 .

TABLE I.3 Avantages et inconvénients du PVC rigide et plastifié [51].

	PVC rigide	PVC souple
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Rigidité et stabilité dimensionnelles. - Résistance à l'abrasion. - Autoextinguibilité. - Absorption d'eau pratiquement nulle. - Qualité alimentaire. - Bon comportement aux agents chimiques, huiles, graisse. - Mise en œuvre aisée par extrusion, formage, usinage, soudage. 	<ul style="list-style-type: none"> - Souplesse comparable au caoutchouc. - Utilisable à basse température.
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Fragile aux basses températures. - Sensible aux UV (brunissement). 	<ul style="list-style-type: none"> - Tenue chimique réduite par l'adjonction de plastifiants. - Non alimentaire. - Collage difficile.

Chapitre II

Composites à matrice polymérique

II.1 Définition d'un matériau composite

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, formé de plusieurs composants distincts, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun [52], qui permet d'obtenir un matériau aux propriétés améliorées (mécaniques, thermiques, électriques, ou physico-chimiques) [53].

II.2 Composition des matériaux composites

Les principaux composants des matériaux composites sont la matrice, les renforts et les additifs ou les charges. Le renforcement se présente sous la forme de fibres, de particules ou de filaments, alors que la matrice est un matériau métallique, un matériau polymère ou un matériau céramique [54].

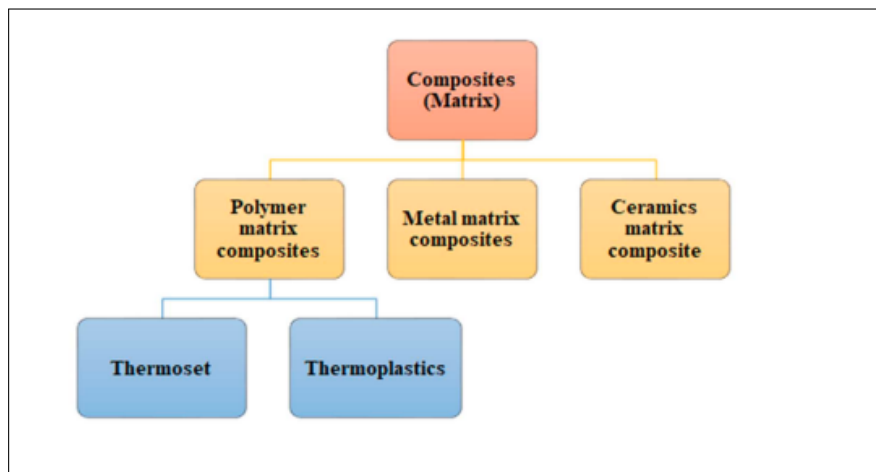


FIGURE II.1 Classification des composites basée sur la matrice [55].

II.2.1 Matrice

La matrice dans un matériau composite a quatre rôles : la mise en place des fibres ensemble, le transfert de charge entre les fibres, la protection des fibres et la protection contre les attaques de l'environnement [56].

Généralement, c'est un polymère ou une résine organique. , Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques [57].

II.2.1.1 Matrice thermoplastique

Les polymères thermoplastiques sont composés de chaînes linéaires ou ramifiées [58].

Les propriétés mécaniques faibles, quelques exemples :Les polychlorures de vinyle (PVC), les polyéthylènes, polypropylène, polystyrène et polycarbonate polyamide [59].

Les résines thermoplastiques peuvent être chauffées et refroidies à nouveau, ce qui permet plusieurs

cycles de traitement. Ces résines sont donc facilement recyclables et récupérables [60].

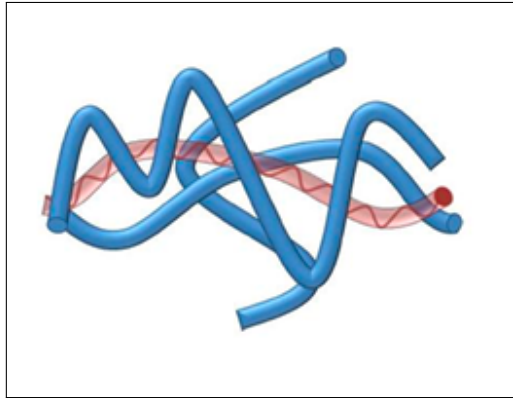


FIGURE II.2 Représentation schématique de chaînes polymères enchevêtrées (thermoplastique) [61].

II.2.1 .2 Matrice thermodurcissable

Les polymères thermodurcissables sont composés de chaînes réticulées [58].

Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées, par exemples de résines thermodurcissables : Les résines polyesters insaturées, les résines de condensation (phénoliques, amio-plastes, furaniques) et les résines époxys [59].

En effet, ces polymères ne peuvent être moulés qu'une seule fois ; après la polymérisation par chauffage, ces résines prennent une géométrie qui ne peut être démolie que par application de grandes quantités d'énergie thermique [60].

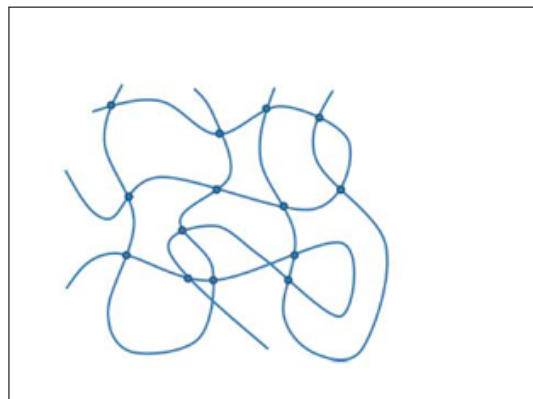


FIGURE II.3 Représentation schématique de chaînes polymères réticulées formant un réseau chimique irréversible (thermodurcissable) [61].

II.2.2 Renfort

Le renfort a pour rôle de supporter l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite grâce à ses caractéristiques mécaniques élevées (modules et limite d'élasticité, résistance mécanique. . .) [62], et ils peuvent être classés selon la longueur des fibres :

- Les composites à fibres longues sont appelés composites à renforts continus, et permettent un transfert de charge efficace.
- Les composites à fibres courtes sont appelés composites à renforts discontinus, et les fibres doivent être suffisamment longues pour assurer un bon transfert de charge et limiter la propagation des fissures [63].

II.2.3 Les charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite formé :

- propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques...),
- propriétés mécaniques (résistances aux chocs, à la compression, aux cisaillements...),
- propriétés électriques (amélioration de la conductivité ou de la résistance)
- facilité de mise en œuvre,
- réduction du coût... [64].

II.2.4 Les additifs

Des produits peuvent être incorporés à la résine.

Charges renforçant, ex : charges sphériques creuses 5 à 150 m, pour les propriétés mécaniques.

Charges non renforçant, pour diminuer le coût des matrices en résine [65].

II.3 Composites à matrice polymère (CMP)

Les composites à matrice polymère (PMCs) sont utilisés dans les applications d'ingénierie en raison de leur faible densité et de leur haute résistance.

La grande variété de matrices thermoplastiques permet d'expérimenter différents types de résines, dans le but de réduire les coûts tout en améliorant les propriétés mécaniques, notamment la résistance [66].

Les (PMC) sont constitués de polymères organiques renforcés par des fibres courtes ou continues et divers agents de renforcement, les thermoplastiques et les thermodurcissables ont chacun des avantages et inconvénients [67].

II.4 Les composites : PVC / CaO

Les composites à base de polymères sont un système contenant de nombreuses applications technologiques avancées, y compris les processus chimiques, les matériaux et la conception structurelle pour des objectifs spécifiques. Les composites polymères se caractérisent par une grande résistance

TABLE II.1 Principaux polymères utilisés comme matrice pour les composites [68].

Polymers	
Thermoplastiques	Thermodurcissables
Nylon	Phenolic
Cellulose acetate	Epoxy
Polystyrene (PS)	Polyester
Polypropylene (PP)	Polyimide
Polyethylene (PE)	Polyurethane
Polycarbonate (PC)	
Polyvinyl chloride (PVC)	
Polyether-ether ketone (PEEK)	
Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)	

et rigidité, un poids léger et une haute résistance à la corrosion, ce qui conduit à la production de matériaux légers et solides [69].

II.4.1 Polychlorure de vinyle « PVC »

En raison de leur résistance mécanique élevée, de leur résistance à la corrosion et de leur coût relativement faible, les matériaux en polychlorure de vinyle (PVC) sont largement utilisés dans de nombreux domaines. Cependant, les matériaux en PVC pur présentent généralement une faible résistance aux chocs et une faible stabilité thermique.

Par conséquent, l'effet des charges inorganiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des composites en PVC dépend largement de la forme et de la distribution granulométrique des particules, de la taille des agrégats, des propriétés de surface, du taux de charge et du degré de dispersion [70].

II.4.2 l'oxyde de calcium CaO

L'oxyde de calcium est utilisé comme produit chimique à cause de son incolore et son inodore. CaO est la formule de l'oxyde de calcium. C'est un composé inorganique amorphe se présentant sous forme de cristaux ou de granulés en phase solide. On l'appelle aussi chaux vive, chaux caustique ou chaux vive. Purifié, l'oxyde de calcium est blanc ou argenté. En revanche, il prend une teinte jaune ou rougeâtre en présence de contaminants tels que le fer, la magnésie, le silicate ou l'alumine [71].



II.4.2 .1 Structure de l'oxyde de calcium

Les molécules d'oxyde de calcium CaO contiennent un cation calcium (chargé +2) et un anion oxygène (chargé -2) [72].



II.4.2 .2 Caractéristiques chimiques et physiques de l'oxyde de calcium

C'est une substance blanche, irrégulière et inodore, sans structure clairement définie.

CaO a une masse molaire de $56,077 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

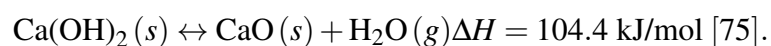
L'oxyde de calcium étant ionique, il peut se dissoudre dans la glycérine et l'eau.

L'oxyde de calcium a un point d'ébullition élevé de 2850°C . Sa température de fusion est de 2613°C .

Masse volumique : $3,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Solubilité : Soluble dans l'eau et le glycérol [73][74].

Le CaO possède de fortes propriétés basiques et réagit rapidement avec l'eau pour produire de l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et libérer une grande quantité de chaleur.



II.4.2 .3 Avantages de (CaO) dans les composés polymères

Il fonctionne comme un bon agent de remplissage fonctionnel pour améliorer les propriétés de la matrice polymère.

Il se distingue par sa haute activité chimique.

Il possède de bonnes propriétés d'isolation électrique lorsqu'il est intégré dans une matrice de PVC [76].

Chapitre III

Matériaux et Techniques

III.1 Matériaux utilisés

III.1.1 Le polychlorure de vinyle (PVC)

- Le nom chimique : polychlorure de vinyle.
- Le type de polymère : thermoplastique.
- Le nom commercial : INOVYN PVC 271PC.
- La forme : poudre.
- La couleur : blanche.
- La température de fusion : 160 °C. Homopolymère de PVC produit par polymérisation en suspension.

TABLE III.1 Caractéristiques de la résine PVC utilisée (INOVYN PVC 271PC).

Propriété	Norme de référence	Unité	Valeur typique
Valeur K	ISO 1628-2	-	71
Masse volumique apparente ¹	ISO 60	kg/dm ³	0.500
Rétention sur 250 µm	ISO 1624	%	1
Rétention sur 63 µm	ISO 1624	%	95
Teneur en matières volatiles	ISO 1269	%	0.3
Porosité	ISO 4608	%	31

III.1.2 Additifs utilisés

A. Stabilisant

- Stabilisateurs CALCIUM-ZINC
- Caractéristiques/Avantages : Stabilisateur à base de calcium et de zinc (sans plomb) pour l'isolation et le gainage des câbles et fils jusqu'à des températures de fonctionnement de 90°C. Il offre une excellente couleur initiale et une stabilité thermique à long terme.
- Marque commerciale : GRADE CZ-100-85.
- Forme du produit : Poudre blanche
- Conditionnement : Sacs en PP de 25kg ou sacs en papier laminé avec doublure intérieure supplémentaire.
- Conditions de stockage : Conserver dans un endroit frais et sec, bien ventilé.

- Dosage : Le dosage recommandé est de 3,0 à 5,0 phr, selon la formulation de l'utilisateur final.

TABLE III.2 Caractéristiques du stabilisant utilisé (CALCIUM-ZINC).

PROPERTIES	UNITÉS	LIMITE
Aspect	-	Poudre blanche
Cendres	% poids.	50 – 55
Densité apparente typique	Gm/l	500

B. Charge

- La charge utilisée est le carbonate de calcium (CaCO_3).
- Carbonate de Calcium Traité, de la région d'El-khroub, il est constitué par des calcaires du Cénomaniens d'une grande blancheur, c'est un calcaire d'origine néritique caractérisé par une grande pureté chimique.
- Marque commerciale : Bexcarb 2T.

TABLE III.3 Composition de CaCO_3 traité.

Éléments	Teneur (%)
CaCO_3	≥ 99
MgO	0.16
Fe_2O_3	0.18
SiO_2	0.13

TABLE III.4 Quelques caractéristiques de CaCO_3 .

Propriété	Valeur
Coupe (d97)	10 μm
Diamètre médian (d50)	3 μm
Refus (Tamis 45 μm)	$\leq 0,01\%$
Particules% < 2 μm	35
Blancheur (Elrepho) L^* , a^* , b^*	98 / 0.18 / 1.9
Dureté (Mohs)	3

C. Plastifiant

- Le plastifiant utilisé est :

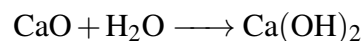
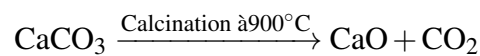
- DINP : DI-ISO NONYL PHTHALATE STABILISE.
- Marque commerciale : PLASTIMED 2102.

TABLE III.5 Quelques caractéristiques de DINP.

CARACTÉRISTIQUE	UNITÉ	VALEUR	MÉTHODE
Aspect	—	Huileux limpide	0—
Densité à 20 °C	kg/l	0,972 – 0,977	ASTM D 1298-90
Acidité	mg KOH/g	< 0,18	ASTM D 1045-86
Couleur	APHA	≤ 40	ASTM D 1045-86
Viscosité à 20 °C	Cst	90 – 105	ASTM D 445-88
Viscosité à 25 °C	Cst	68 – 73	ASTM D 445-88
Teneur en ester	%	99 – 99,7	CPG
Point d'éclair	°C	≥ 214	ASTM D 93-90
Teneur en eau	ppm	≤ 1000 0,1 %	ASTM E 203-92

D. Les étapes d'élaboration de CaO naturel

Il est important de noter que la coquille des mollusques est formée d'un mélange à la fois complexe et intime de carbonate de calcium (CaCO_3) et de matière organique, principalement des protéines. Sa calcination à 900°C entraîne la conversion du CaCO_3 en CaO [77].



Les coquillages de mollusques collectés sont nettoyés à l'eau distillée chaude, puis portés à ébullition pour éliminer toutes les impuretés solubles dans l'eau. On procède ensuite à leur séchage, puis on les concasse et broie à l'aide d'un mortier. Après un tamisage, elles sont calcinées à 900°C pendant deux heures. Suite à une deuxième calcination à la même température de 900°C pendant deux heures, on broie très finement pour obtenir du CaO [78].

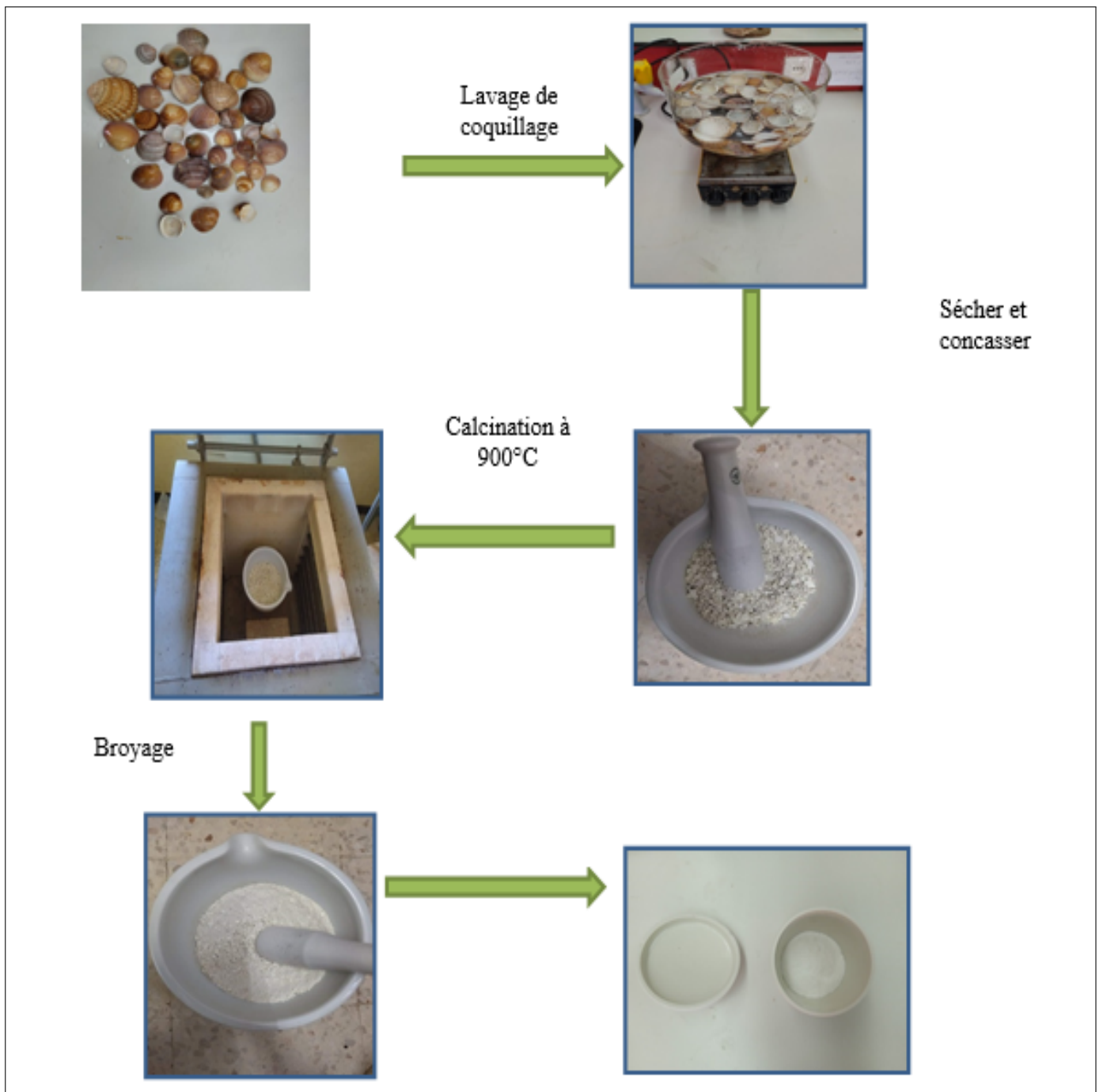


FIGURE III.1 les différentes étapes de préparation de CaO à partir des coquillages [78].

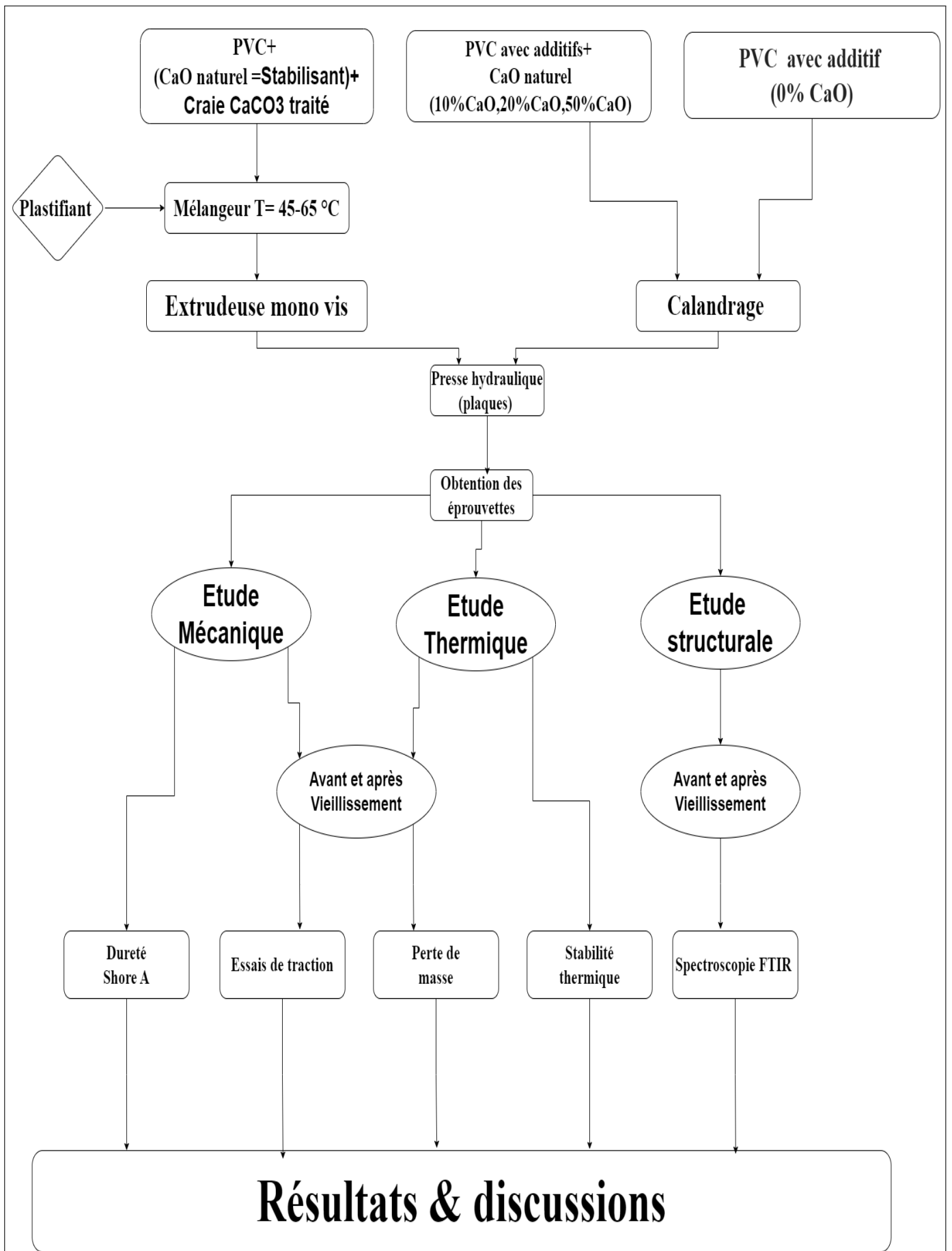


FIGURE III.2 Organigramme de la partie expérimentale.

III.2 Préparation des mélanges

Un certain nombre d'échantillons ont été préparés à partir de polychlorure de vinyle (PVC), avec de l'oxyde de calcium (CaO naturel) ajouté comme stabilisateur thermique alternatif avec différentes proportions. Deux échantillons de référence ont été également préparé à titre de comparaison : l'une contenant uniquement du PVC sans ajout de CaO naturel, et l'autre contenant du PVC et du CaO naturel à la place de stabilisant commercial du PVC.

TABLE III.6 Tableau de compositions des mélanges de PVC et CaO naturel.

mélange	Composition	pourcentages	Quantités de la matière (g)
A	PVC plastifié	100% PVC	100g PVC
B	PVC plastifié + CaO naturel	90% PVC / 10% CaO	90g PVC + 10g CaO
C	PVC plastifié + CaO naturel	80% PVC / 20% CaO	80g PVC + 20g CaO
D	PVC plastifié + CaO naturel	50% PVC / 50% CaO	50g PVC + 50g CaO
E	PVC + CaO naturel à la place de stabilisant commercial	/	Valeurs ajustées pour chaque fabricant.

► Pour les échantillons suivants : A, B, C et D.

1. Peser les ingrédients

- Les quantités requises de PVC et de CaO ont d'abord été calculées selon les ratios spécifiés pour chaque échantillon (par exemple, 20 % de CaO et 80 % de PVC).
- Utilisez une balance électronique précise pour garantir une pesée précise.

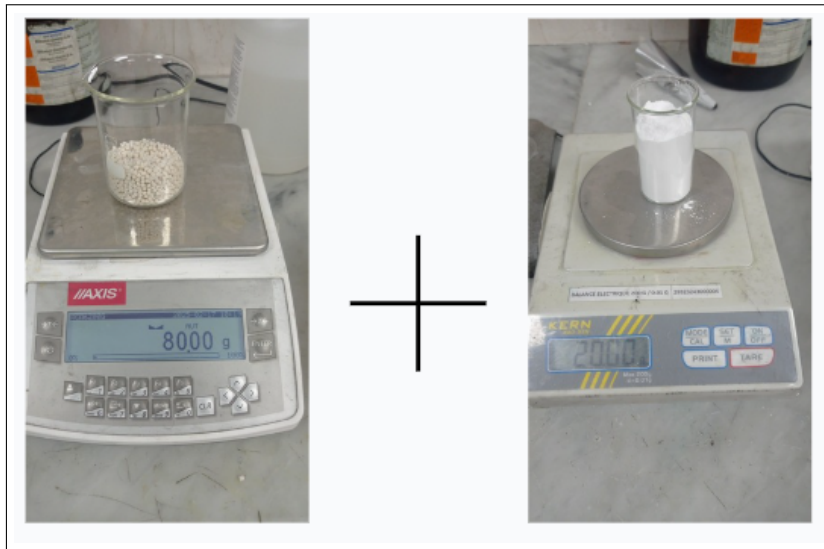


FIGURE III.3 Pesée des matières premières : PVC et CaO.

2. Calandrage :

Les échantillons (A, B, C, D) ont été préparés sur un mélangeur à double tambour (calandre) de la marque : SCHWABENTHAN, type « polymix 200 P » avec la meilleure température de travail Convient pour le PVC à (160°C), mélanger jusqu'à ce que le polymère (PVC) soit combiné avec CaO.



FIGURE III.4 Calandrage utilisés dans la préparation des composites.



FIGURE III.5 Le film du composite obtenu par la calandre.

3. Le moulage par pression :

Les bandes obtenues par Le film du composite résultant de calandre, ont été découpées selon en petits morceaux fins et mises dans le moule, compressées sur une presse de type « polystat 300 S » pour obtenir des échantillons en forme de plaques.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température de chauffage 160 °C,
- Le temps de préchauffage est égal à 15 min P = 0 bars,
- A 100 bar pendant 2 min,
- A 200 bar pendant 2 min,
- A 300 bar pendant 1 min,
- A la fin de l'opération ensuite, on attend que les plaques refroidissent.



FIGURE III.6 La presse utilisée pour la préparation des plaques.

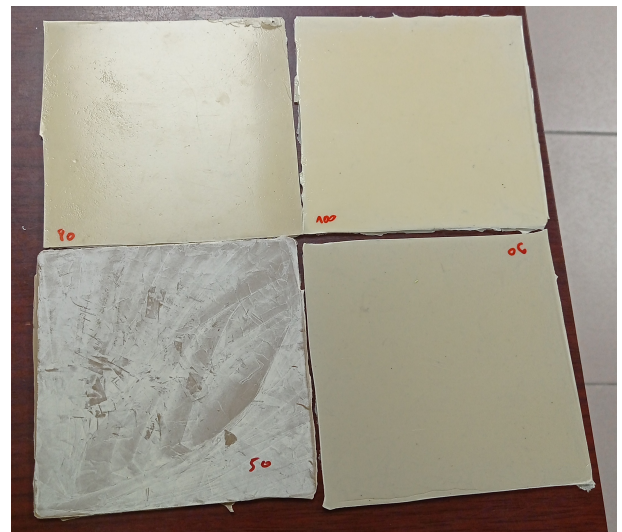
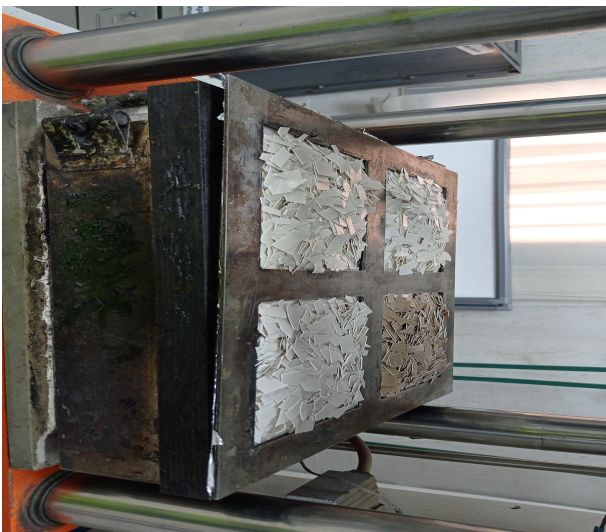


FIGURE III.7 Les plaques avant et après la compression.

4. Préparation des éprouvettes :

La préparation des éprouvettes sous forme d'haltère a été effectuée par découpe des plaques à l'aide d'une découpeuse. On a mesuré l'épaisseur de ces éprouvettes, à l'aide d'un pied à coulisse, l'épaisseur considérée est la moyenne des trois valeurs mesurées.



FIGURE III.8 Le découpage des plaques sous forme d'haltères par la découpeuse.



FIGURE III.9 Forme des éprouvettes obtenus.

► Préparation de la composition « E »

1. Préparation de Dry – blend

Le PVC et les additifs (l'oxyde de calcium naturel CaO et Carbonate de Calcium Traité) en poudre ont été malaxés dans le petit mélangeur de type MSH25 à une température de 25 °C et sous une vitesse de rotation de 3000 tours/min. On suite on ajoute le plastifiants ; lorsque le mélange atteint à une température de 45 °C. On a continué le malaxage avec l'augmentation de la température jusqu'à 65 °C, on suite on a refroidit le mélange par l'arrive d'eau de refroidissement à la chemise du mélangeur, pour le récupérer.



FIGURE III.10 Mélangeur à hélices pour poudres sèches (dry blender).

2. Extrusion monovis

Le mélange à base de PVC obtenu ont été extrudés à l'aide d'une extrudeuse mono-vis (plasti-corder) de type « PLE330 ».

Les températures des trois zones de l'extrudeuse ont été réglées à 140 ,150 et 170 °C ; La vitesse de rotation est de 70 tr/min (1ère extrusion) et 20 tr/ min (2ème extrusion) ; À la sortie de l'extrudeuse le mélange se présente alors sous forme des bandes.



FIGURE III.11 Extrudeuse de type Plasti-Corder PLE 330.

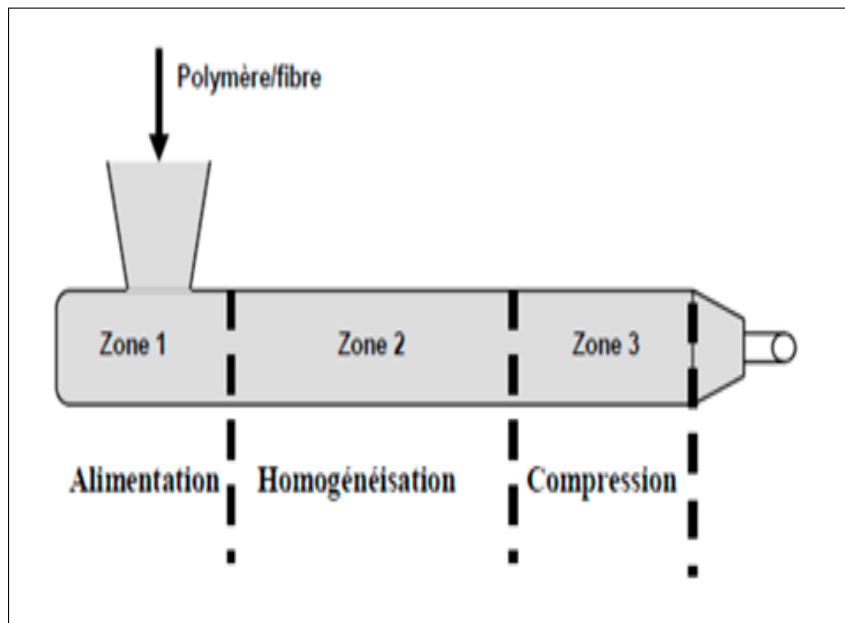


FIGURE III.12 Principe du procédé d'extrusion.

Préparation des plaques et des éprouvettes : se fait de la même manière que les échantillons précédents.

III.3 Les tests de caractérisation

III.3.1 Etude de vieillissement

Les éprouvettes préparées ont été introduites dans une étuve à l'aide des pinces, pendant 7 jours à une température de 100 °C.

Et cela pour étudier :

- ✓ L'influence de la température sur le comportement mécanique (allongement et résistance à la rupture) des mélanges à base PVC.
- ✓ Calculer la perte de masse.



FIGURE III.13 l'étuve utilisée.

III.3.2 Etude mécanique

III.3.2.1 Dureté shore A

La dureté (ou rigidité superficielle) est une grandeur qui permet d'apprécier la déformabilité de la surface lorsqu'elle est sollicitée normalement par un poinçon (ou pénétrateur).

La dureté Shore A a été déterminée à l'aide d'un appareil de type Zuick/Roell pour tous les mélanges étudiés.

Pour cet essai on utilise une plaque :

- ✓ On effectue 5 mesures de la dureté sur un côté de la plaque.
- ✓ On détermine la dureté en faisant la moyenne des valeurs.

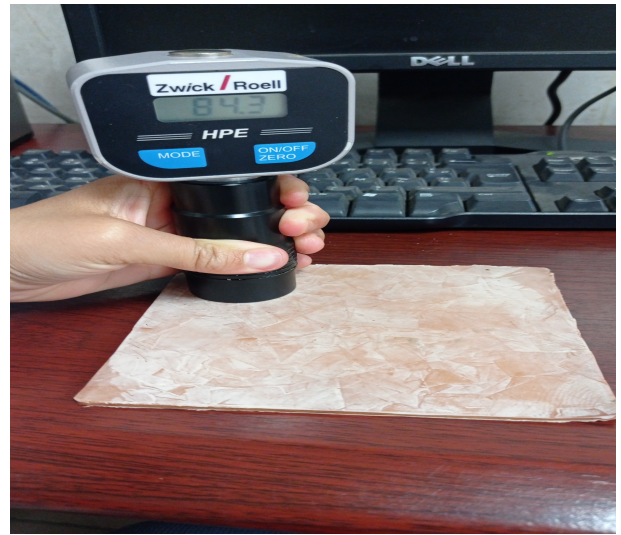


FIGURE III.14 l'appareil servant à mesurer la dureté shore A.

III.3.2 .2 Test de traction

Les essais de traction sont des méthodes expérimentales utilisées pour la détermination du comportement mécanique des matériaux. Des essais de traction des composites ont été réalisés pour calculer la résistance et l'allongement à la rupture. Ces essais de traction ont été réalisés selon la norme ASTM D 638 en utilisant une machine de traction de type Zwick/Roell Z050.



FIGURE III.15 Machine de traction de type Zwick/Roell Z050.

III.3.3 Etude thermique

III.3.3.1 Stabilité thermique

Dans cette étude, la stabilité des formulations à base de PVC/CaO naturel a été évaluée en mesurant le temps nécessaire au dégagement de gaz HCl, indicateur de dégradation thermique. Des fragments issus des plaques obtenues par pressage ont été placés dans des tubes à essai (deux par formulation). Un papier pH a été introduit dans chaque tube pour détecter la présence de HCl : la coloration en rouge du papier signale l'émission du gaz et donc la dégradation du matériau. Le temps de dégradation est défini comme l'intervalle entre l'atteinte de 200°C et l'apparition de la couleur rouge sur le papier pH.



FIGURE III.16 Dispositif expérimental pour test de stabilité thermique.

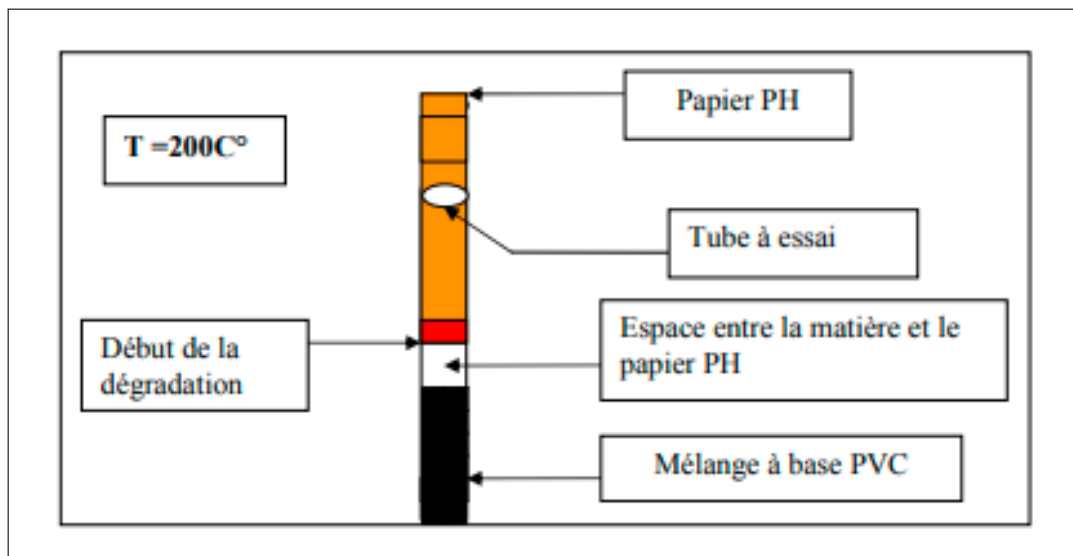


FIGURE III.17 Essai de la stabilité thermique.

III.3.3.2 Perte de masse

La perte de masse est déterminée à partir de poids des éprouvettes qui ont été pesées avant et après les mettre dans l'étuve à 100°C pendant sept jours.

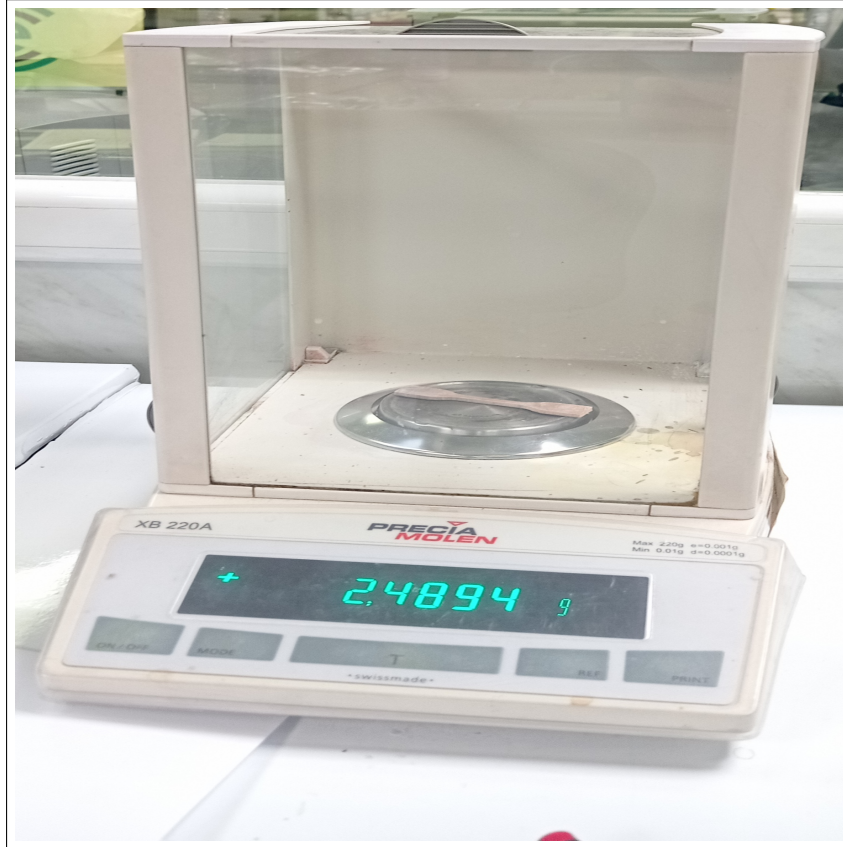


FIGURE III.18 balance électronique utilisée.

III.3.4 Analyse spectrale par IRTF

La spectroscopie IRTF est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles, déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Les mesures de spectroscopie infrarouge des différents échantillons, ont été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) de modèle SHIMADZU FTIR-8400. Des tranches très fines ont été découpées dans les plaques puis analysées.

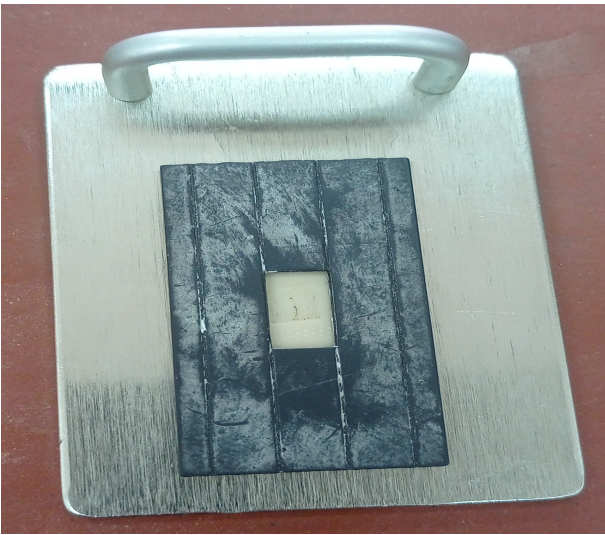


FIGURE III.19 spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S.

Chapitre IV

Résultats et Discussion

IV.1 Propriétés mécaniques

IV.1.1 Dureté shore A

Les résultats obtenus sont la moyenne de 5 mesures et sont présentés dans le Tableau(IV.1).

D'après les résultats du Tableau (IV.1),

TABLE IV.1 Dureté shore A pour les différentes échantillon étudiées.

Échantillons	Dureté shore A					
	1 ^{er} mesures	2 ^{ème} mesures	3 ^{ème} mesures	4 ^{ème} mesures	5 ^{ème} mesures	moyenne
A	83.00	88.20	80.40	88.40	88.60	85.72
B	90,2	89,3	90.30	89.40	90.00	89.84
C	92.00	91.70	91.90	89.70	92.00	91.64
D	96.60	94.80	97.30	96.90	96.30	96.38
E	87.9	88.00	88.20	86,90	87.70	87.74

on obtient la courbe suivante Fig(IV.1)

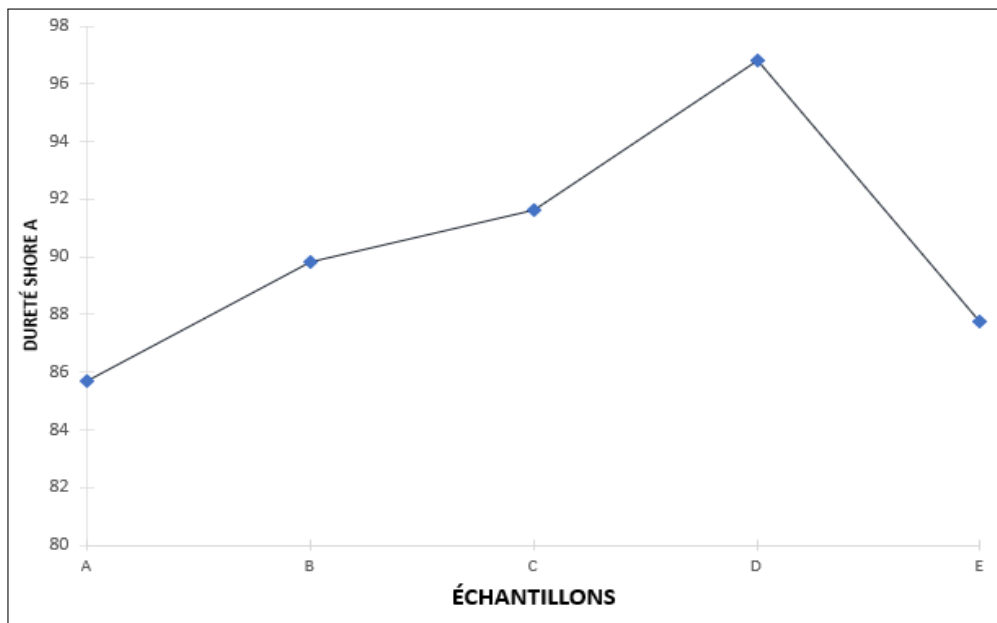


FIGURE IV.1 Variation de la dureté shore A en fonction des échantillons.

Interprétation des résultats :

La dureté Shore A augmente clairement avec l’augmentation du pourcentage de CaO naturel, ce qui indique que le CaO renforce la rigidité du mélange grâce à sa nature inorganique et rigide. Quant au PVC sans ajout de CaO et au PVC (CaO à la place de stabilisant principal), leurs valeurs de dureté sont presque équivalentes. On constate que le CaO est efficace pour améliorer la dureté.

IV.1.2 Essai de traction

IV.1.2 .1 Contrainte à la rupture

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau(IV.2), Les valeurs présentées sont la moyenne de trois mesures.

TABLE IV.2 Contrainte à la rupture avant et après vieillissement thermique pour différents Échantillons.

Échantillons	Contrainte δ_M à la rupture avant vieillissement à la chaleur (MPa)	Contrainte δ_M à la rupture après vieillissement à la chaleur (MPa)
A	13.13	12.5
B	10.63	10.44
C	8.95	8.77
D	7.11	8.74
E	13.33	13.18

A partir des résultats précédents on peut tracer la courbe de la contrainte à la rupture Fig. (IV.2).

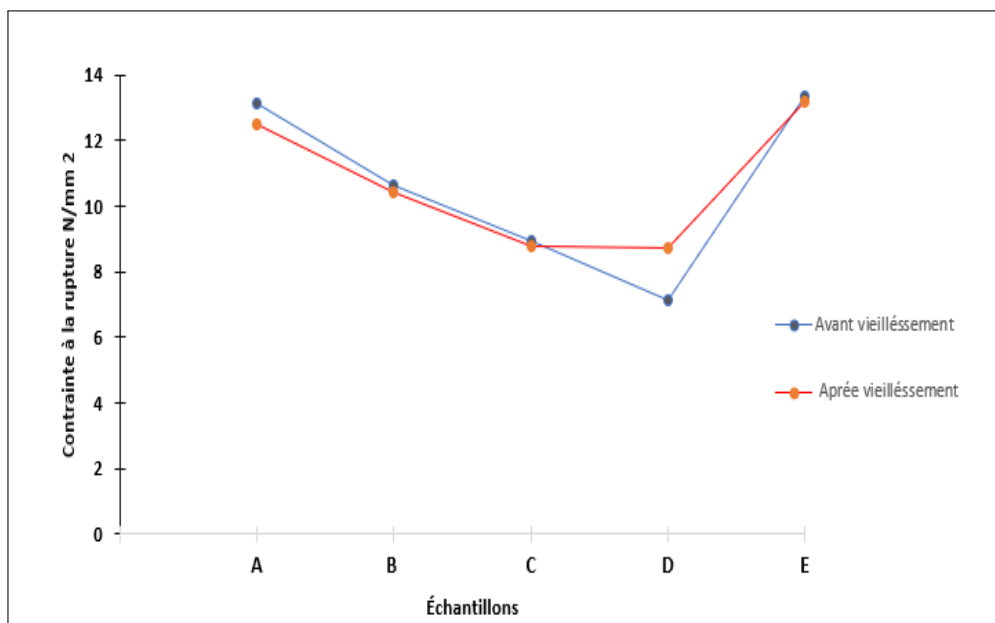


FIGURE IV.2 Variation de la contrainte à la rupture médiane pour différents échantillons.

Interprétation des résultats :

Lorsque nous comparons les résultats avant et après vieillissement, nous constatons que les valeurs sont relativement proches.

À mesure que le pourcentage de CaO augmente, la valeur de fracture sous contrainte diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale de 50 pour cent.

Comme pour le PVC sans CaO (Composition A) et le PVC (CaO comme stabilisant principal : composition E) La valeur de contrainte est proche.

La valeur de contrainte garde presque la même valeur après vieillissement pour la composition E , alors qu'on observe une diminution prononcée pour la composition D .

L'augmentation de CaO doit être rationnelle pour donner de bons résultats.

IV.1.2 .2 Allongement à la rupture.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau(IV.3).

TABLE IV.3 Allongement ϵ_B à la rupture pour les différents échantillons.

Échantillons	Allongement ϵ_B à la rupture avant vieillissement %	Allongement ϵ_B à la rupture après vieillissement %
A	324.16	605.2
B	264.733	530.97
C	232.93	446.7
D	11.6	7.43
E	266.93	500.8

A partir des résultats précédents on peut tracer la courbe de l'allongement à la rupture Fig. (IV.3).

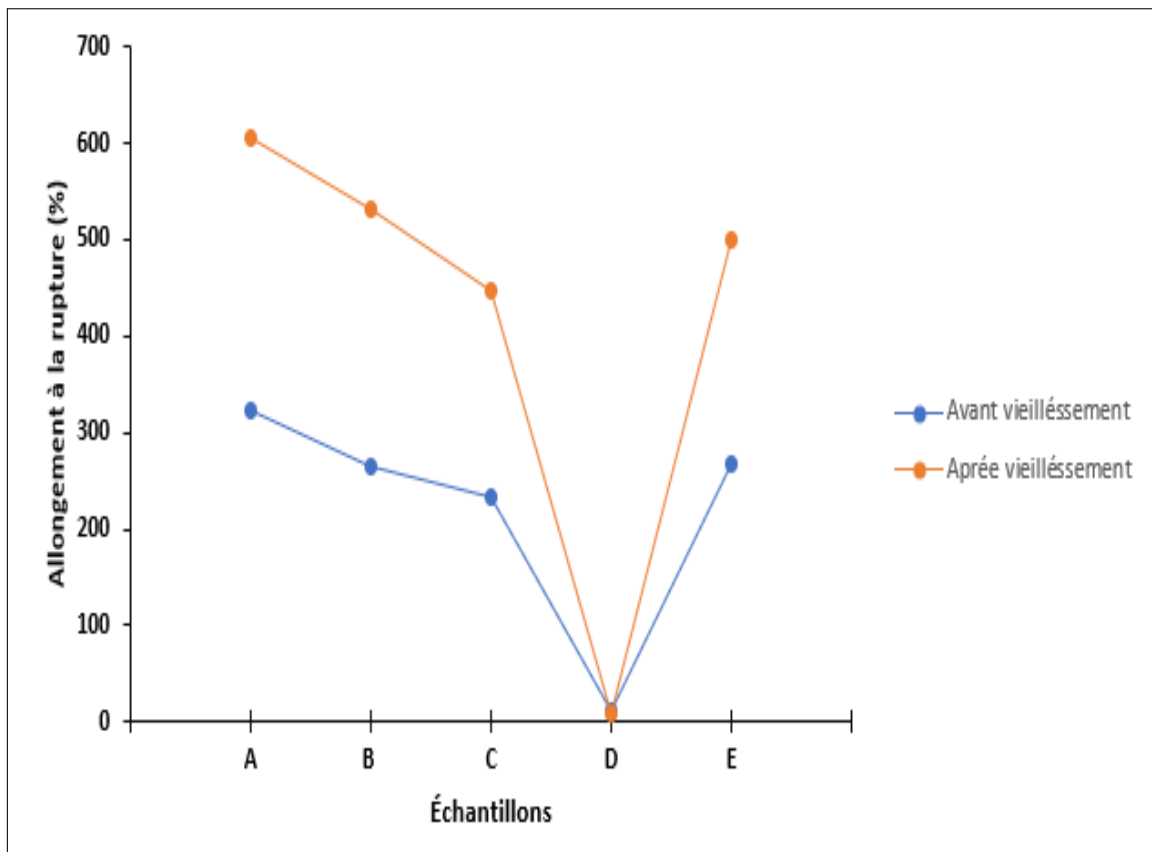


FIGURE IV.3 Variation de l'allongement à la rupture médiane en fonction des Échantillons.

Interprétation des résultats :

On observe que l'allongement à la rupture médian varie en fonction de la teneur en CaO (Décroissement de l'allongement avec l'augmentation de taux de CaO ajouté jusqu'à atteindre presque 0 à 50 % de CaO). À ce pourcentage élevé (50 % de CaO), le comportement mécanique du matériau passe de ductile à cassant, et il se brise ainsi rapidement sans allongement.

Lorsqu'on compare les résultats avant et après vieillissement on trouve que les valeurs de l'allongement à la rupture après sont plus élevées que les valeurs avant de ce test de vieillissement à courte durée (seulement une semaine). Alors que l'allongement à la rupture, après vieillissement à long durée, diminue généralement, indiquant une perte de ductilité et de souplesse du matériau. Ce phénomène est particulièrement notable à des températures de vieillissement élevées ou lors de vieillissements prolongés.

Alors que les valeurs de PVC (sans CaO) et PVC (de CaO naturel remplace le stabilisant principal) sont presque proches.

IV.2 Propriétés thermique

IV.2.1 Stabilité thermique

TABLE IV.4 Temps de dégradation en fonction de la teneur en stabilisant pour les différents échantillons.

Échantillons	Temps de dégradation (min)
A	253
B	314
C	373
D	441
E	54

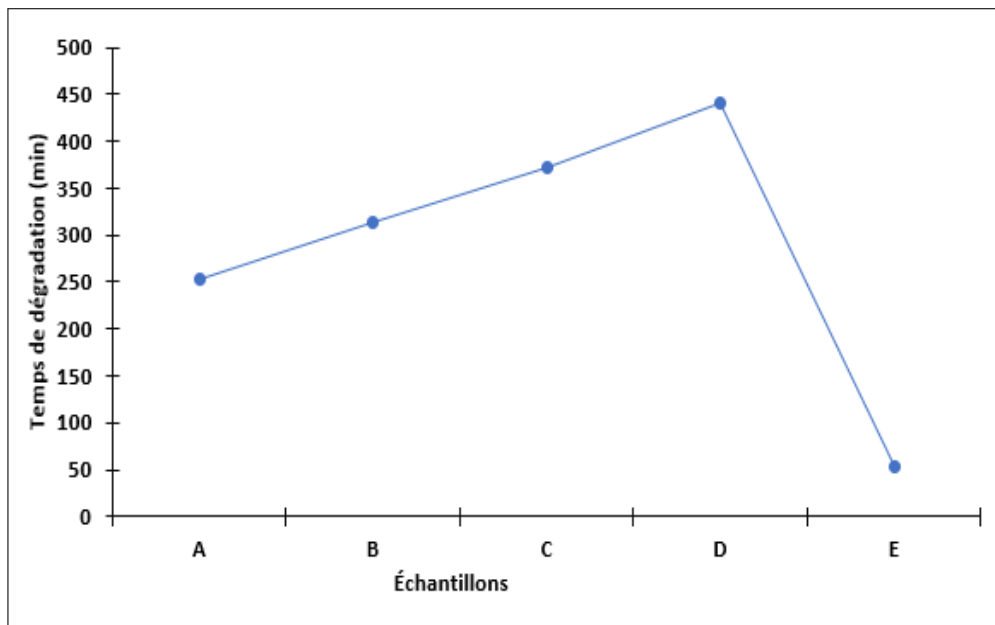


FIGURE IV.4 Variation de du temps de dégradation en fonction des Échantillons.

Interprétation des résultats :

On constate que le temps de dégradation augmente progressivement avec l'augmentation du pourcentage de CaO dans les formulations. Cela indique que le CaO joue un rôle de stabilisant thermique, en retardant le dégagement du gaz HCl, ce qui se traduit par une meilleure résistance à la dégradation thermique.

Cependant, lorsque le CaO est utilisé sans stabilisant organique principal, le temps de dégradation reste faible, ce qui montre que le CaO seul n'est pas suffisant pour assurer une stabilité optimale, et qu'il agit en synergie avec le stabilisant principal.

IV.2.2 Perte de masse

Les résultats obtenus sont pourcentage de perte de masse présentés dans le Tableau :

TABLE IV.5 pourcentage de Perte de masse pour les différentes échantillons étudiées.

Échantillons	pourcentage de perte de masse
A	0.5307
B	0.6261
C	0.4826
D	0.9765
E	0.6329

D'après les résultats du Tableau(IV.5), on obtient la courbe suivante Fig. (IV.5)

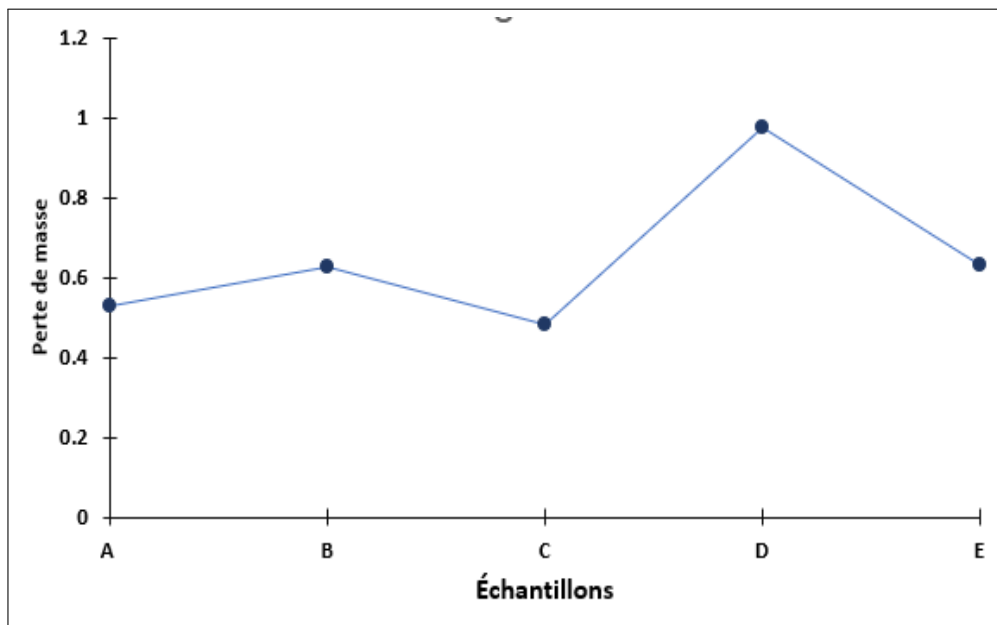


FIGURE IV.5 Variation de pourcentage de perte de masse en fonction de la échantillons.

Interprétation des résultats :

Nous remarquons que l'échantillon D est le moins stable thermiquement ou chimiquement, car il a perdu la plus grande proportion de masse.

Cela peut indiquer qu'il contient un pourcentage inapproprié de CaO.

L'absence du stabilisant PVC d'origine dans l'échantillon E n'a peut-être pas affecté les performances, ce qui peut indiquer que le CaO seul modifie partiellement les performances.

L'échantillon C présente les meilleures performances en termes de résistance à la perte de masse, ce qui peut indiquer une teneur idéale en CaO ou une bonne stabilisation.

IV.3 Spectroscopie FTIR

Le spectre de polychlorure de vinyle est présenté sur figure

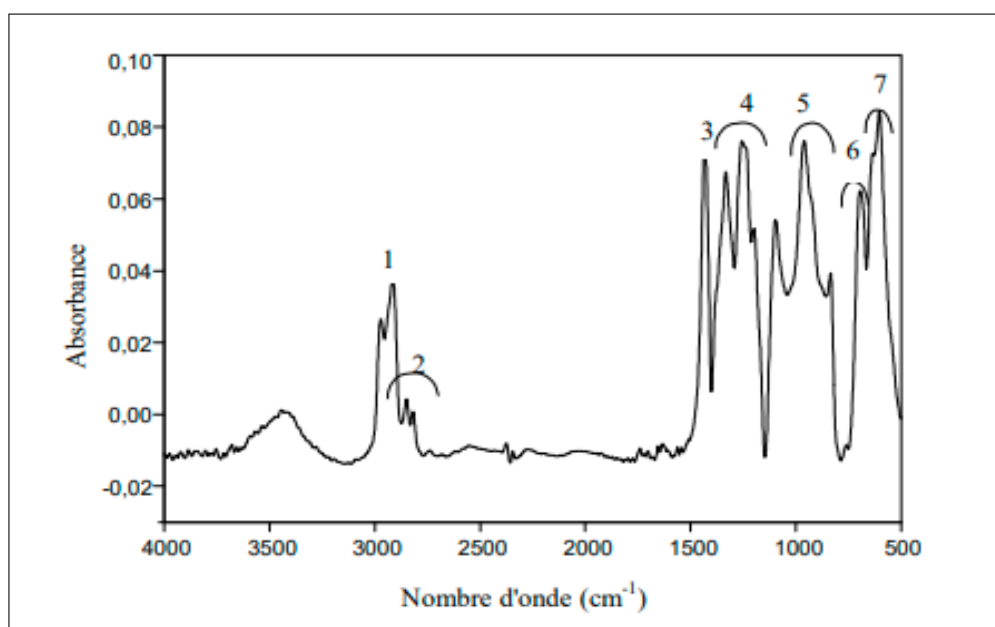


FIGURE IV.6 Spectre infrarouge du PVC seul [79].

TABLE IV.6 Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [79].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2970	Élongation des -CH-
2	2935 – 2850	Élongation des CH ₂
3	1430	Déformation des CH ₂
4	1350 – 1297	Déformation des CH ₂
5	1260 – 1200	Déformation des C-H
6	970 – 830	Déformation des CH ₂
7	770 – 540	Élongation des C-Cl

Les spectres IR obtenu pour l'oxyde de calcium naturel élaboré puis traité thermiquement à 750 et 900 °C sont présenté sur figure IV.7.

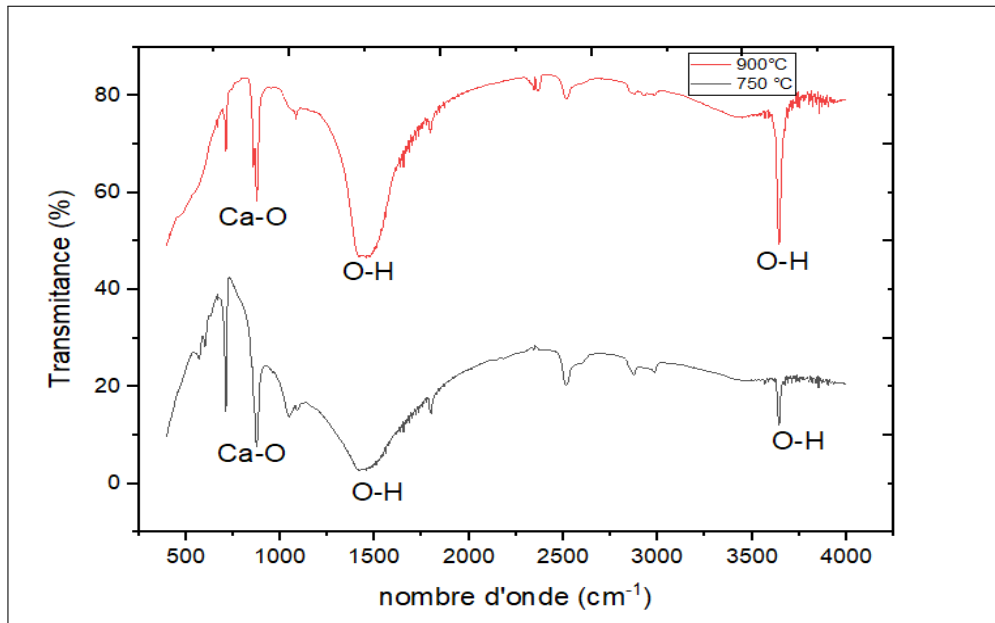


FIGURE IV.7 Les spectres IR d'oxyde de calcium naturel traité à 750 et 900°C [77].

On note la présence d'une bande fine de faible intensité à 3639 cm^{-1} et d'une bande marquée à 1423,36 cm^{-1} attribuée à la liaison O-H, ainsi que des bandes subtiles situées autour de 650-950 cm^{-1} qui pourraient correspondre à la liaison Ca-O.

Suite à un traitement thermique à 900 °C, on observe une diminution de la transmittance des bandes caractéristiques de O-H, probablement en raison d'un changement du taux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ après le traitement thermique.

Interprétation des résultats :

Les bandes situées autour de 650-950 cm^{-1} qui pourraient correspondre à la liaison Ca-O. dans l'oxyde, peut jouer un rôle essentiel pour protéger la liaison C-Cl situé proche d'elle, (cesse le départ de HCl) et donc entraîne une certaine stabilité pour le polychlorure de vinyle.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de notre travail consiste à l'amélioration du comportement thermomécanique et chimique de polychlorure de vinyle par l'adjonction de CaO naturel.

Cinq compositions ont été préparés : trois avec des pourcentages variables de CaO (10 %, 20 %, 50 %), un échantillon témoin sans ajout de CaO, et un dernier échantillon avec le stabilisant commercial. Cette étude s'est limitée à la mesure de la Dureté Shore A, détermination des résistance- Allongement à la traction avant et après vieillissement thermique ainsi que la stabilité thermique, Perte de masse et spectroscopie FTIR.

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que :

- ✓ Le CaO naturel s'est révélé efficace pour améliorer la dureté du PVC, en fournissant des résultats comparables à ceux du stabilisant d'origine (commercial), ce qui en fait une excellente alternative en termes de rigidité.
- ✓ La comparaison des résultats avant et après vieillissement montre des valeurs relativement proches. Pour le PVC sans CaO (composition A) et celui contenant du CaO naturel comme stabilisant principal (composition E), la contrainte à la rupture est similaire. Toutefois, l'ajout du CaO doit se faire de manière rationnelle afin d'optimiser les performances mécaniques du matériau.
- ✓ L'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation du taux de CaO, surtout à 50 %, où le matériau devient fragile. Après vieillissement, l'allongement diminue, indiquant une perte de souplesse. Les valeurs restent proches entre le PVC sans CaO et celui avec CaO comme stabilisant principal.
- ✓ On dit que le CaO naturel améliore la stabilité thermique en retardant la dégradation du PVC. Toutefois, son efficacité est optimale lorsqu'il est utilisé en synergie avec le stabilisant organique, car le CaO seul ne suffit pas à assurer une stabilité thermique complète.
- ✓ La stabilité des échantillons dépend de la quantité de CaO et du stabilisant PVC. L'échantillon C'est le plus stable grâce à une bonne proportion de CaO, tandis que l'échantillon D est le moins stable. Le stabilisant PVC a un effet partiel, montrant que le CaO influence aussi les propriétés.
- ✓ La présence des liaisons Ca-O contribue à protéger les liaisons C-Cl dans le polychlorure de vinyle, réduisant ainsi la décomposition et la libération de HCl lors du chauffage. Cela améliorant la stabilité thermique et chimique du matériau.

En conclusion, l'oxyde de calcium peut représenter une alternative fiable, économique et écologique aux stabilisants traditionnels dans les formulations à base de PVC, à condition de maîtriser sa concentration et son association avec d'autres composants.

Perspectives

Finalement, il sera intéressant en vue d'approfondir cette étude, d'utiliser d'autres techniques analytiques telles que la chromatographie sur gel perméable pour suivre l'évolution du poids moléculaire, l'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD et DSC) pour étudier la dégradation thermique et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), Résonance magnétique nucléaire (RMN) pour préciser les composants des échantillons... ets

Bibliographie

- [1] K.S. Rajmohan, Harshit Yadav, S. Vaishnavi, M. Gopinath, and Sunita Varjani. Chapter 23 - perspectives on bio-oil recovery from plastic waste. In Sunita Varjani, Ashok Pandey, Edgard Gnansounou, Samir Kumar Khanal, and Sindhu Raveendran, editors, *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, pages 459–480. Elsevier, 2020.
- [2] Güneri Akovali. Plastic materials : polyvinyl chloride (pvc). In *Toxicity of building materials*, pages 23–53. Elsevier, 2012.
- [3] Elena-Diana Comanișă, Cristina Ghinea, Mihaela Roșca, Isabela Maria Simion, Madalina Petraru, and Maria Gavrilesu. Environmental impacts of polyvinyl chloride (pvc) production process. In *2015 E-Health and Bioengineering Conference (EHB)*, pages 1–4. IEEE, 2015.
- [4] Hussein Ali Shnawa, Moayad Naeem Khalaf, and Yousef Jahani. Thermal degradation, dynamic mechanical and morphological properties of pvc stabilized with natural polyphenol-based epoxy resin. *Polymer Bulletin*, 75(8) :3473–3498, 2018.
- [5] Hamza Mellouki. *Charge et décharge des matériaux isolants*. PhD thesis, 2019.
- [6] Daniel Martinz and Jefferson Quadros. Compounding pvc with renewable materials. *Plastics Rubber and Composites - PLAST RUBBER COMPOS*, 37, 12 2008.
- [7] Boussaha Bouchoul. *Élaboration et caractérisation de mélanges a base de pvc partiellement bio-source*. PhD thesis, 2018.
- [8] Mehdi SEGHIRI. *Etude d'un Matériau Composite à Base Polymère-Sable en Zone Aride*. PhD thesis.
- [9] Ahmed Mohamed, Akeel Tuhaiwer, and Zaid Razzaq. Optical properties of polyvinyl chloride doped with dcm dye thin films. *world scientific news*, 30 :45–56, 01 2016.
- [10] Abdallah Elgharbawy. Poly vinyl chloride additives and applications-a review. *Journal of Risk Analysis and Crisis Response*, 12(3), 2022.

- [11] Mahdie Safarpour, Amir Safikhani, and Vahid Vatanpour. Polyvinyl chloride-based membranes : A review on fabrication techniques, applications and future perspectives. *Separation and Purification Technology*, 279 :119678, 2021.
- [12] Michael Schiller. *PVC additives : performance, chemistry, developments, and sustainability*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2022.
- [13] Teuta Bajrami Eljezi. *Synthèse des métabolites des plastifiants présents dans les dispositifs médicaux pour évaluation de leur cytotoxicité et de l'exposition des patients en chirurgie cardiaque*. PhD thesis, Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2019.
- [14] Hakima Boulahia. *Etude du comportement physico-mécanique de nouveaux bio composites poudre de liège-PVC*. PhD thesis, Université M'Hamed Bougara : Faculté des sciences de l'ingénieur, 2016.
- [15] Daniel Ausseur. Poly (chlorure de vinyle). *Les Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastique et Composite, Référence AM3325*, 1999.
- [16] Younes Belkadi and Hamid Zouad. *Etude du comportement de nouvelles formulations a base de polychlorure de vinyle (PVC)*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri, 2016.
- [17] Yongfa Geng, Erlei Yu, Heyun Wang, Weigang Zhao, Rui Guo, and Zhong Wei. The influence of two-stage variable temperature suspension polymerization on polyvinyl chloride resin : The molecular chain segment structure and thermal stability. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25(s2) :E80–E87, 2019.
- [18] Abdeslam Boughezal. *Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base de polymères thermoplastiques et d'une charge conductrice*. PhD thesis, Faculté des sciences et technologie, 2024.
- [19] Michael W. Allsopp and Giovanni Vianello. Poly(vinyl chloride). In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [20] Witold Victor Titow. *PVC plastics : properties, processing, and applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [21] Mr BENSALD Mohamed Ouassini. *Étude des polymères par dynamiques moléculaire*. p. Université des Sciences et de la Technologie d'Ora, 2015.
- [22] Ashok C Shah and David J Poledna. Review of pvc dispersion and blending resin products. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9(3) :146–154, 2003.

- [23] D. Ausseur. Poly (chlorure de vinyle). *Technique de l'ingénieur*, (AM 3325).
- [24] Michael W Allsopp and Giovanni Vianello. Poly (vinyl chloride). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [25] Laurent Augier. *Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité*. PhD thesis, INPT, 2007.
- [26] W. H. Starnes Jr. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Progress in Polymer Science*, 27(10) :2133–2170, 2002.
- [27] Oum Keltoum Mallem. *Effets des nanocharges sur l'amélioration des propriétés du PVC : élaboration et caractérisation des nanocomposites PVC/Nanocharges (Talc et kaolin)*. PhD thesis, 2022.
- [28] Adeline Royaux. *Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés*. PhD thesis, Université de Cergy Pontoise, 2017.
- [29] Rolf Spiekermann. New lubricants offer higher efficiency in pvc extrusion. *Plastics, Additives and Compounding*, 10(5) :26–31, 2008.
- [30] MV Titow. *PVC technology*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [31] Harrey E Sarvis. The coloring of pvc. *Journal of Vinyl Technology*, 15(3) :148–152, 1993.
- [32] George Wypych. *PVC Degradation and Stabilization*. ChemTec Publishing, 3rd edition, 2015. eBook ISBN : 978-1-927885-00-0.
- [33] Nadia Gallouze. *Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique*. PhD thesis, Alger, Ecole Nationale Polytechnique, 2011.
- [34] Imran Unar, Suhail Soomro, and Shaheen Aziz. Effect of various additives on the physical properties of polyvinylchloride resin. *Anal. Environ. Chem*, 11 :44–50, 12 2010.
- [35] Fabienne Touchard, Fariduddin Amin, S. Pautrot, and Y.A. Bertin. Etude de la rigidité et de la cristallinité de matériaux composites à matrice thermoplastique renforcée par des charges d'origine végétale. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 10 :179–196, 01 2000.
- [36] Inès Mkacher. *Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2012.
- [37] Razika Hachemi. *Elaboration et caractérisation d'un matériau biocomposite à base de PVC/PLA/Déchets de fibre de jute*. PhD thesis, Alger, Ecole Nationale Polytechnique, 2015.

- [38] Larbi BOUKEZZI. *Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension*. PhD thesis, Ecole Nationale Polytechnique, 2007.
- [39] Hassene Ait Ouazzou. *Effet d'impuretés métalliques sur les propriétés du polychlorure de vinyle*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri, 2017.
- [40] Laurent Augier. *Étude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie*. PhD thesis, Institut National Polytechnique (Toulouse), 2007.
- [41] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). Polychlorure de vinyle (pvc). <http://www.inrs.fr/plastiques>, n.d. Plastiques, Risque et Analyse Thermique.
- [42] Xiaobin Zhao and James M Courtney. *Update on medical plasticised PVC*. Smithers Rapra Shrewsbury, UK, 2009.
- [43] Imen Dhifallah. *Fluoruration des dispositifs médicaux à base de PVC plastifié pour prévenir la migration des plastifiants*. PhD thesis, Université Clermont Auvergne, 2021.
- [44] Hongshuo Sun, Peng Li, Gangqiang Du, Jianhao Jiang, Kaikai Song, Hongzhi Liu, Xinjun Zhang, Long Jia, Kai Zhang, Shuye Yang, et al. Application of pvc pipes as an adjustable bilateral traction device in lower limb fractures. *BMC Musculoskeletal Disorders*, 24(1) :733, 2023.
- [45] Robert O Ebewe. *Polymer science and technology*. CRC press, 2000.
- [46] Güneri Akovali. Plastic materials : polyvinyl chloride (pvc). In *Toxicity of building materials*, pages 23–53. Elsevier, 2012.
- [47] European Council of Vinyl Manufacturers. Pvc applications - ecvm. <https://pvc.org/pvc-applications/>, jan 2023. [Online; accessed 2025-03-28].
- [48] VinylPlus. Pvc in sports - vinylplus. <https://www.vinylplus.eu/sustainability/our-contribution-to-sustainability/partnering-with-the-sports-community/pvc-in-sports/>, Décembre 2024. Consulté en mai 2025.
- [49] Jason Leadbitter. *Packaging Materials Vol. 5, Polyvinyl Chloride (PVC) for Food Packaging Applications : Report Prepared Under the Responsibility Fo the ILSI Europe Packaging Material Task Force*. ILSI, 2003.

- [50] Zouhair Ait-Touchente, Maya Khellaf, Guy Raffin, Nouredine Lebaz, and Abdelhamid Elaisari. Recent advances in polyvinyl chloride (pvc) recycling. *Polymers for Advanced Technologies*, 35(1) :e6228, 2024.
- [51] Mohamed Amine Yousfi. Propriétés et caractérisation mécanique d'un matériau pvc pour l'extrusion. Mémoire de master, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.
- [52] Hamida Boussehel. *Etude des moyens de stabilisation des composites à base de polystyrène*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [53] Yohann Ledru. *Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2009.
- [54] Abir Berkouk. *Etude des propriétés thermiques, mécaniques et dynamiques mécaniques de composites à base de polymères thermodurcissables*. PhD thesis, Université de mohamed kheider biskra, 2022.
- [55] Kator Jeff Jomboh, Adele Dzikwi Garkida, Emmanuel Majiyebo Alemaka, Mohammed Kabir Yakubu, Vershima Cephas Alkali, Wilson Uzochukwu Eze, and Nuhu Lawal. Properties and applications of natural, synthetic and hybrid fiber reinforced polymer composite : A review. *AIMS Materials Science*, 11(4) :774–801, 2024.
- [56] Erwan Chabert. *Matériaux composites à matrices vitrimère et polymère supramoléculaire*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [57] Ericka Jao Jules. *Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2001.
- [58] Jérôme Vilfayeau. *Modélisation numérique du procédé de tissage des renforts fibreux pour matériaux composites*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2014.
- [59] Laurent Gornet. Généralités sur les matériaux composites. 2008.
- [60] Frederick F Ling. *Mechanical Engineering Series*. Springer, 2006.
- [61] Erwan Chabert. *Matériaux composites à matrices vitrimère et polymère supramoléculaire*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [62] Brahim Hami. *Elaboration et caractérisation physico-mécanique d'une structure sandwich multicouches*. PhD thesis, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Département Génie, 2018.

- [63] Dipen Kumar Rajak, Durgesh D Pagar, Pradeep L Menezes, and Emanoil Linul. Fiber-reinforced polymer composites : Manufacturing, properties, and applications. *Polymers*, 11(10) :1667, 2019.
- [64] Khelifa MANSOURI. *Etude du Comportement Mécanique Des Composites à matrice thermo-plastique et modélisation par éléments finis*. PhD thesis, Université de Batna 2, 2021.
- [65] SOUMIA BENGUEDIAB et al. *ETUDE DU FLAMBEMENT STATIQUE DES STRUCTURES EN FGM*. PhD thesis, 2022.
- [66] Antonio F Avila, Paulo CM Rodrigues, Dagoberto B Santos, and Ana CA Faria. A dual analysis for recycled particulate composites : linking micro-and macro-mechanics. *Materials characterization*, 50(4-5) :281–291, 2003.
- [67] TG Yashas Gowda, MR Sanjay, K Subrahmanya Bhat, P Madhu, P Senthamarai Kannan, and B Yogesha. Polymer matrix-natural fiber composites : An overview. *Cogent Engineering*, 5(1) :1446667, 2018.
- [68] SSPS Sajan and D Philip Selvaraj. A review on polymer matrix composite materials and their applications. *Materials Today : Proceedings*, 47 :5493–5498, 2021.
- [69] Ahmed Hashim, Majeed Ali, and Bahaa H Rabee. Optical properties of (pva-cao) composites. *American Journal of Scientific Research*, (69) :5–9, 2012.
- [70] Shuisheng Sun, Chunzhong Li, Ling Zhang, HL Du, and JS Burnell-Gray. Interfacial structures and mechanical properties of pvc composites reinforced by caco₃ with different particle sizes and surface treatments. *Polymer international*, 55(2) :158–164, 2006.
- [71] Ivana B Banković-Ilić, Marija R Miladinović, Olivera S Stamenković, and Vlada B Veljković. Application of nano cao-based catalysts in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72 :746–760, 2017.
- [72] Turito, Team. Calcium oxide (cao) : Definition, properties & uses | turito. <https://www.turito.com/blog/chemistry/calcium-oxide>, Juin 2023. Consulté en avril 2025.
- [73] Cecilia Alvares, Guillaume Deffrennes, Alexander Pisch, and Noël Jakse. Thermodynamics and structural properties of cao : A molecular dynamics simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, 152(8), 2020.

-
- [74] Nabilah Atiqah Zul, Shangeetha Ganesan, Tuan Sherwyn Hamidon, Wen-Da Oh, and M Hazwan Hussin. A review on the utilization of calcium oxide as a base catalyst in biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4) :105741, 2021.
- [75] Yupeng Feng, Xuhan Li, Haowen Wu, Chaoran Li, Man Zhang, and Hairui Yang. Critical review of ca (oh) ₂/cao thermochemical energy storage materials. *Energies*, 16(7) :3019, 2023.
- [76] Hayder Abbas Sallal, Alaa A Abdul-Hamead, and Farhad Mohammad Othman. Effect of nano powder (al₂o₃-cao) addition on the mechanical properties of the polymer blend matrix composite. *Defence Technology*, 16(2) :425–431, 2020.
- [77] Labidi Chams Edoha and Laacher Lamia. Détermination des paramètres qui influe sur la synthèse d’hydroxyapatite, 2022.
- [78] Ming Wah Wong, Peter M. W. Gill, Ross H. Nobes, and Leo Radom. A theoretical study of the relative basicities of amines and phosphines. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(17) :4875–4880, 1988.
- [79] Aness Amine Sayah. Étude de vieillissement dans le sol et dans l’eau d’un nouveau matériau à base d’un mélange pvc/pla. Mémoire de fin d’études, École Nationale Polytechnique d’Alger, June 2013.

mélange A avant vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

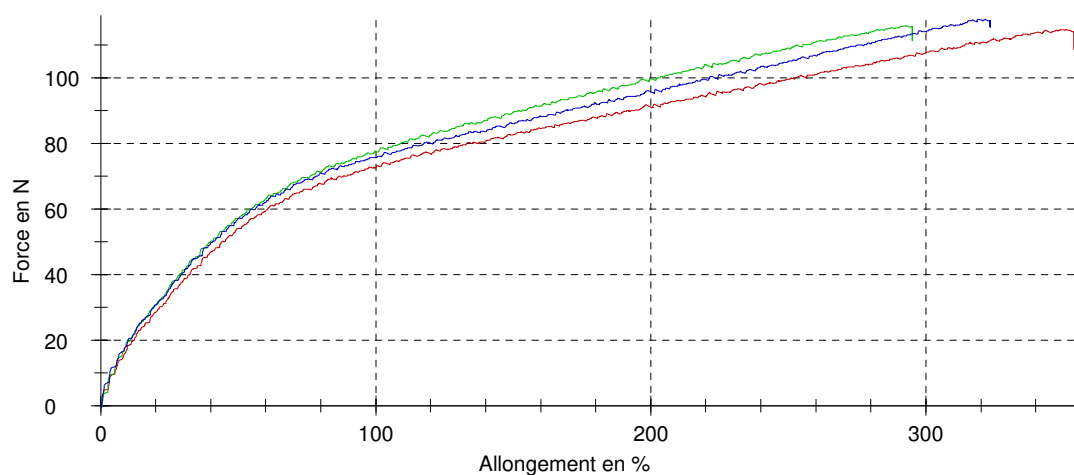
avant vieillissement 100 %

Titre : avant vieillissement 100 % Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC +STABILISANT Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	12,7	354,0	2,37	37,9
2	13,4	295,2	2,28	42,5
3	13,3	323,5	2,33	85,3

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
x	13,1	324,2	2,327	3,8
s	0,353	29,4	0,04509	0,000
v	2,69	9,08	1,94	0,00

mélange B avant vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

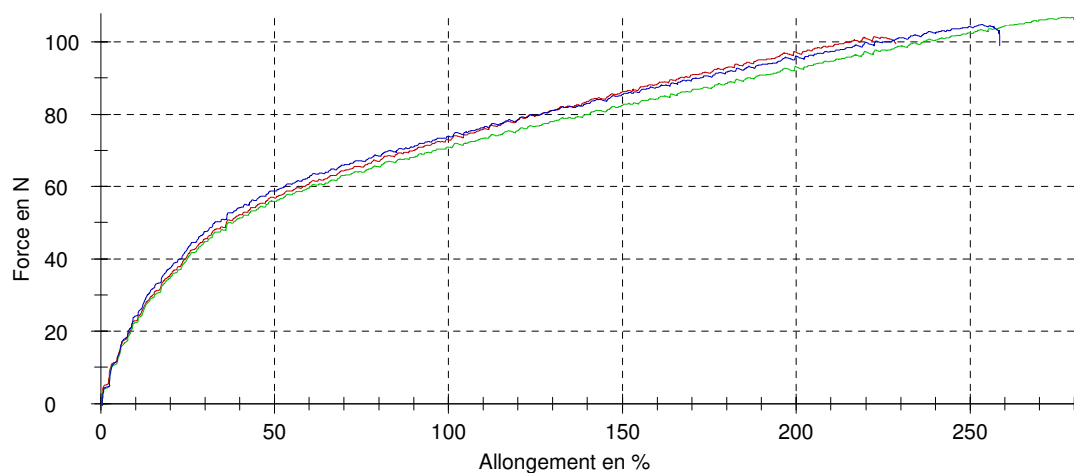
avant vieillissement 90 %

Titre : avant vieillissement 90 % Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC +STABILISANT Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	10,5	228,6	2,54	57,5
2	10,7	280,0	2,62	69,8
3	10,7	258,6	2,59	54,2

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
x	10,6	255,7	2,583	3,8
s	0,110	25,8	0,04041	0,000
v	1,04	10,10	1,56	0,00

mélange C avant vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

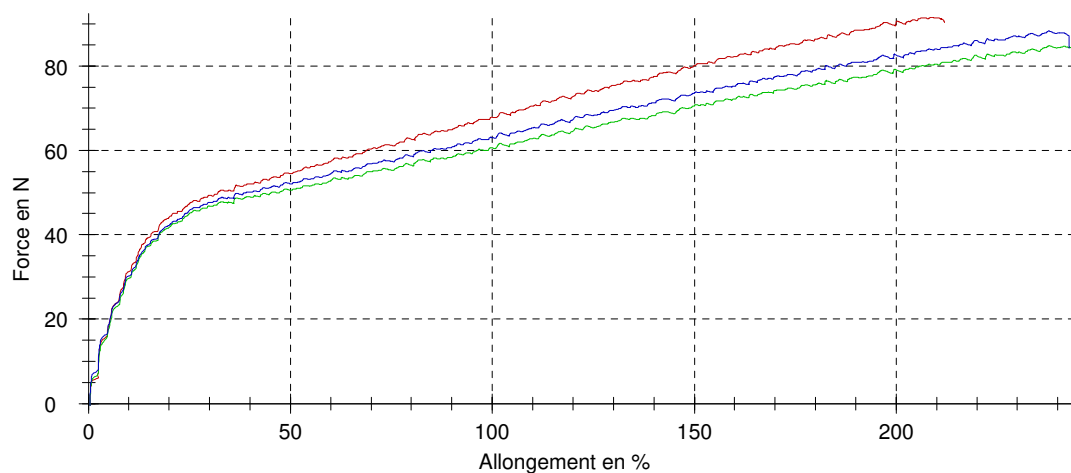
avant vieillissement 80 %

Titre : avant vieillissement 80 % Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC +STABILISANT Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

Nr	σ_M MPa	ϵ_B %	h mm	E_t MPa
1	8,87	212,0	2,72	87,8
2	8,86	244,1	2,52	80,9
3	9,12	242,8	2,55	95,5

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M MPa	ϵ_B %	h mm	b mm
n = 3				
x	8,95	233,0	2,597	3,8
s	0,146	18,2	0,1079	0,000
v	1,63	7,81	4,15	0,00

mélange D avant vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

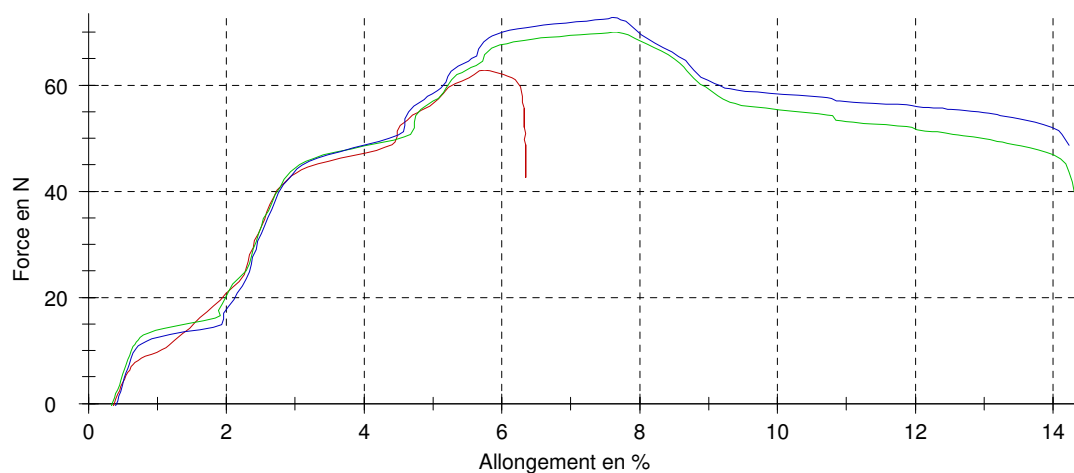
avant vieillissement 50 %

Titre : avant vieillissement 50 % Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC +STABILISANT Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	6,60	6,3	2,51	333
2	7,18	14,3	2,57	287
3	7,55	14,2	2,54	301

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
x	7,11	11,6	2,54	3,8
s	0,480	4,6	0,03	0,000
v	6,75	39,33	1,18	0,00

mélange E avant vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

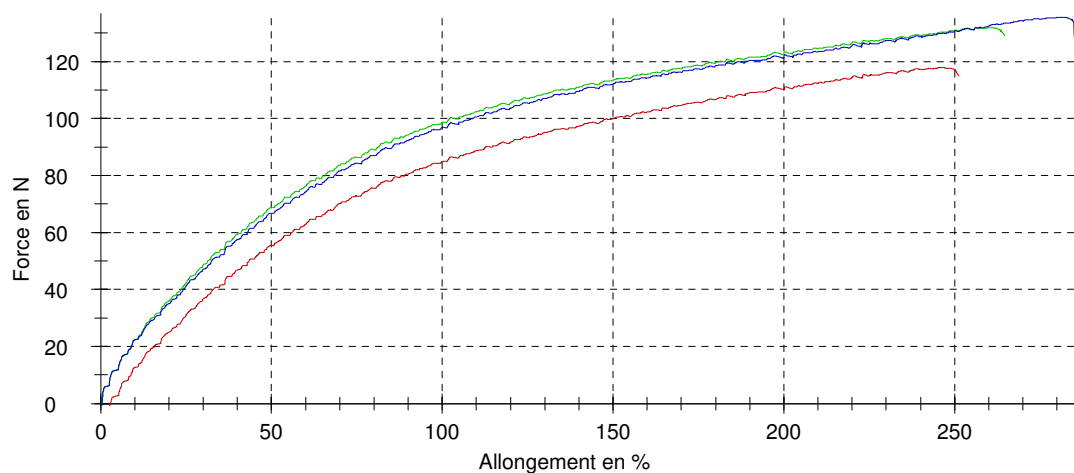
avant vieillissement 00%

Titre : avant vieillissement 00% Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC +STABILISANT UNV Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	12,8	251,2	2,43	50,5
2	13,2	264,5	2,64	45,6
3	14,0	285,1	2,54	50,9

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	13,3	266,9	2,537	3,8
s	0,656	17,1	0,105	0,000
v	4,92	6,39	4,14	0,00

mélange A après vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

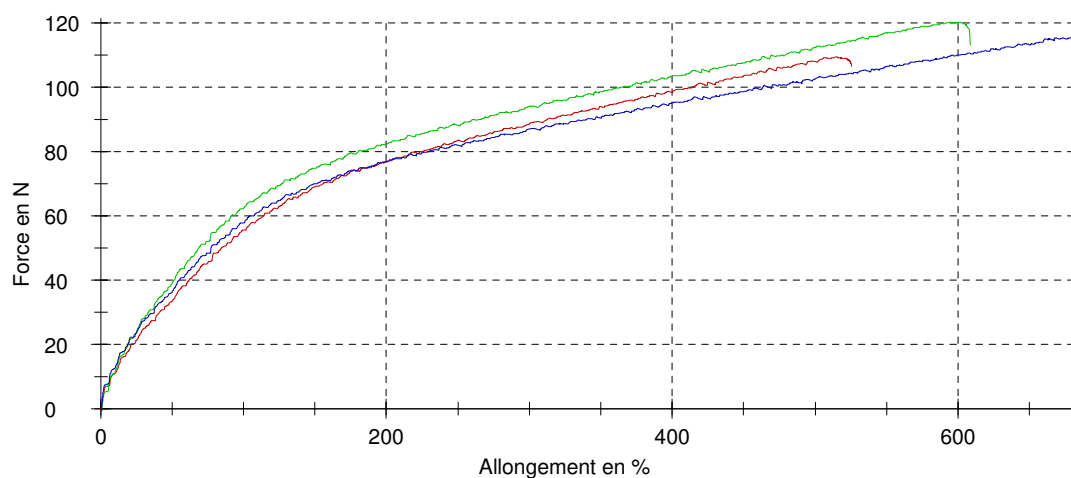
après vieillissement 100 %

Titre : après vieillissement 100 % Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	12,0	525,4	2,4	52,4
2	12,7	608,7	2,49	50,2
3	12,8	681,5	2,37	57,9

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
x	12,5	605,2	2,42	3,8
s	0,445	78,1	0,06245	0,000
v	3,56	12,91	2,58	0,00

mélange B après vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

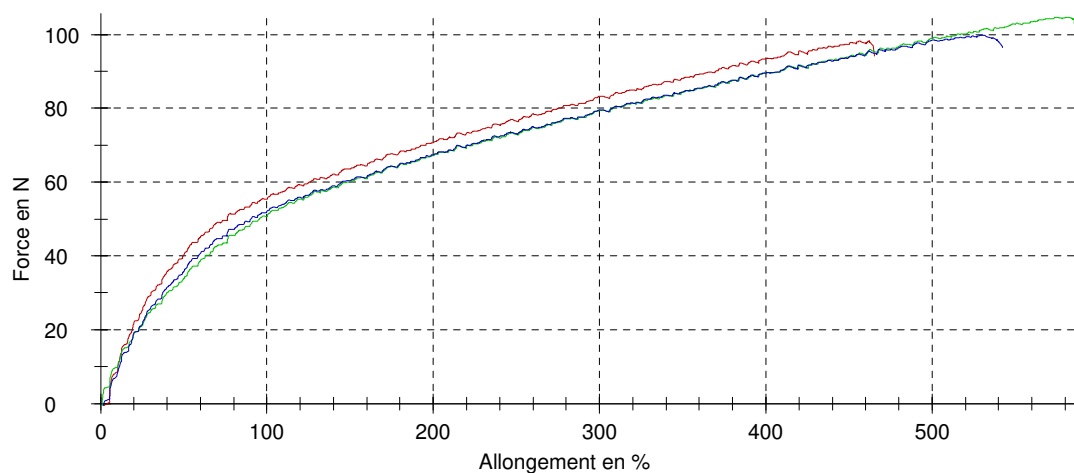
après vieillissement 90%

Titre : après vieillissement 90% Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC +STABILISANT Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	10,3	465,2	2,52	86,3
2	11,2	585,6	2,46	49,6
3	9,83	542,1	2,67	50,9

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	10,4	531,0	2,55	3,8
s	0,701	61,0	0,1082	0,000
v	6,72	11,48	4,24	0,00

mélange C après vieillissement.

Zwick / Roell

02.03.25

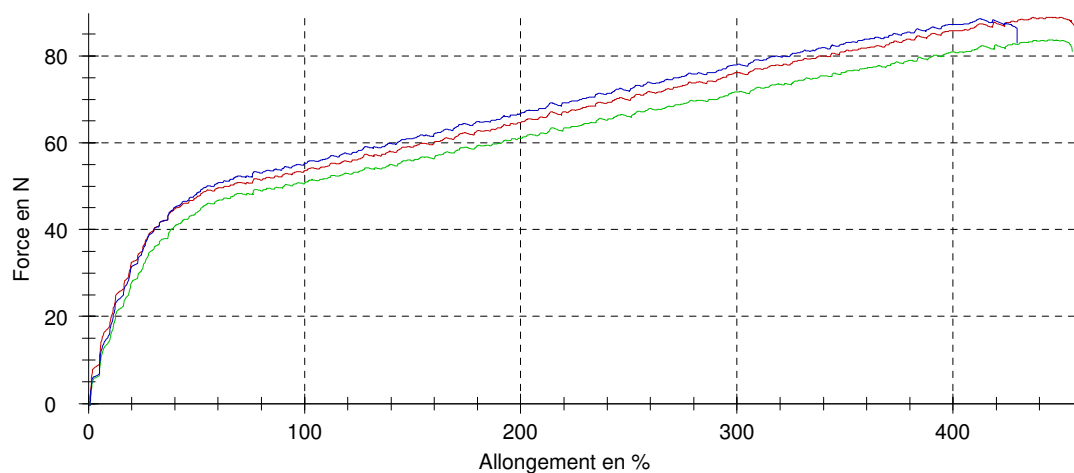
après vieillissement 80 %

Titre : après vieillissement 80 % Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC +STABILISANT Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	8,90	456,1	2,63	76,4
2	8,74	455,0	2,52	74,4
3	8,67	429,5	2,69	74,8

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
x	8,77	446,9	2,613	3,8
s	0,119	15,0	0,08622	0,000
v	1,36	3,37	3,30	0,00

mélange D après vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

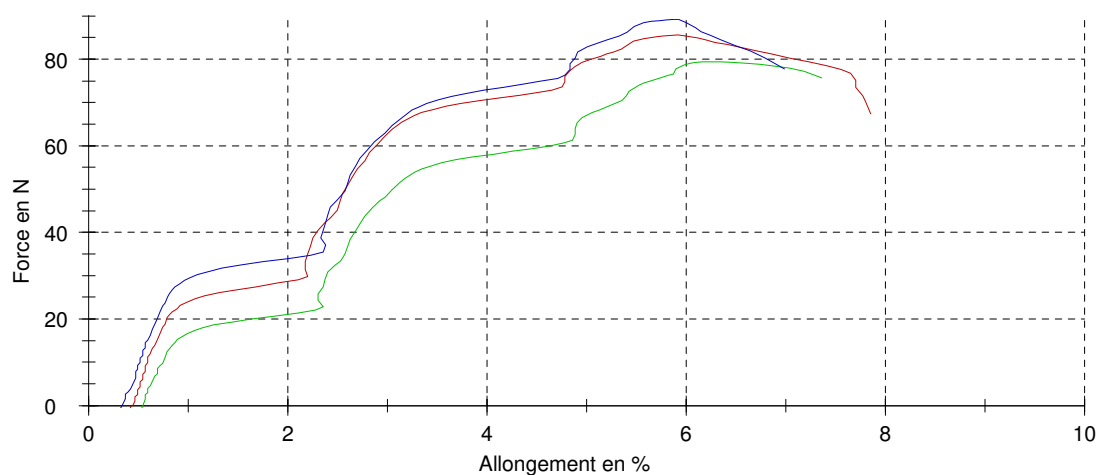
après vieillissement 50%

Titre : après vieillissement 50% Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC +STABILISANT Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	9,09	7,9	2,48	46,9
2	8,03	7,4	2,6	162
3	9,11	7,0	2,58	398

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
x	8,74	7,4	2,553	3,8
s	0,614	0,4	0,06429	0,000
v	7,03	5,84	2,52	0,00

mélange E après vieillissement

Zwick / Roell

02.03.25

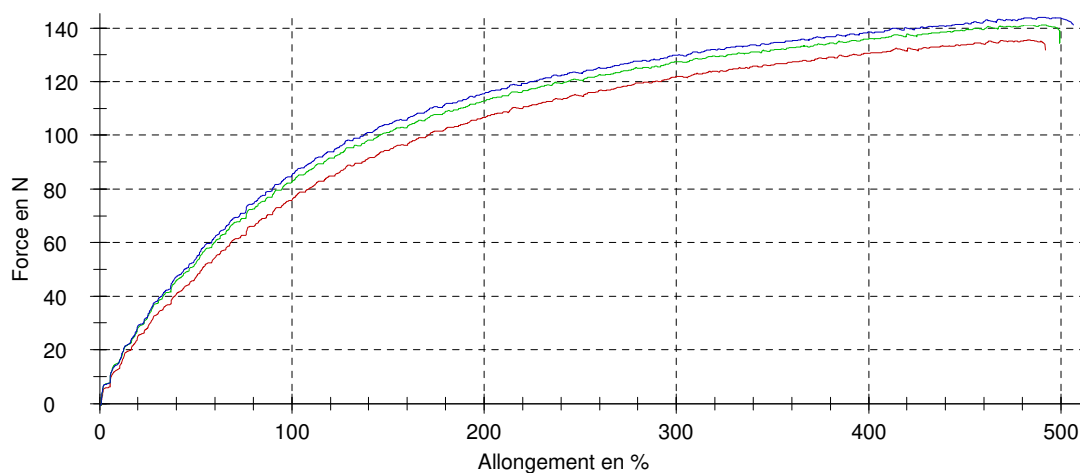
après vieillissement 00 %

Titre : après vieillissement 00 % Type d'éprouvette : Haltère
 Matériau : PVC + STAB UNV Opérateur : MANAR
 Echantillon :
 Vitesse du module de traction : 5 mm/min
 Vitesse d'essai : 100 mm/min

Résultats d'essai:

	σ_M	ϵ_B	h	E_t
Nr	MPa	%	mm	MPa
1	13,4	491,9	2,67	65,6
2	13,8	499,5	2,7	67,8
3	14,2	506,5	2,67	58,7

Graphique de séries:



Statistiques:

Série	σ_M	ϵ_B	h	b
n = 3	MPa	%	mm	mm
x	13,8	499,3	2,68	3,8
s	0,419	7,3	0,01732	0,000
v	3,04	1,47	0,65	0,00



Faculté des Sciences Exactes
Département des Sciences de la Matière
Filière de Chimie

كلية العلوم الدقيقة
قسم علوم المادة
شعبة الكيمياء

تصريح شرفي

حاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث
(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)



أنا الممضي أسفله

السيدة).....: بجميلة شمس المنار
الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء
تخصص: كيمياء المواد

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 21.1187.346. الصادرة بتاريخ: 2021.12.19
المسجل بكلية: علوم المحقة قسم: علوم المادة والمكلف
بانجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: A.mélioration du comportement thermomécanique
et chimique de polychlorure de vinyle par l'adjonction de
substances naturelles .

أصرح بشرفي أنني التزم بمراعات المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز
البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من
السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2021/6/18

إمضاء المعني بالمر